

Filmes finos de carbono são depositados em materiais para melhorar ou acrescentar propriedades, permitindo o uso em diferentes áreas. Neste trabalho, foram crescidos filmes finos em uma câmara de PECVD – “Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition” sob diferentes proporções de gases, enquanto se mantinham fixos parâmetros como a pressão total, tempo de deposição, temperatura e tensão aplicados. As análises dos espectros gerados por espectroscopia Raman mostraram intensidade, largura a meia altura e posição das bandas D e G, características de filmes de carbono, indicando graus específicos de desordem estrutural e topológica da superfície. Os dados de ângulo de contato possibilitaram observar sua dependência com a proporção de acetileno, resultando em filmes com características hidrofílicas. A partir dos dados de microscopia confocal, se obteve resultados de rugosidade, enquanto que a análise por microscopia eletrônica de varredura por efeito de campo indicou a formação de grânulos e aglomerados na superfície do filme.

Orientador: Júlio Miranda Pureza

Joinville, 2018

ANO  
2018

LIANA GRACIELA HEINIG | USO DE DIFERENTES PROPORÇÕES DE HIDROGÊNIO E  
ACETILENO NA PRODUÇÃO DE FILMES FINOS POR PECVD

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**USO DE DIFERENTES PROPORÇÕES  
DE HIDROGÊNIO E ACETILENO NA  
PRODUÇÃO DE FILMES FINOS POR  
PECVD**

LIANA GRACIELA HEINIG

JOINVILLE, 2018

LIANA GRACIELA HEINIG

**USO DE DIFERENTES PROPORÇÕES DE HIDROGÊNIO E ACETILENO PARA  
PRODUÇÃO DE FILMES FINOS POR PECVD**

Dissertação apresentada ao Programa  
de Pós-Graduação em Física, da  
Universidade do Estado de Santa  
Catarina, como requisito parcial para  
obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Júlio Miranda Pureza

JOINVILLE, 2018

Heinig, Liana Graciela  
Uso de diferentes proporções de hidrogênio e  
acetileno na produção de filmes finos por PECVD /  
Liana Graciela Heinig. - Joinville , 2018.  
68 p.

Orientador: Júlio Miranda Pureza  
Dissertação (Mestrado) - Universidade do Estado de  
Santa Catarina, Centro de Ciências Tecnológicas,  
Programa de Pós-Graduação em Física, Joinville, 2018.

1. Filmes finos. 2. Carbono. 3. PECVD. I.  
Pureza, Júlio Miranda. II. Universidade do Estado  
de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação. III.  
Título.

**Uso de Diferentes Proporções de Hidrogênio e Acetileno para Produção de  
Filmes Finos por PECVD**

por

**Liana Graciela Heinig**

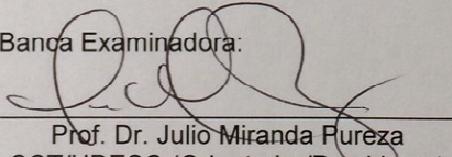
Esta dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de

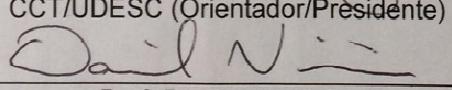
**MESTRA EM FÍSICA**

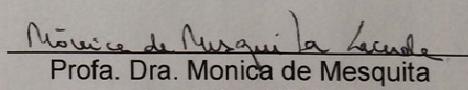
Área de concentração em “Física”  
e aprovada em sua forma final pelo

CURSO DE MESTRADO ACADÊMICO EM FÍSICA  
DO CENTRO DE CIÊNCIAS TECNOLÓGICAS DA  
UNIVERSIDADE DO ESTADO DE SANTA CATARINA.

Banca Examinadora:

  
Prof. Dr. Julio Miranda Pureza  
CCT/UDESC (Orientador/Presidente)

  
Prof. Dr. Daniel Vieira  
CCT/UDESC

  
Profa. Dra. Monica de Mesquita  
Lacerda - UFRJ

Joinville, SC, 08 de março de 2018.



*Aos meus amores Jaison e Heitor, e aos meus pais, Lenice e Edmar!*



## AGRADECIMENTOS

Ao meu companheiro Jaison, por todo o companheirismo nessa dupla jornada entre família e universidade, pelo incentivo, apoio e por acreditar em mim, mesmo quando eu não acreditava que conseguiria.

Ao meu filho Heitor e meus sobrinhos por me tornarem uma pessoa melhor, mais feliz e completa.

Aos meus pais, que oportunizaram toda a minha jornada acadêmica, e pelo suporte e apoio dado nesses anos de universidade, seja financeiro ou emocional. A minha irmã Lidia, que ouviu meus desabafos e apoiou nos momentos difíceis.

Ao meu orientador Júlio Miranda Pureza, por aceitar me orientar e guiar neste trabalho, pelas horas de dedicação mesmo estando longe, e por ter acreditado na minha capacidade.

Ao professor Ricardo Zanon, pela amizade, pelas conversas e por não ter medido esforços para que obtivéssemos êxito na execução do trabalho, colaborando com a superação dos obstáculos que passamos no laboratório.

À Renata Hack, pela amizade e companhia no laboratório, por dividir seu conhecimento comigo, além das dicas sobre a caracterização dos filmes.

Ao voluntário Felype Heusy, pela ajuda e vontade de aprender. Aos meus amigos de mestrado Alexandre, Eduardo, Nathan, Paulo, Kelli, Monik, Flavia, e especialmente ao Henrique pela generosidade de levar minhas amostras a Maringá. À Carolini e Pietra, pelas conversas descontraídas e pela amizade sincera que tornaram essa trajetória mais leve.

À professora Mônica Lacerda e Daniel Vieira pela presença e contribuições na banca examinadora.

Ao professor Antônio Medina pelas medidas de espectroscopia Raman.

À professora Marilena Folgueras pelas medidas obtidas no Microscópio Eletrônico.

Ao professor Julio Sagás, que mesmo sem ter uma ligação formal com este trabalho, esteve sempre disposto a trocar idéias e sanar dúvidas.

À UDESC e FAPESC pelo suporte financeiro.



"Descobri como é bom chegar quando se tem paciência. E para se chegar, onde quer que seja, aprendi que não é preciso dominar a força, mas a razão. É preciso, antes de mais nada, querer. "

Amyr Klink



## RESUMO

Filmes finos de carbono são depositados em materiais para melhorar ou acrescentar propriedades, permitindo o uso em diferentes áreas. Neste trabalho, foram crescidos filmes finos em uma câmara de PECVD – “Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition” sob diferentes proporções de gases, enquanto se mantinham fixos parâmetros como a pressão total, tempo de deposição, temperatura e tensão aplicados. As análises dos espectros gerados por espectroscopia Raman mostraram intensidade, largura a meia altura e posição das bandas D e G, características de filmes de carbono, indicando graus específicos de desordem estrutural e topológica da superfície. Os dados de ângulo de contato possibilitaram observar sua dependência com a proporção de acetileno, resultando em filmes com características hidrofílicas. A partir dos dados de microscopia confocal, se obteve resultados de rugosidade, enquanto que a análise por microscopia eletrônica de varredura por efeito de campo indicou a formação de grânulos e aglomerados na superfície do filme.

Palavras chave: Filmes Finos, Carbono, Acetileno, Hidrogênio, Raman, PECVD.



## ABSTRACT

Thin carbon films were deposited an materials surface to enhance or add properties, allowing use in different areas. In this work, thin films were grown in a PECVD – “Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition” chamber under different gas proportions, while fixed parameters such as total pressure, deposition time, temperature and applied voltage materials were maintained. The analyzes of the spectra generated by Raman spectroscopy showed intensity, and position of D and G bands, characteristics of carbon materials, indicating specific degrees of structural and topological disorder. The contact angle data allowed to observe watting dependence with the proportion of acetylene, resulting in films with hydrophilic characteristics. From the confocal microscopy data, roughness results were obtained, whereas the scanning electron microscopy analysis indicated the formation of granules and agglomerates on the surface of the film.

Key-words: Thin films, Carbon, Acetylene, Hydrogen, Raman, PECVD.



## Lista de Figuras

FIGURA 2.1: REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DAS FORMAS DE HIBRIDIZAÇÃO DO CARBONO.....	15
FIGURA 2.2: DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DA REDE DE LIGAÇÃO DE A-C: H .....	16
FIGURA 2.3: REPRESENTAÇÃO DA ESTRUTURA DO GRAFITE. ....	17
FIGURA 2.4: REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DAS LIGAÇÕES DE A-C: H E TA-C. ....	18
FIGURA 2.5: ILUSTRAÇÃO DO PLASMA COM ÁTOMOS NEUTROS, ELÉTRONS E ÍONS. ....	19
FIGURA 2.6: REPRESENTAÇÃO DAS BANDAS D E G PARA ESPECTROS RAMAN TÍPICO DE UM MATERIAL TIPO DIAMANTE. ....	23
FIGURA 2.7 FUNCIONAMENTO DO MICROSCÓPIO CONFOCAL. ....	25
FIGURA 2.8: ILUSTRAÇÃO DE ÂNGULOS DE CONTATO FORMADOS POR GOTAS LÍQUIDAS EM UMA SUPERFÍCIE LISA...25	
FIGURA 2.9: A TENSÃO SUPERFICIAL É CAUSADA PELO DESEQUILÍBRIO DAS FORÇAS DE MOLÉCULAS LÍQUIDAS NA SUPERFÍCIE. ....	26
FIGURA 3.1: VISTA CÂMARA DE PECVD DO LABORATÓRIO DE FILMES FINOS.....	28
FIGURA 3.2: VISTA ESQUEMÁTICA DO SISTEMA DE PECVD UTILIZADO NO TRABALHO.....	29
FIGURA 3.3: CONDIÇÃO DO SUBSTRATO (A) BRUTO (B) LIXADO E POLIDO E (C) COM FILME. ....	30
FIGURA 3.4: DEPOSIÇÃO VIA PECVD UTILIZANDO ARGÔNIO, HIDROGÊNIO E ACETILENO.....	31
FIGURA 3.5: CONDIÇÃO DOS SUBSTRATOS FIXOS NO PORTA AMOSTRAS APÓS A DEPOSIÇÃO. ....	32
FIGURA 3.6: SUBSTRATOS APÓS A DEPOSIÇÃO, DOS FILMES 01 A 05.....	32
FIGURA 3.7: COMPARAÇÃO ENTRE IMAGENS COM DIFERENTES APROXIMAÇÕES (A DA ESQUERDA COM 5.000X E DA DIREITA COM 50.000X) DA AMOSTRA 03 DEPOSITADA COM 40% AR, 30% H <sub>2</sub> E 30% C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> .....	33
FIGURA 3.8: CURVA CARACTERÍSTICA GERADA PELA ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	34
FIGURA 3.9: AMOSTRA 04, COM UMA PROPORÇÃO DE 40% AR, 40% C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> E 20% DE H <sub>2</sub> .....	34
FIGURA 3.10: GOTAS DO LÍQUIDO SOBRE A SUPERFÍCIE DO FILME.....	35
FIGURA 3.11: (A) MICROSCÓPIA CONFOCAL E (B) IMAGEM DA RUGOSIDADE DA AMOSTRA 03 (40% AR, 30% H <sub>2</sub> E 30% C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> ).....	35
FIGURA 4.1: AJUSTE DA AMOSTRA 03, COM PROPORÇÃO DE 40% AR, 10% C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> E 50% DE H <sub>2</sub> , E AJUSTE DA AMOSTRA 05, COM UMA PROPORÇÃO DE 40% AR, 40% C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> E 20% DE H <sub>2</sub> .....	38
FIGURA 4.2: RAZÃO I <sub>D</sub> /I <sub>G</sub> EM FUNÇÃO DA PROPORÇÃO DE ACETILENO.....	40
FIGURA 4.3: ALTURA FWHM DA BANDA D VERSUS PROPORÇÃO DE ACETILENO.....	41
FIGURA 4.4: ALTURA FWHM DA BANDA G VERSUS PROPORÇÃO DE ACETILENO.....	42
FIGURA 4.5: DESLOCAMENTO DA POSIÇÃO DA BANDA D VERSUS PROPORÇÃO DE ACETILENO.....	43
FIGURA 4.6: DESLOCAMENTO DA POSIÇÃO DA BANDA G VERSUS PROPORÇÃO DE ACETILENO.....	44
FIGURA 4.7: MICROGRAFIA DE FEG PARA A AMOSTRA 01, MOSTRANDO A FORMAÇÃO DE PEQUENOS GRÂNULOS NA SUPERFÍCIE.....	45
FIGURA 4.8: MICROGRAFIA DE FEG DA AMOSTRA 02, MOSTRANDO A FORMAÇÃO DOS GRÂNULOS NA SUPERFÍCIE DO FILME.....	45
FIGURA 4.9: MICROGRAFIA DE FEG DA AMOSTRA 03, DEPOSITADA COM 40% AR, 30% H <sub>2</sub> E 30% C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> .....	46
FIGURA 4.10: MICROGRAFIA DE FEG DA AMOSTRA 04, DEPOSITADA COM 40% AR, 20% H <sub>2</sub> E 40% C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> .....	46
FIGURA 4.11: MICROGRAFIA DE FEG DA AMOSTRA 05, COM DEPOSITADA COM 40% AR, 10% H <sub>2</sub> E 50% C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> .....	47
FIGURA 4.12: POSIÇÃO TOPOGRAFIA DA AMOSTRA 03, DEPOSITADA COM 40% AR, 30% H <sub>2</sub> E 30% C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> .....	48
FIGURA 4.13: RUGOSIDADE SA DA SUPERFÍCIE DOS FILMES EM FUNÇÃO DA PROPORÇÃO DE ACETILENO.....	48
FIGURA 4.14: ÂNGULO DE CONTATO VS PROPORÇÃO DE ACETILENO.....	49



## **Lista de Tabelas**

TABELA 2.1: RELAÇÃO ENTRE O ÂNGULO DE CONTATO E ESTADO DE MOLHABILIDADE DOS FILMES FINOS.....	26
TABELA 4.1: PARÂMETROS DE DEPOSIÇÃO UTILIZADOS NO CRESCIMENTO DOS FILMES FINOS DAS AMOSTRAS 01 A 05.....	37
TABELA 4.2: RESULTADOS OBETIDOS PARA O DESLOCAMENTO DE BANDAS D E G DAS AMOSTRAS 01 A 05.....	38



## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>13</b>
<b>2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA .....</b>	<b>15</b>
2.1 O CARBONO .....	15
2.2 VARIEDADES ALOTRÓPICAS DO CARBONO .....	16
2.3 SISTEMA DE DEPOSIÇÃO “PLASMA ENHANCED CHEMICAL VAPOR DEPOSITION” - PECVD .....	19
2.4 SUBSTRATOS .....	20
2.5 GASES .....	21
2.6 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES .....	22
2.6.1 Espectroscopia Raman .....	22
2.6.2 Microscopia Eletrônica de Varredura por Efeito de Campo - FEG .....	23
2.6.3 Microscopia Confocal .....	24
2.6.4 Ângulo de contato .....	25
<b>3 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS.....</b>	<b>27</b>
3.1 OBJETIVO DO TRABALHO .....	27
3.2 APARATO EXPERIMENTAL .....	27
3.3 PREPARAÇÃO DOS SUBSTRATOS .....	29
3.5 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO .....	32
3.5.1 Microscopia Eletrônica de Varredura por Efeito de Campo - FEG .....	33
3.5.2 Espectroscopia Raman .....	33
3.5.3 Goniômetro.....	34
3.5.6 Microscopia Confocal .....	35
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>37</b>
4.1 ESPECTROSCOPIA RAMAN .....	37
4.1.1 Razão $I_D/I_G$ .....	39
4.1.2 Largura da Banda a Meia Altura – FWHM .....	40
4.1.2 Deslocamento das bandas D e G .....	42
4.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DE EFEITO DE CAMPO (FEG) .....	44
4.3 MICROSCOPIA CONFOCAL.....	47
4.4 GONIÔMETRO .....	49
<b>5 CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS FUTURAS.....</b>	<b>51</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>53</b>



## 1 INTRODUÇÃO

Materiais a base de carbono, especialmente o diamante, nanotubos e mais recentemente o grafeno, têm despertado grande interesse da comunidade científica devido as suas propriedades únicas e seu controle de síntese através da deposição química ou física. Dentre os diversos processos de síntese de filmes de carbono, a deposição através de precursores na fase gasosa ativados por descarga luminescente, (PECVD – “Plasma Chemical Enhanced Vapor Deposition”) destaca-se devido a algumas de suas características. O processo é relativamente barato e de fácil execução. Proporcionam materiais uniformes, homogêneos, livres de defeitos e com propriedades fortemente dependentes dos parâmetros de deposição.

Filmes de carbono amorfo hidrogenado a-C:H possuem vasta aplicabilidade na indústria. As propriedades podem ser controladas, obtendo materiais diferentes, desde polímeros macios de carbono até materiais duros semelhantes ao diamante, dependendo das condições e métodos de deposição, tais como reator do plasma, composição de gás, taxas de fluxo e energia iônica (HONG, 2006).

Inicialmente, o objetivo do trabalho era avaliar os parâmetros e desenvolver um método de deposição de camadas de grafeno. Porém, em todas as deposições realizadas, foram obtidos filmes de carbono amorfo, adiando o trabalho com grafeno e direcionando esta pesquisa para o estudo de outro material, não menos interessante para a ciência e aplicação prática. Portanto, o trabalho tomou um novo rumo, a fim de estudar as mudanças ocorridas na estrutura e formação dos filmes produzidos com diferentes proporções de hidrogênio e acetileno.

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 grafite ou diamante. O DLC contém uma mistura de carbono hibridizado  $sp^1$ ,  $sp^2$ ,  $sp^3$  em uma rede desordenada. Essas formas desordenadas de material de carbono são chamadas de “diamante” devido a sua extrema dureza e gap óptico significativo, que são características do diamante (VISHWANATHAN, 1998).

Os filmes de DLC podem ser preparados a baixas temperaturas por diferentes técnicas, utilizando uma variedade de precursores e pode ser modificado pela incorporação de diferentes elementos, como silício, cobre entre outros metais. A diversidade de métodos utilizados para a deposição de filmes de carbono tipo diamante fornece a flexibilidade para adaptar suas propriedades de acordo com necessidades específicas e aplicações potenciais (GRILL, 1999).

Este trabalho utiliza a técnica de PECVD para produzir e estudar as mudanças ocorridas na estrutura e formação dos filmes de carbono amorfo hidrogenado produzidos com diferentes proporções de hidrogênio e acetileno. Os filmes foram crescidos no Laboratório de Filmes Finos do

Centro de Ciências Tecnológicas da Universidade do Estado de Santa Catarina – CCT/UDESC, em substrato aquecido de cobre, utilizando uma mistura de gases Argônio, Hidrogênio e Acetileno.

As etapas de deposição e os parâmetros escolhidos, além dos equipamentos utilizados para a caracterização dos filmes serão descritos no decorrer deste trabalho, que está dividido em cinco capítulos. O capítulo subseqüente a este apresenta uma revisão referente aos tópicos mais significativos e discutidos neste trabalho. O capítulo 3 se destina a descrever a metodologia usada no estudo, esclarecendo aspectos referentes à preparação do substrato, deposição dos filmes, divisão das etapas de trabalho e caracterizações utilizadas. No capítulo 4 são apresentados e discutidos os resultados obtidos, separados em seções referentes a cada equipamento utilizado no estudo das propriedades dos filmes produzidos. Por fim, as conclusões são descritas no capítulo 5.

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

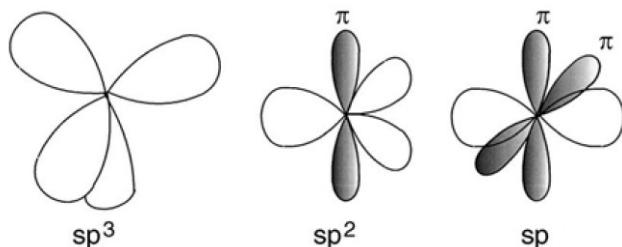
Neste capítulo apresenta-se uma revisão da bibliografia existente, sobre as propriedades do carbono e suas principais formas alotrópicas, os substratos e gases utilizados no processo de deposição, bem como a técnica de deposição e metodologia de caracterização utilizadas.

### 2.1 O CARBONO

O carbono é um dos elementos mais abundantes da Terra e Universo, depois do hidrogênio, hélio e oxigênio. É um elemento versátil compatível com diversos tipos de ligações como carboidratos. Levando em conta apenas as ligações alotrópicas entre átomos de carbono, diversas formas são possíveis, sendo o grafite, o diamante e carbono amorfos os mais conhecidos (DIVENTRA, 2004).

O carbono forma uma grande variedade de estruturas cristalinas e desordenadas, devido a existência das hibridizações  $sp^3$ ,  $sp^2$  e  $sp^1$ , como mostra a figura 2.1. Essas hibridizações são compostas por uma ligação *sigma* ( $\sigma$ ) e ligações *pi* ( $\pi$ ), sendo a quantidade de ligações  $\sigma$  indicada pelo sobreíndice na letra p.

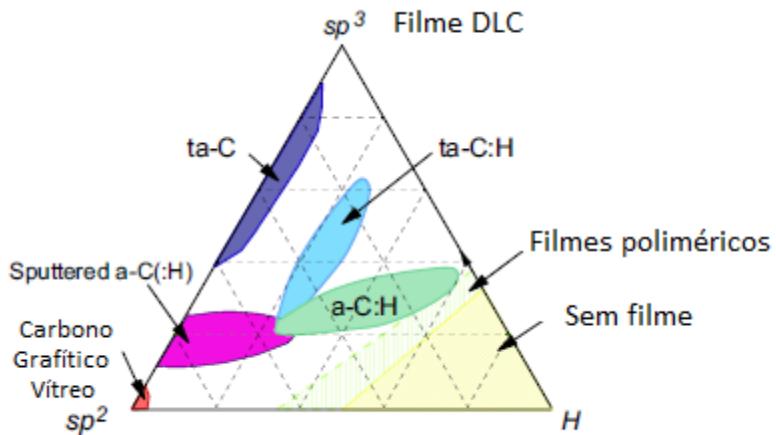
Figura 2.1: Representação esquemática das formas de hibridização do carbono.



Fonte: Robertson, 2002.

O diamante é formado por ligações do tipo  $sp^3$  e caracterizado pela alta dureza, rigidez e por ser um excelente isolante elétrico e condutor térmico. O grafite é composto por ligações  $sp^2$  que formam redes planas hexagonais, cuja ligação entre os planos é fraca (tipo  $\pi$ ). Por sua vez, o carbono amorfó é constituído pelas três formas de hibridização, formando uma estrutura desordenada (ROBERTSON, 2002).

Figura 2.2: Diagrama esquemático da rede de ligação de a-C: H.



Fonte: Adaptado de Robertson, 2002.

A figura 2.2 faz uma descrição dos diferentes tipos de carbono amorfos, dependendo da composição das diferentes hibridizações formadas a partir do carbono e do hidrogênio. O material resultante é sempre um filme fino, que pode ser dividido em quatro grupos:

- **Carbono amorfó polimérico – PLC:** esses filmes de a-C:H encontram-se próximo ao vértice do hidrogênio, com hibridização do tipo  $sp^3$  e alto teor de hidrogênio. Deste modo, o filme possui baixa dureza e alto grau de desordem estrutural.
- **Filmes de a-C:H com teor intermediário de hidrogênio:** classificam-se como filmes de DLC, com cerca de 20% a 40% de hidrogênio, apresentam um percentual menor de hibridização  $sp^3$ , dureza mais elevada e melhor estrutura.
- **Filmes de a-C:H com baixo teor de hidrogênio:** conhecidos como filmes de carbono hidrogenado tipo grafite (GLCH), tem alta concentração de hibridizações  $sp^2$  e um percentual inferior a 20% de hidrogênio. Dentre as propriedades do grafite destaca-se a baixa densidade, considerável resistência mecânica e baixo coeficiente de dilatação térmica.
- **Filmes de a-C:H tetraédrico - ta-C:H::** possuem cerca de 2% de hidrogênio e apresentam maior fração de hibridizações  $sp^3$ . Esse tipo de filme se aproxima das propriedades do diamante natural, pois possui baixo grau de desordem estrutural e alta dureza.

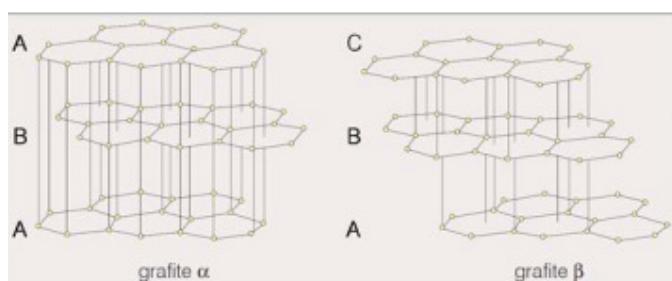
## 2.2 VARIEDADES ALOTRÓPICAS DO CARBONO

Dependendo da técnica utilizada na deposição, os filmes de carbono amorfos são utilizados como revestimentos protetores ou como materiais de baixa constante dielétrica para uso em dispositivos eletrônicos. Basicamente, podem-se dividir os filmes de carbono amorfos em dois

grandes grupos, que dependem fundamentalmente do domínio de ligações do tipo  $sp^2$  e  $sp^3$ , grafite e diamante respectivamente.

O grafite vem do grego “graphos”, que significa escrita. É formado por camadas planas de átomos de carbono, com hibridização  $sp^2$ . Na estrutura do grafite, os elétrons deslocalizados podem mover-se de um lado da camada plana para outra, mas não podem passar de uma camada para outra. Isso torna a rede cristalina do grafite anisotrópica, com boa resistividade elétrica e baixa densidade. A figura 2.3 mostra a estrutura do grafite.

Figura 2.3: Representação da estrutura do grafite.



Fonte: Química Viva na Escola, 1996.

A partir das propriedades lamelares do grafite, foi possível analisar unidades separadas de folhas individuais deste material, que hoje é denominada grafeno. O grafeno consiste em átomos de carbono unidos em uma estrutura plana - semelhante a uma estrutura de favo de mel. Um milímetro de grafite na verdade consiste em três milhões de camadas de grafeno empilhadas uma sobre a outra (GEIM, 2011).

O primeiro trabalho teórico que aborda a existência do grafeno em estruturas grafíticas foi feito por P. R. Wallace (WALLACE, 1947). Ele identificou e classificou o grafeno como um semicondutor de zero-gap e entendeu que o livre caminho médio em uma folha deveria ser extremamente grande, o que levaria o material a exibir propriedades eletrônicas extraordinárias. (BOAS, 2016).

Por muito tempo, o grafeno foi considerado apenas teórico, e, em 2004, ocorreu a efetiva obtenção de folhas isoladas de grafeno pela esfoliação micromecânica de grafite (NOVOSELOV ET AL, 2004). O grafeno é um material extremamente interessante, uma vez que é o mais fino e mais forte, possui boa condutividade elétrica e térmica, além de suas inúmeras aplicações, que vão desde melhorar baterias, dessalinizar água e isolar tumores (GEIM, 2011). Todavia, um dos desafios relacionados à síntese e aplicação do grafeno é o desenvolvimento de um método simples, de baixo custo e com poucas etapas de processo.

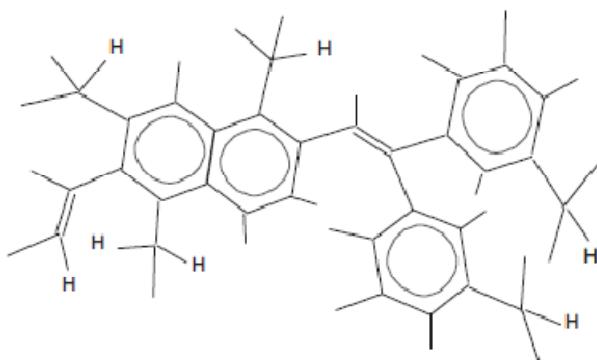
Já os filmes de carbono tipo diamante – DLC (“Diamond Like Carbon”) compõem uma variedade de filmes de carbono amorfos: com frações maiores de hidrogênio (a-C:H) e outras contendo frações menores (amorfo tetragonal ta-C). O diamante é a fase metaestável e com maior densidade de carbono sólido. Possui um conjunto único de propriedades, como um módulo de Young alto, alta dureza, alta condutividade térmica, boa biocompatibilidade e alta mobilidade de elétrons (ROBERTSON, 2002).

Os dois métodos básicos para a síntese de diamante são a deposição química a partir da fase vapor (do inglês “chemical vapor deposition”, sigla CVD) e o crescimento a alta-pressão/alta-temperatura (do inglês “high-pressure/high-temperature”, sigla HPHT). Ambos os métodos foram desenvolvidos quase ao mesmo tempo, na década de 50 (BARROS, 2005).

O método CVD baseia-se na deposição de um filme de diamante sobre diferentes tipos de substratos, inclusive o próprio diamante, sob condições termodinamicamente metaestáveis, a partir da ativação de uma fase gasosa introduzida em um reator (BARROS, 2005). Os reagentes gasosos utilizados neste trabalho são acetileno diluído em hidrogênio e argônio. No entanto, podem ser usadas outras substâncias orgânicas como fonte de carbono, como o metano.

Fisicamente, DLC é um sólido de rede amorfada, contendo uma fração alta de sítios de carbono em  $sp^3$ , mas também pode conter sítios  $sp^2$  e, muitas vezes, hidrogênio, como mostra a figura 4. Sua composição atômica geral pode ser representada pelo diagrama da fase ternária, como mostra a Figura 2.4, que representa as ligações formadas. Os sítios  $sp^2$  estão sempre presentes em algum tipo de DLC, portanto, os filmes nunca são verdadeiramente “diamante amorfos”. (ROBERTSON, 2002)

Figura 2.4: Representação esquemática das ligações de a-C: H e ta-C.



Fonte: Robertson, 2014.

As propriedades físicas do diamante o tornam um material muito atrativo do ponto de vista de suas propriedades físico-mecânicas. Ele é extremamente duro, possui condutividade térmica alta para um material não metálico, é oticamente transparente para a luz visível, e possui um elevado índice de refração. As propriedades mecânicas, elétricas e óticas dos filmes de diamante se

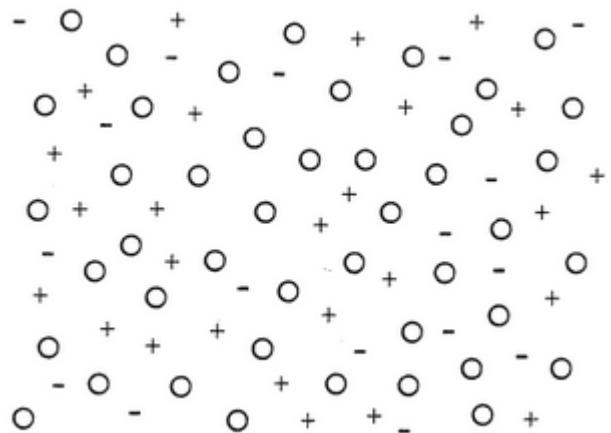
aproximam das do diamante bruto. Essas propriedades desejáveis foram e continuarão a ser exploradas de modo a criar produtos novos e melhores.

### 2.3 SISTEMA DE DEPOSIÇÃO “PLASMA ENHANCED CHEMICAL VAPOR DEPOSITION” - PECVD

A deposição química na fase vapor por rádio frequência RF – PECVD é uma técnica bastante utilizada para a produção de filmes finos (ROBERTSON, 2002). No reator onde o plasma é criado, em uma mistura de gases apropriada, um filme fino será crescido na superfície de um substrato. Um gás pode reagir termicamente, tanto na fase gasosa quanto na superfície, para o crescimento de filmes. Um processo semelhante ocorre com assistência por plasma, exceto que a mistura de gases presente na superfície possui muito mais espécies devido a decomposição do gás inicial pelo impacto de elétrons com alta energia, podendo atingir alta densidade de tais espécies (FRAGALLI, 1994).

Um plasma é caracterizado como um gás parcialmente ionizado, consistindo em números iguais de cargas positivas e cargas negativas, bem como moléculas neutras não ionizadas, como representado na figura 2.5 (CHAPMAN, 1980).

Figura 2.5: Ilustração do plasma com átomos neutros, elétrons e íons.



Fonte: Chapman, 1980.

O termo plasma agrupa uma série de fenômenos com características diversas. Um importante parâmetro no estudo de plasmas é o grau de ionização (razão entre a quantidade de partículas carregadas e de partículas neutras). Plasmas totalmente ionizados são classificados como “plasmas quentes”, como é o caso de estrelas e reatores de fusão nuclear. O restante é classificado como “plasmas frios”, correspondente aos plasmas utilizados em processos de materiais, tratamento de gases e as descargas atmosféricas como os relâmpagos (SAGÁS, 2010).

A técnica de PECVD está baseada na deposição do filme usando plasma frio. Estes são ainda classificados entre plasmas térmicos, em equilíbrio termodinâmico, e não térmicos, fora do equilíbrio termodinâmico. Plasmas em equilíbrio termodinâmico são aqueles em que a temperatura de todas as espécies (elétrons, íons e neutrons) são aproximadamente iguais.

Plasmas térmicos são caracterizados por uma alta condutividade elétrica e elevada temperatura do gás. Plasmas não-térmicos são aqueles em que a temperatura eletrônica é muito maior que a temperatura de íons e, portanto, do gás. Importante ressaltar que a definição de plasma em equilíbrio termodinâmico, geralmente se refere a um equilíbrio local, ou seja, as espécies possuem a mesma temperatura em um determinado ponto, mas esta temperatura varia no espaço e, em alguns, casos a própria condição de igualdade entre as temperaturas (SAGÁS, 2010).

## 2.4 SUBSTRATOS

A escolha do substrato adequado é de suma importância, já que dependendo do material do substrato, as reações químicas que acontecem durante o processo de deposição, são diferentes. Para este trabalho, foram utilizados discos de cobre.

O cobre é um metal de transição, com boa condutibilidade térmica e elétrica. São comumente empregados como catalisadores, ou seja, capazes de aumentar a velocidade de uma reação química. Como o objetivo inicial do trabalho era obter grafeno, optou-se por utilizar o cobre como metal de transição.

Geralmente, a formação de grafeno nos metais de transição através da técnica de CVD segue um mecanismo de dois passos: diluição ou incorporação do metal, seguida da formação de grafeno através do resfriamento rápido do sistema. O uso do cobre mostra-se promissor pela probabilidade de crescimento de monocamadas de grafeno, tendo em vista que os parâmetros do processo, como tempo de deposição de concentração de precursores, são fundamentais para a formação das camadas. O níquel, outro metal de transição muito usado, possui limitações relacionadas a pequenos tamanhos de grão e grande acúmulo de carbono nos contornos de grão (SEAH, 2014).

Para formação de carbono grafite/grafeno o metal catalisador deve ter uma configuração eletrônica estável, além de baixa afinidade para o carbono. Essas características tornam o cobre o catalisador ideal para crescer filmes de grafeno quando comparado a outros metais de transição como níquel (Ni), cobalto (Co) e ferro (Fe) (MATTEVI, 2011).

Dentre os parâmetros de deposição, uma das primeiras etapas consiste no pré-tratamento do cobre. Como o cobre é coberto por um óxido nativo CuO e Cu<sub>2</sub>O que reduz sua atividade catalítica, inicialmente deve-se fazer o recozimento do substrato em atmosfera de hidrogênio. Esse processo

anterior a fase de deposição minimiza defeitos estruturais, proporcionando uma deposição mais homogênea.

## 2.5 GASES

A composição do gás e sua proporção na atmosfera de deposição afetam significativamente o plasma, bem como as propriedades e processos de síntese, modificando a morfologia e estrutura dos filmes depositados (BO, 2013). Para este trabalho, foi utilizado uma mistura de argônio (Ar), hidrogênio (H<sub>2</sub>) e acetileno (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>).

O argônio (Ar) é introduzido em muitos processos PECVD, devido à excitação e ionização relativamente alta. Logo, a interação entre os elétrons e átomos de argônio é dominada principalmente por colisões elásticas e perda de energia elétrica através das colisões inelásticas (principalmente excitação vibracional).

Este é o principal meio de transferência de energia em um ambiente de gás molecular que pode ser significativamente reduzido. Esse efeito faria os elétrons reterem energia, levando a um aumento de temperatura. Conseqüentemente, a adição de argônio à fonte de carbono produz um plasma capaz de fornecer elétrons de energia elevada e o nível necessário de taxa de ionização, dando mais a estabilidade do plasma (BO, 2013). Além disso, devido à alta estabilidade do argônio e taxa de reação, há o benefício de pureza dos materiais depositados. Outra vantagem é a abundância do argônio, é mais barato do que outros gases nobres.

Já o hidrogênio, realiza dois papéis na síntese dos filmes:

- i) Age como cocatalisador na formação de espécies carbônicas termodinamicamente favoráveis à ligação com a superfície de cobre (C<sub>y</sub>H<sub>x</sub>)<sub>s</sub>;
- ii) Controla a dimensão e formato dos grãos do filme ao retirar ligações carbono-carbono fracas que se formam.

Estes processos são simultâneos e ocorrem durante a síntese de estruturas. Altos valores de hidrogênio prejudicam a formação efetiva de espécies, devido ao aumento da remoção de espécies carbônicas da superfície do substrato. Além disso, o hidrogênio neutraliza os efeitos prejudiciais do oxigênio e outros contaminantes oxidantes que possam estar presentes no substrato de cobre. (VLASSIOUK, 2011).

Convencionalmente, são utilizados hidrocarbonetos gasosos como precursores de carbono. Os gases são excitados, de modo a produzir radicais reativos que se arranjam em superfícies catalisadoras, formando espécies carbônicas.

Os reagentes gasosos comumente utilizados são metano altamente diluído em hidrogênio (BOYD, 2012; TERASAWA, 2012). No entanto, podem ser empregadas outras substâncias

orgânicas como fonte de carbono. Pequenas frações de oxigênio, ou ainda compostos halogenados, também podem ser usados com o objetivo de aumentar a taxa de crescimento e/ou aumentar a qualidade final dos filmes crescidos (BARROS, 2005).

Hidrocarbonetos ( $C_2H_2$  ou  $CH_4$ ) e fluoretos de carbono como ( $CF_4$ ,  $CHF_3$  ou  $C_2F_6$ ) são populares fontes de carbono para a maioria dos sistemas PECVD. (BO, 2013; VISHWANATHAN, 1998; CARVALHO, 2015). Neste trabalho será utilizado acetileno ( $C_2H_2$ ), disponível no laboratório.

## 2.6 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES

Dentre as técnicas que podem ser utilizadas para caracterização dos filmes de carbono amorfo, neste trabalho empregamos as técnicas a seguir, onde cada uma contempla um tipo específico de análise:

- Espectroscopia Raman: investiga a microestrutura dos filmes, identificando as ligações  $sp^2$  em seu interior;
- Goniômetro: mede o ângulo de contato da superfície com o líquido, além da tensão superficial.
- Microscopia confocal: mostra a imagem da superfície em três dimensões, bem como lê a medida da rugosidade da amostra.
- Microscopia de varredura por efeito de campo: permite a visualização dos grânulos presentes na amostra no plano XY.

### 2.6.1 Espectroscopia Raman

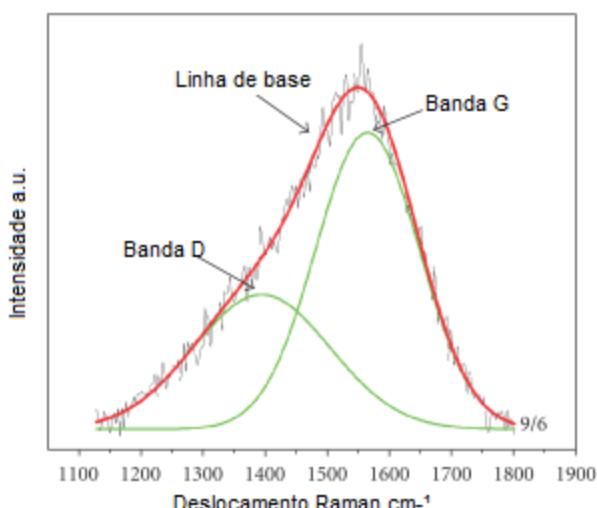
A espectroscopia Raman, descrita em 1928 pelo físico indiano Chandrasekhar Venkata Raman, é uma técnica muito utilizada para obter informações sobre a estrutura e grau de desordem os materiais. Por ser uma técnica relativamente simples de ser usada, não invasiva e realizada sem necessidade de preparações ou manipulações de qualquer natureza, capaz de fornecer informações qualitativas sobre o material estudado, vem sendo usada em várias áreas da ciência para caracterização de materiais.

O espalhamento Raman consiste no espalhamento inelástico da luz pela matéria, recebendo ou transferindo energia para as moléculas. Se uma onda eletromagnética atinge a superfície de um meio, uma parte da luz é refletida enquanto que o resto é transmitido para dentro do material. Da parcela da radiação transmitida através da superfície, uma fração desta é absorvida na forma de calor e outra é retransmitida na forma de luz espalhada. A luz emergente apresenta uma parcela

composta por freqüências diferentes daquela incidente. Este processo chama-se espalhamento Raman (RODRIGUES E GALZERANI, 2012).

O espalhamento Raman mede o deslocamento no comprimento de onda e a intensidade da radiação eletromagnética espalhada pelo material. Esses dados geram um espectro específico para cada tipo de material. Para a interpretação desse espectro, é necessário conhecer os modos normais de vibração da substância analisada, pois serão estes modos que são excitados pelo laser e formam o espectro. A partir do espectro gerado pelo espalhamento Raman para materiais carbonosos, é possível visualizar dois picos característicos para estruturas grafíticas desordenadas. Um pico próximo de  $1350\text{ cm}^{-1}$  chamado de pico D e outro próximo a  $1580\text{ cm}^{-1}$ , conhecido como pico G. A figura 2.6 mostra a representação esquemática dos picos D e G de um material tipo diamante.

Figura 2.6: Representação das bandas D e G para espectros Raman típico de um material tipo diamante.



Fonte: Adaptado de Srisang, 2012.

A partir dos espectros vibracionais Raman, diversas fases do carbono cristalino, bem como do amorfo, podem ser monitoradas. Estudos específicos mostram que essa técnica oferece recursos para uma caracterização detalhada de materiais (FARIA, 1996; ROBERTSON, 2002; RODRIGUES, 2012; SRISANG, 2012; BARROS, 2005; SCHWAN, 1996).

## 2.6.2 Microscopia Eletrônica de Varredura por Efeito de Campo - FEG

Dentre os vários tipos de microscopias existentes, têm-se a Microscopia Óptica – MO, a Microscopia Eletrônica de Transmissão – MET, a Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV, e a Microscopia de Varredura por Sonda que inclui a microscopia de tunelamento – STM, a microscopia de força atômica – AFM, entre outros (BARROS, 2005).

Na microscopia eletrônica, a radiação é de feixe de elétrons, sendo refratado por meio de lentes eletrônicas. O microscópio eletrônico produz aumentos úteis de 200.000 a 400.000X. A melhoria do poder de resolução do microscópio eletrônico está diretamente relacionada ao curto comprimento de onda apresentado pelos raios eletrônicos utilizados para ampliar o espécime e a uma maior abertura numérica obtida em função da diminuição da distância focal. Em termos básicos, o microscópio eletrônico é classificado em dois tipos: de transmissão e de varredura (Bozzola e Russell, 1999; Grimstone, 1980).

Na microscopia eletrônica de varredura de efeito de campo, utilizada neste trabalho, é utilizado um canhão de emissão de campo, do inglês “Field-emission sources”, conhecido por FEG. Este tipo de microscopia proporciona uma corrente entre 100 e 1000 vezes mais intensa para um diâmetro do feixe substancialmente menor (“spot size”). O filamento, neste caso, é constituído por um monocrystal de tungstênio em forma de fio, com uma de suas extremidades terminando em um cone com ponta de dimensões inferiores a 100 nm.

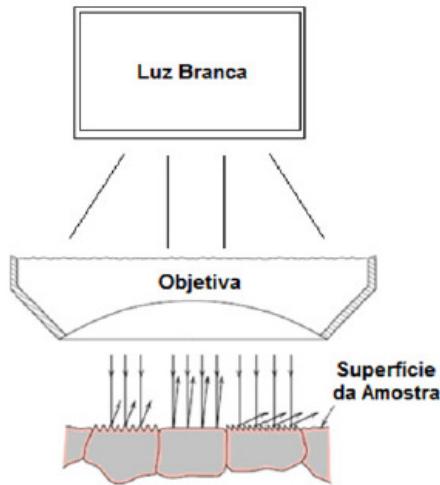
### **2.6.3 Microscopia Confocal**

A microscopia confocal foi desenvolvida por Marvin Minsky, em 1955, que construiu um microscópio para obter imagens de redes neurais. Porém, o equipamento de Minsky ficou esquecido por alguns anos, possivelmente pela falta de fontes de luz intensas necessárias para gerar as imagens.

A partir da microscopia confocal é possível obter imagens de alta resolução por meio de cortes ópticos, posteriormente agrupados para reconstruir tridimensionalmente a topografia de objetos complexos. Com este microscópio, é possível a eliminação de informações fora de foco da imagem, favorecendo a formação a obtenção de amostras mais espessas, como biofilmes bacterianos, estruturas fúngicas e tecidos dentários, dentre outros.

O microscópio confocal tem sua origem a partir do microscópio de campo amplo, que possui origem secular e neste sistema a iluminação é realizada acima do plano da amostra. Deste modo, a luz branca viaja ao longo do eixo óptico até ser focalizada na amostra pela objetiva, conforme apresentado pela Figura 2.7 (OLIVEIRA, 2012).

Figura 2.7 Funcionamento do microscópio confocal.



Fonte: Oliveira, 2012.

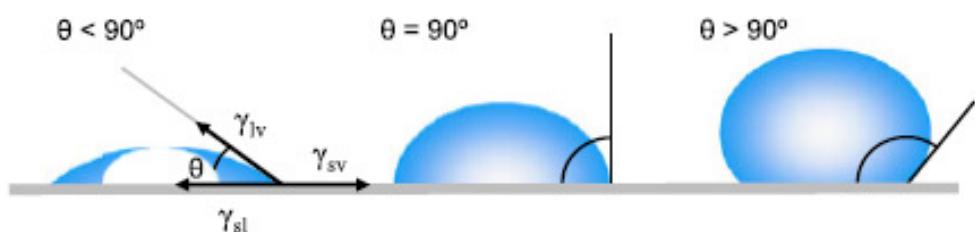
As caracterizações obtidas a partir da microscopia confocal, foram realizadas utilizando um equipamento Leica DCM 3D operando com uma objetiva de 40X, no microscópio disponível no Laboratório de Óptica da UDESC Joinville.

#### 2.6.4 Ângulo de contato

Quando se coloca uma gota de um líquido sobre uma superfície sólida, ela se acomoda e assume um formato de acordo com as interações características dos materiais da gota e da superfície. É possível medir o ângulo que faz a superfície da gota com a superfície sólida. Este ângulo influencia como a água fica sob a superfície, característica chamada de molhabilidade.

Em especial, o ângulo de contato entre a gota e a superfície permite caracterizar o estado de molhabilidade do material que compõe a superfície. Este ângulo é formado pela interseção da interface sólido-líquido e a interface líquido-vapor, geometricamente obtida com a aplicação de uma linha tangente ao ponto de contato ao longo da interface líquido-vapor no perfil da gota (YUAN E LEE, 2013), como mostra a figura 2.8.

Figura 2.8: Ilustração de ângulos de contato formados por gotas líquidas em uma superfície lisa.

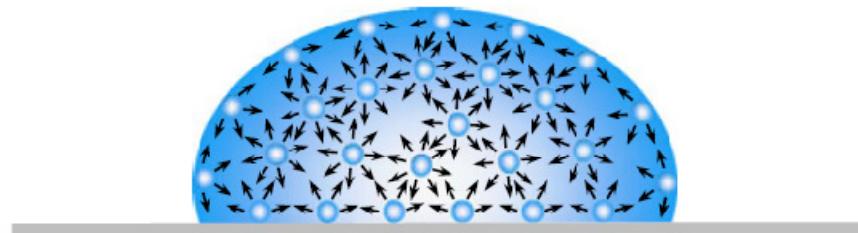


Fonte: Yuan E Lee, 2013.

A molhabilidade de um material se refere à capacidade de reter ou não moléculas de um líquido, associada aos valores da energia superficial, que determinam um maior espalhamento ou aderência da gota na superfície (MA E HILL, 2006).

Em um líquido puro, cada molécula no volume é puxada igualmente em cada direção por moléculas líquidas vizinhas, resultando em uma força líquida igual a zero. No entanto, as moléculas expostas na superfície não possuem moléculas vizinhas em todas as direções para fornecer uma força líquida equilibrada. Ao invés disso, essas moléculas são puxadas para dentro do fluido, criando uma pressão interna. Como resultado, o líquido contrai sua área de superfície para manter a menor energia livre na superfície (YUAN E LEE, 2013), como mostra a figura 2.9.

Figura 2.9: A tensão superficial é causada pelo desequilíbrio das forças de moléculas líquidas na superfície.



Fonte: Yuan e Lee, 2013.

Deste modo, um líquido é classificado basicamente como hidrofílico e hidrofóbico. A figura 2.8 mostra como o ângulo de contato é observado quando o líquido se espalha na superfície. Quando temos um ângulo inferior a 90°, significa que o fluido se espalhará por uma grande área, ou seja, tem caráter hidrofílico. Já para os ângulos superiores a 90° o fluido minimizará seu contato com a superfície, formando uma gota compacta, o que caracteriza uma superfície hidrofóbica. A tabela 2.1 mostra a relação entre o ângulo de contato e o estado de molhabilidade dos filmes.

Tabela 2.1: Relação entre o ângulo de contato e estado de molhabilidade dos filmes finos.

Ângulo de contato	Estado de Molhabilidade	Energia de Superfície
$\theta < 40^\circ$	Superhidrofílico	
$40^\circ < \theta < 90^\circ$	Hidrofílico	
$90^\circ < \theta < 120^\circ$	Hidrofóbico	
$\theta > 120^\circ$	Superhidrofóbico	

Fonte: Adaptado de COSTA, 2016.

As superfícies superhidrofílicas e hidrofílicas são caracterizadas pelas forças de interação entre as interfaces sólido-líquido, responsáveis pelo espalhamento do líquido sobre a superfície. As superfícies hidrofóbicas possuem uma força de interação entre as interfaces sólido-líquido menor do que nas interfaces líquido-gás e sólido-gás (GENNES, 1985).

### **3 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS**

Neste capítulo, é realizada uma descrição do aparato experimental e da metodologia empregada para a deposição, crescimento e caracterização dos filmes.

#### **3.1 OBJETIVO DO TRABALHO**

O objetivo primário deste trabalho era avaliar a influência dos parâmetros utilizados no processo de deposição de modo a desenvolver um método de um único passo para síntese de grafeno na câmara de deposição química na fase vapor - PECVD do Laboratório de Filmes Finos do CCT-UDESC. Deste modo, foram utilizados discos de cobre, substituindo os discos de aço que vinham sendo utilizados em trabalhos anteriores e instalado um novo sistema de gás para a injeção de hidrogênio na câmara, de forma que foi possível realizar diversos testes envolvendo tempo, variando de 5 a 15 minutos, temperatura de deposição e concentração dos gases, que variavam a proporção.

Trabalhos anteriores do grupo de pesquisa (Particheli, 2015; Costa, 2016; Zancan, 2017), usando o mesmo aparato experimental mostraram que filmes depositados em temperaturas próximas a 190°C e baixas pressões de 0,1 Torr, têm aspecto mais cristalino e transparente, indicando tais condições como um ponto de partida conveniente para a produção de filmes de grafeno, já que uma de suas características é a transparência.

De acordo com Boyd ET AL, 2012, o crescimento de grafeno de um único passo, não era sensível à temperatura e pode ocorrer ao longo de uma gama de temperaturas. Sendo assim, esses parâmetros foram mantidos.

#### **3.2 APARATO EXPERIMENTAL**

O equipamento utilizado para deposição dos filmes pela técnica de PECVD é resultado do trabalho de Fragalli, 1994. Essa técnica permite crescer filmes de carbono amorfo hidrogenado a partir da ionização de gases precursores no reator, por meio da descarga elétrica entre dois eletrodos posicionados paralelamente na horizontal. A descarga elétrica origina o plasma que dissocia e ioniza as espécies moleculares, de modo que íons de carbono e de hidrogênio são formados no processo aderindo ao substrato e formando os filmes de a-C:H.

A figura 3.1 mostra a câmara utilizada para deposição dos filmes de carbono. O sistema é composto por uma câmara de aço inox, com os respectivos eletrodos na configuração planar. A bomba mecânica Edwards 30 two stages acoplada ao reator encontra-se na parte inferior do sistema,

onde a pressão do sistema é medida por um sensor a termopar (Variac tcc Vacuum Gauge – 0531). O sensor está acoplado a um medidor Thermo couple Vacuum Gauge NRC 802 – A. A potência do sistema é medida por um wattímetro (BIRD Model 43) ligado entre o gerador de RF e o casador de impedância.

Figura 3.1: Vista Câmara de PECVD do laboratório de Filmes finos.

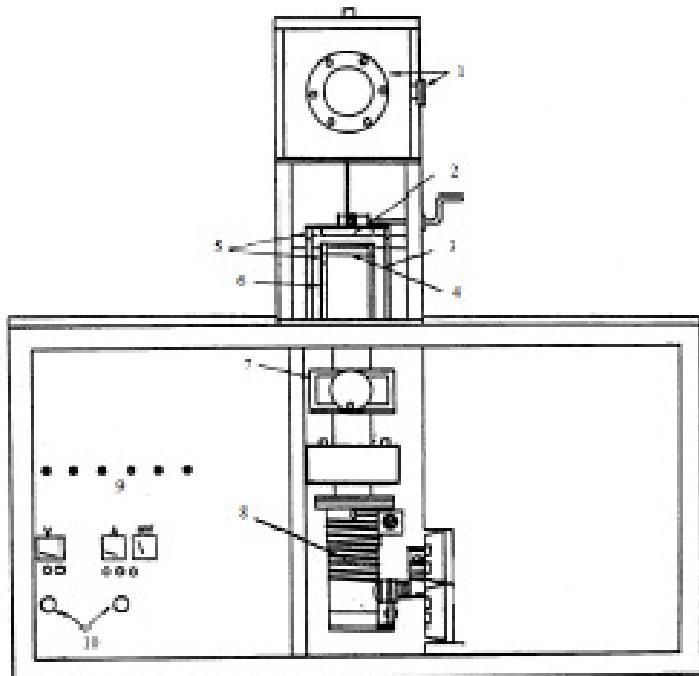


Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

Os componentes do sistema de deposição estão numerados de acordo com a figura 3.2, sendo:

1. Janelas de vidro do reator;
2. Aquecedor e porta substrato;
3. Suporte do porta-substrato;
4. Grades;
5. Suportes de cerâmica;
6. Suporte de grades;
7. Registro de gaveta;
8. Bomba difusora Airco Termescal;
9. Válvulas de liberação de gases;
10. Variac para o aquecedor do porta-substrato.

Figura 3.2: Vista esquemática do sistema de PECVD utilizado no trabalho.



Fonte: Costa, 2016.

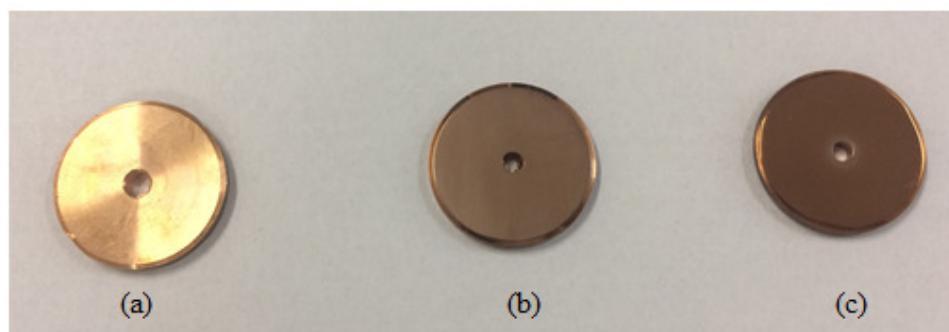
### 3.3 PREPARAÇÃO DOS SUBSTRATOS

A deposição de filmes finos foi realizada em discos de cobre, com 2,5 cm de diâmetro, que foram lixados com uma lixadeira metalográfica Aropol VV300-PU com diferentes granulações, de 100, 240, 400, 600 e 1200. Depois de lixados, os substratos eram lavados com água e álcool isopropílico, e secados com um secador elétrico. Em seguida, os substratos eram polidos com um pano adequado na politriz Aropol VV300-PU, usando uma preparação metalográfica de alumina de 1  $\mu$ .

Para retirar quaisquer resíduos orgânicos presentes na superfície do substrato, os mesmos eram limpos em ultrassom numa solução de álcool isopropílico, durante 8 minutos. Imediatamente após a limpeza em ultrassom, os substratos eram secados com auxílio de um secador elétrico, a fim de remover quaisquer vestígios, já que o substrato de cobre oxida rapidamente. Ao finalizar esta preparação, os substratos eram armazenados em um pote bem vedado, que possui um compartimento específico para sílica, minimizando os efeitos da umidade do ambiente.

A condição dos substratos antes e depois da deposição encontra-se na figura 3.3.

Figura 3.3: Condição do substrato (a) bruto (b) lixado e polido e (c) com filme.



Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

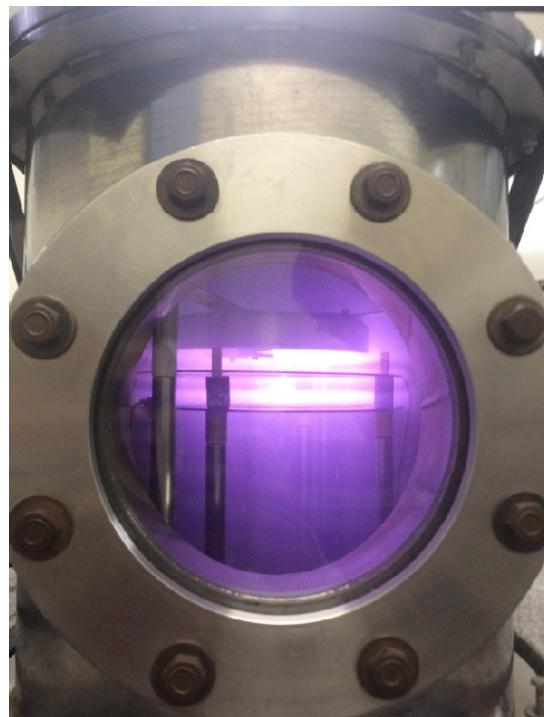
### 3.4 PROCESSO DE DEPOSIÇÃO

As amostras eram fixadas no porta-substrato, localizado na parte superior das placas. Em seguida, a câmara era selada, o sistema era evacuado pela bomba mecânica, chegando a uma pressão de  $2,4 \times 10^{-2}$  torr (3,20 Pa), e então a bomba difusora era ligada reduzindo a pressão para  $1,6 \times 10^{-5}$  torr ( $2,1 \times 10^{-3}$  Pa).

Simultaneamente, o sistema de aquecimento era ligado usando uma resistência em formato espiral no interior do porta-substrato. No interior do porta-substrato há uma resistência em formato espiral, especialmente projetada para vácuo. A fonte de alimentação gera corrente elétrica de 1,6 A, tal que o porta amostra atinja 200°C. Com um variac comum, ligado à rede elétrica, variou-se a tensão elétrica entre os terminais da resistência, controlando a corrente. Um termopar Chromel-Alumel acoplado e calibrado permitiu a leitura da temperatura do porta-substrato.

Após esses procedimentos para evacuação e aquecimento, é necessário aguardar cerca de 4 horas para que o sistema estabilize pressão e temperatura. Em seguida, inicia-se o processo de deposição. Os gases são liberados e uma diferença de potencial é aplicada entre os eletrodos, de modo que o plasma é gerado com e mantido com uma tensão de 600 V. Inicialmente, é feita uma limpeza com Argônio e Hidrogênio, com duração de 10 minutos e depois o fluxo de acetileno é aberto até atingir a pressão total desejada e a deposição ocorre por 5 minutos. A figura 3.4 mostra o aspecto do plasma em uma deposição com o precursor carbônico acetileno.

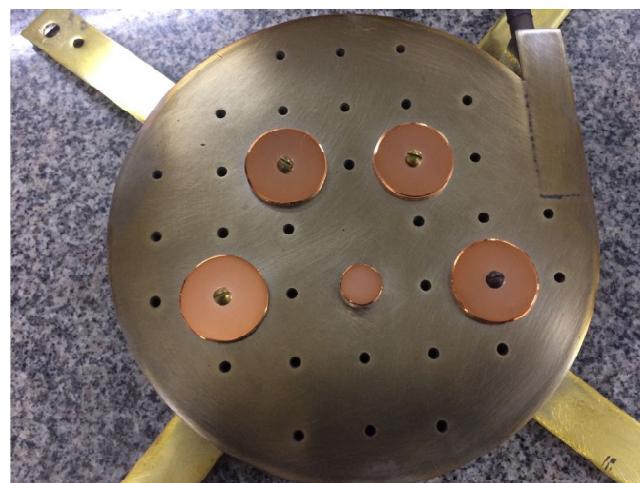
Figura 3.4: Deposição via PECVD utilizando argônio, hidrogênio e acetileno.



Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

Posteriormente ao término da deposição, o fluxo de argônio e hidrogênio era mantido aberto (sem plasma) por aproximadamente 10 minutos. O resfriamento do sistema ocorre lentamente e a bomba mecânica é desligada, no mínimo, 1 hora após o término da deposição. O sistema demora mais de 4 horas para resfriar por completo e, por esse motivo, a câmara era aberta no dia seguinte à deposição. As amostras eram retiradas e armazenadas até serem caracterizadas, e a câmara passa por um processo de limpeza para a próxima deposição. A imagem 3.5 mostra as amostras fixas no porta substrato após a finalização da deposição.

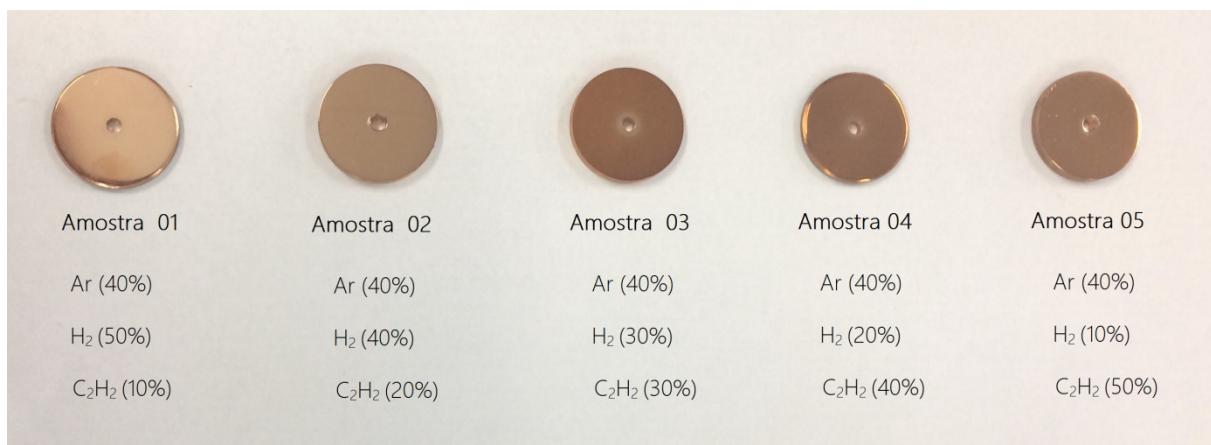
Figura 3.5: Condição dos substratos fixos no porta amostras após a deposição..



Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

Na figura 3.5 temos os quatro discos de cobre com diâmetro de 2,5 cm e um disco produzido com o mesmo material, porém com diâmetro menor para ser utilizado no microscópio de varredura (FEG). A figura 3.6 mostra a condição dos substratos recobertos com os filmes, e sua respectiva proporção dos gases de hidrogênio e acetileno.

Figura 3.6: Substratos após a deposição, dos filmes 01 a 05.



Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

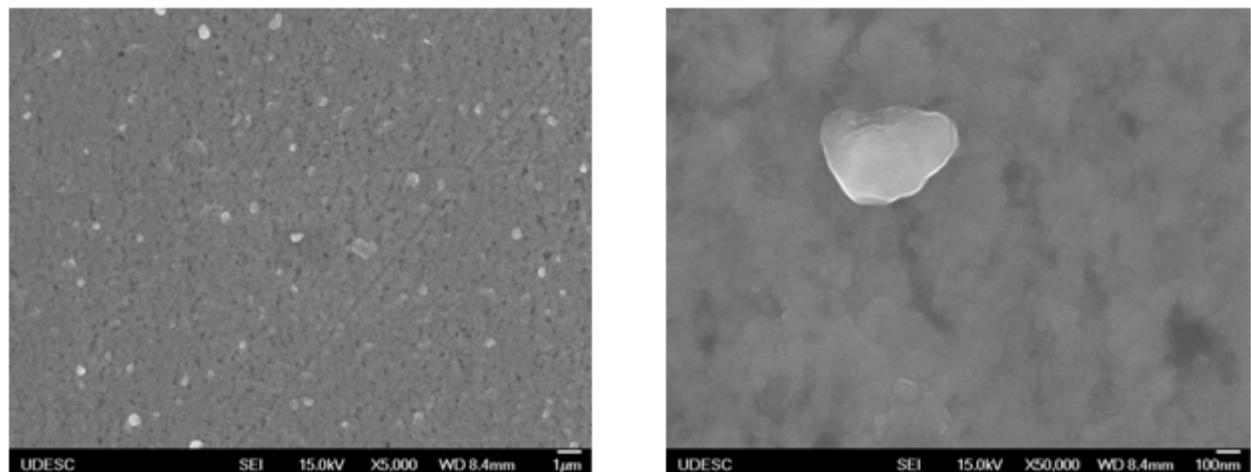
### 3.5 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

A caracterização dos filmes finos pode ser feita por diferentes técnicas, dependendo a finalidade e o objetivo do trabalho. As técnicas utilizadas envolvem a medida da molhabilidade em um tensiômetro óptico, a rugosidade na microscopia confocal, espectroscopia eletrônica de varredura de efeito de campo (FEG) e microscopia Raman com o laser de 532 nm.

### 3.5.1 Microscopia Eletrônica de Varredura por Efeito de Campo - FEG

A microscopia de varredura de efeito de campo - FEG (do inglês “*Field emission gun*”) foi realizada com o objetivo de mostrar como está disposta a formação de grânulos na superfície do filme, bem como verificar a morfologia dos filmes produzidos neste trabalho. O equipamento utilizado foi o JEOL, modelo JSM 6701 F, da Universidade do Estado de Santa Catarina. Foram realizadas varreduras com uma voltagem de 15KV, com ampliações de 250X, 15000X e 50000x. Para obter as imagens de micrografia, foram produzidos substratos de cobre de tamanho compatível com o microscópio. A figura 3.7 mostra a comparação entre imagens obtidas com diferentes aproximações feitas no FEG.

Figura 3.7: Comparação entre imagens com diferentes aproximações (a da esquerda com 5.000X e da direita com 50.000X) da amostra 03 depositada com 40% Ar, 30% H<sub>2</sub> e 30% C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>.



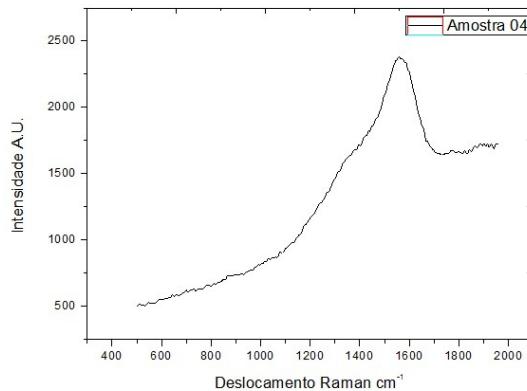
Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

### 3.5.2 Espectroscopia Raman

A caracterização por espectroscopia Raman foi realizada no Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá usando o Espectrômetro Raman Microscopy – SENTERRA, da fabricante Bruker, equipado com três lasers de excitação (532 nm, 633 nm e 785 nm), dos quais só foi utilizado o verde (532 nm). Através das medidas obtidas no equipamento, foi possível caracterizar os filmes e identificar a organização estrutural e topológica de aglomerado de hibridizações do tipo sp<sup>2</sup> dos átomos de carbono.

O espectro de uma amostra consiste de um conjunto de pontos distribuídos ao longo de um intervalo de frequência, como mostra a figura 3.8. Os dados colhidos geram uma curva com um pico característico no centro, por isso, é necessário tratar os dados para corrigir a linha de base e selecionar a curva com o melhor ajuste da curva experimental.

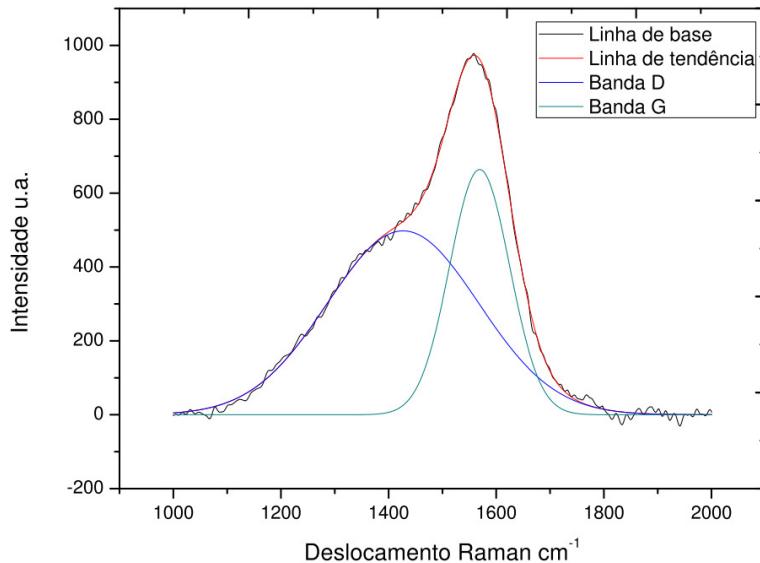
Figura 3.8: Curva característica gerada pela espectroscopia Raman.



Fonte: Elaborado pela autora, 2017.

Com os dados obtidos via Espectroscopia Raman, usa-se o software PeakFit para extrair uma linha de base e ajustar a curva experimental. Após o ajuste, importa-se os dados e é feita uma análise no programa OriginPro8. Este possibilita traçar os ajustes da curva e obter informações como posição, largura e área de cada banda. Na figura 3.9, é mostrado um dos ajustes obtidos a partir dos espectros dos filmes examinados no equipamento.

Figura 3.9: Amostra 04, com uma proporção de 40% Ar, 40% C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> e 20% de H<sub>2</sub>.



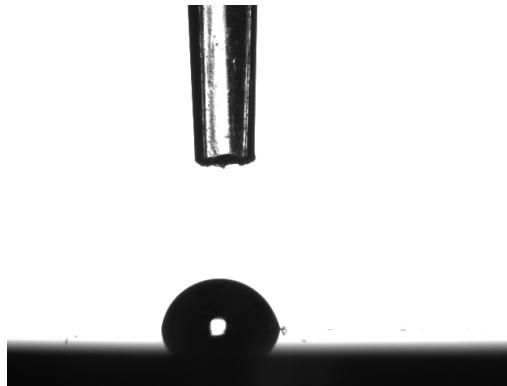
Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

### 3.5.3 Goniômetro

As medidas de ângulo de contato foram realizadas no goniômetro automatizado Ramé-Hart Modelo 590. Esse equipamento permite obter uma série de imagens a partir do gotejamento de um

líquido na superfície do filme. As imagens são analisadas pelo software que fornece o valor do ângulo de contato, do lado direito e esquerdo da gota, e a média entre os dois. Para cada amostra, foram feitas 3 medidas, sendo que cada medida considera 10 resultados, por fim, calcula-se a média e o desvio padrão para obter o valor do ângulo de contato. A figura 3.10 mostra a gota originada do gotejamento do líquido sobre a superfície.

Figura 3.10: Gota do líquido sobre a superfície do filme.

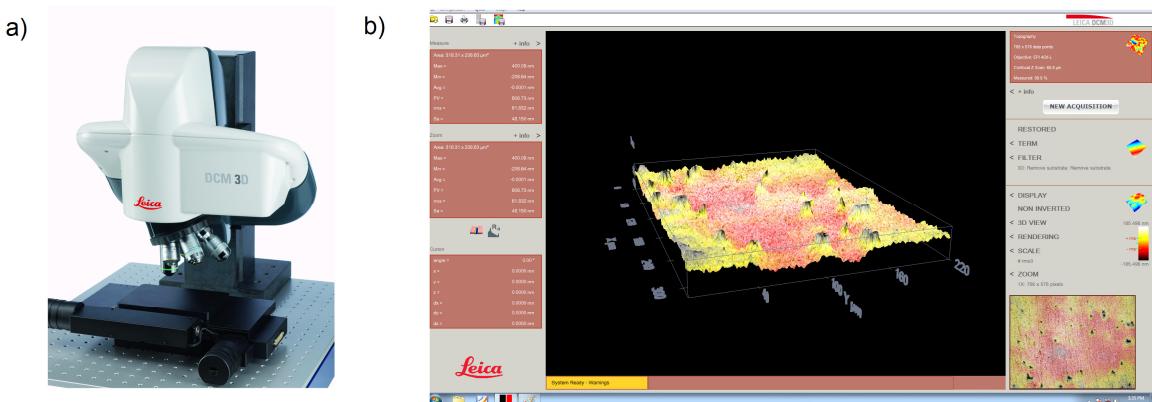


Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

### 3.5.6 Microscopia Confocal

As medidas de rugosidade foram geradas no microscópio confocal do laboratório de filmes finos, no equipamento Leica DCM 3D e obtidas com uma objetiva de 40X. Em cada amostra, foram feitas quatro medidas em diferentes regiões do filme, fazendo a média aritmética desses valores para obter a rugosidade do filme. A Figura 3.11 mostra o microscópio confocal e uma imagem em 3D construída a partir de uma objetiva de 40X mostrando a topografia da superfície do filme analisado.

Figura 3.11: (a) Microscopia confocal e (b) Imagem da Rugosidade da amostra 03 (40% Ar, 30% H<sub>2</sub> e 30% C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>).



Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

Descrever os mecanismos de processo de formação de filmes de carbono dependem tanto da técnica empregada quanto dos parâmetros usados no processo. No próximo capítulo, serão apresentados os resultados obtidos utilizando as técnicas e métodos de caracterização apresentados neste capítulo, sendo possível identificar o material formado bem como as diferenças estruturais causadas devido às proporções dos gases.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados da caracterização dos filmes, bem como a análise, serão apresentados neste capítulo. As medidas de microscopia eletrônica, as medidas de ângulo de contato e de rugosidade obtidos pelo goniômetro e microscópio confocal, bem como os resultados de espectroscopia Raman serão interpretados. A tabela 4.1 mostra as condições para crescimento das cinco amostras consideradas neste trabalho:

Tabela 4.1: Parâmetros de deposição utilizados no crescimento dos filmes.

<b>Pressão de base</b>	<b><math>1,6 \times 10^{-5}</math> torr (<math>2,1 \times 10^{-3}</math> Pa)</b>				
<b>Pressão de trabalho</b>	0,1 Torr (13,3 Pa)				
<b>Temperatura de deposição</b>	$\sim 193,2^{\circ}\text{C}$				
<b>Tensão de deposição</b>	$\sim 600$ V				
<b>Tempos</b>	10 minutos de limpeza (Ar + H <sub>2</sub> ) 5 minutos de deposição (Ar + H <sub>2</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> )				
<b>Proporção de Argônio</b>	40%				
<b>Amostra</b>	1	2	3	4	5
<b>Proporção de Acetileno</b>	10%	20%	30%	40%	50%
<b>Proporção de Hidrogênio</b>	50%	40%	30%	20%	10%

Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

Outro resultado importante a partir do uso de hidrogênio na câmara do Laboratório de Filmes Finos, característico de sistemas PECVD, foi uma melhora significativa na eficiência do processo em baixas temperaturas, aumentando a estabilidade do plasma.

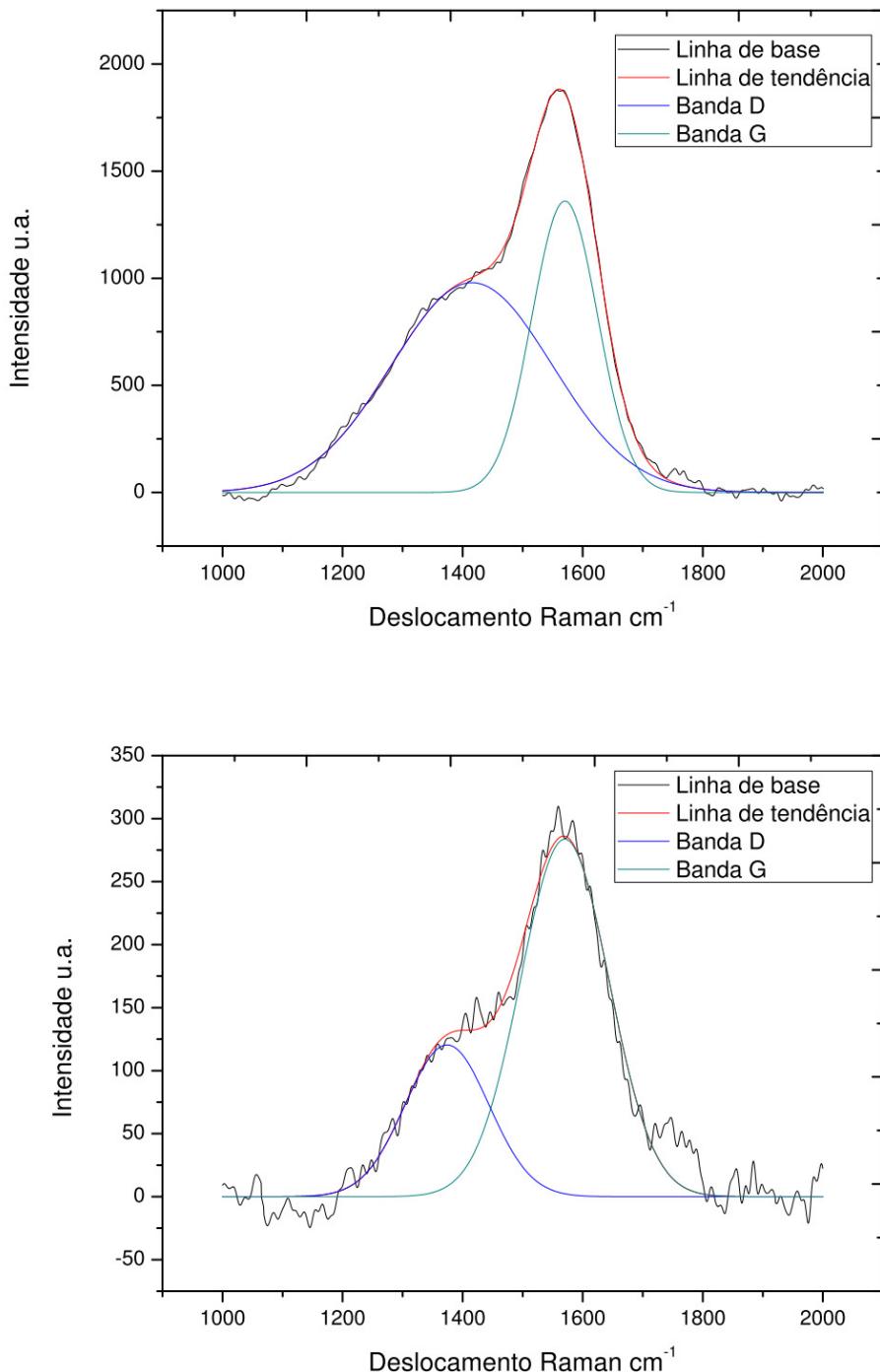
Além disso, o hidrogênio modifica o comportamento estrutural responsável pela adesão de filmes finos de a-C:H em temperaturas abaixo de 200°C, promovendo a formação de ligações carbono-carbono mais fortes (CRESPI, 2017). Um estudo mais detalhado dos espectros é feito a seguir, com a análise da razão I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub>, largura a meia altura FWHM e do deslocamento das bandas D e G.

### 4.1 ESPECTROSCOPIA RAMAN

A investigação da estrutura dos filmes foi baseada fundamentalmente nos espectros Raman, obtidos dos filmes 01 a 05, depositados sob proporções diferentes dos gases hidrogênio e acetileno. Porém, os espectros das amostras 01 e 02 mostraram apenas luminescência, não sendo possível a

análise da espectroscopia Raman desses filmes. Para complementar a análise dos filmes, foi selecionada uma amostra intermediária, com uma proporção de 35% de Acetileno e 25% de Hidrogênio, na qual é denominada de amostra 03\*. A figura 4.1 mostra dois espectros diferentes das amostras 03 e 05.

Figura 4.1: Ajuste da amostra 03, com proporção de 40% Ar, 10% C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> e 50% de H<sub>2</sub>, e ajuste da amostra 05, com uma proporção de 40% Ar, 40% C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> e 20% de H<sub>2</sub>.



Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

A estrutura geral dos espectros destaca dois picos, o primeiro na região com deslocamento na ordem de  $1400\text{ cm}^{-1}$ , correspondente a banda D, e o segundo em torno dos  $1570\text{ cm}^{-1}$ , associado à banda G, com valores que se mostram característicos dos filmes de carbono amorfó hidrogenado.

Segundo Casiraghi e Robertson (2000), todos os carbonos mostram características comuns em seus espectros Raman na região de  $800$  a  $2000\text{ cm}^{-1}$ , que encontram-se por volta de  $1360\text{ cm}^{-1}$  e  $1560\text{ cm}^{-1}$ . O pico G equivale ao alongamento de ligação dos pares de ligações  $\text{sp}^2$ , enquanto que o pico D corresponde aos modos de “respiração” dos anéis de ligação  $\text{sp}^2$ . A tabela 4.2 indica os deslocamentos das bandas D e G das amostras 03 a 05.

Tabela 4.2: Resultados obtidos para o deslocamento das bandas D e G das amostras 01 a 05.

Amostra	Banda D ( $\text{cm}^{-1}$ )	Banda G ( $\text{cm}^{-1}$ )
<b>01</b>	-	-
<b>02</b>	-	-
<b>03</b>	1415,41	1570,29
<b>03*</b>	1434,19	1568,6
<b>04</b>	1426,88	1569,2
<b>05</b>	1374,04	1570,04

Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

De acordo com Dresselhaus et AL (2005) picos de banda G em torno de  $1580\text{ cm}^{-1}$  possuem um caráter mais grafítico e os picos de banda D dizem respeito à desordem do sistema. A desordem relacionada à banda D corresponde às vibrações do modo de “respiração” dos anéis. A maioria dos carbonos desordenados permanece dominada pelos dois modos G e D de grafite, apesar de não apresentar ordenamento grafítico para derivar a informação estrutural do DLC e as respectivas frações de  $\text{sp}^3$  (CASIRAGHI e ROBERTSON, 2002).

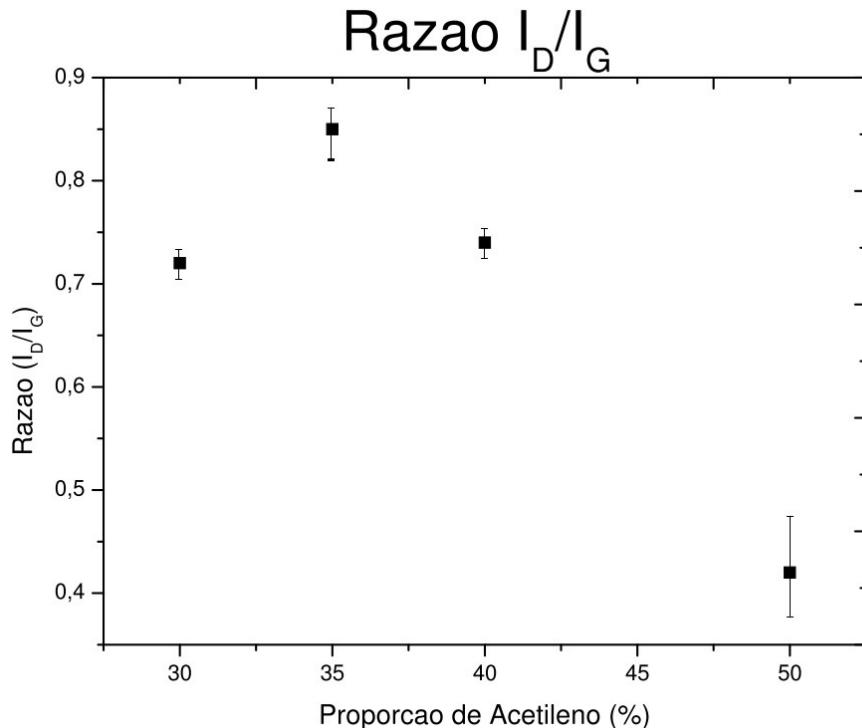
Trabalhos anteriores sobre síntese de grafeno (BOAS, 2016; BARCELOS, 2011, TERASAWA, 2012) mostram que, dependendo da proporção dos gases, é possível obter materiais diferentes, porém, neste trabalho, não houve outro material formado se não o carbono amorfó hidrogenado.

#### 4.1.1 Razão $I_D/I_G$

A razão  $I_D/I_G$  característica dos picos obtidos pelo Raman é uma forma qualitativa e quantitativa para avaliação dos defeitos estruturais, da taxa de grafitação ou cristalinidade em

filmes de carbono e está relacionada ao grau de desordem da estrutura de carbono. A figura 4.2 revela que os valores das razões  $I_D/I_G$  variam na faixa de 0,42- 0,85.

Figura 4.2: Razão  $I_D/I_G$  em função da proporção de acetileno.



Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

As amostras 03\*, 04 e 05 mostram uma tendência de diminuição da razão  $I_D/I_G$ , além de indicar que todos os valores são abaixo de 1,0, o que implica que para os espectros analisados, a intensidade da banda D é inferior à intensidade do pico da banda G. Segundo Casiraghi e Robertson (2002), quando a razão  $I_D/I_G$  diminui, há um menor grau de desordem na sua estrutura. Contudo, como a amostra 03\* apresentou um pico mais elevado do que as demais, temos apenas uma tendência para que, quanto maior a concentração de acetileno na deposição, menor a desordem estrutural dos filmes depositados.

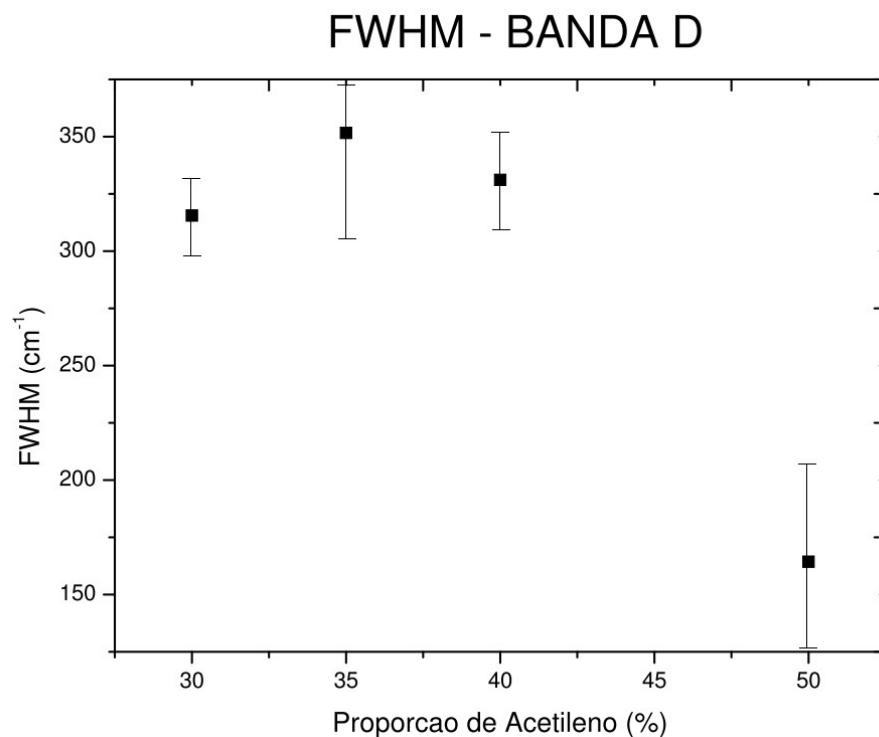
#### 4.1.2 Largura da Banda a Meia Altura – FWHM

A largura a meia altura FWHM, está relacionada com a desordem estrutural e topológica das bandas D e G, ou seja, é um reflexo da distribuição estrutural do material. A largura da banda D está relacionada com as imperfeições dos aglomerados, seja pelo alargamento dos anéis grafíticos e ângulos de ligação entre os átomos. Já a FWHM da banda G, é uma medida da desordem estrutural, relacionada à forma e distribuição dos aglomerados. Se os parâmetros dos aglomerados são

regulares, a desordem estrutural diminui, e consequentemente observa-se uma redução da FWHM da banda G (CASIRAGHI E ROBERTSON, 2005).

Em materiais carbonosos, o valor da FWHM da banda D geralmente é maior do que da banda G. Como mostra a figura 4.3, os resultados indicam que a desordem topológica dada pela FWHM da banda D diminui conforme a proporção de acetileno aumenta, tendo o valor máximo em  $350\text{ cm}^{-1}$ . A partir do gráfico, conclui-se que há uma tendência da FWHM diminuir, ou seja, a desordem topológica das ligações diminui.

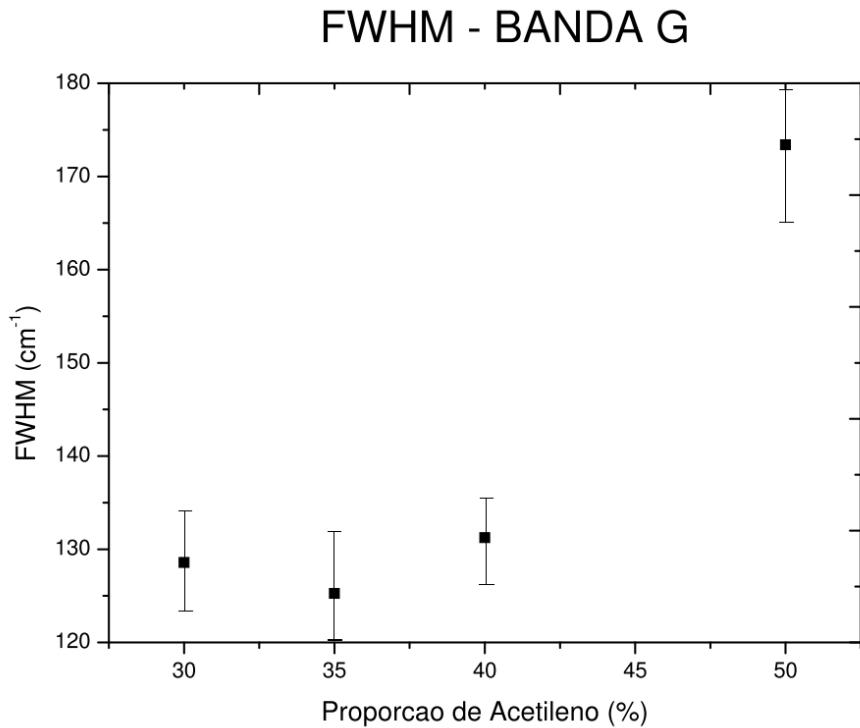
Figura 4.3: Altura FWHM da banda D versus proporção de acetileno.



Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

A largura do pico G é correlacionada com as propriedades estruturais, enquanto que a dispersão do pico G é o melhor parâmetro para sondar as propriedades óticas e o teor de hidrogênio. Isso nos permite identificar a largura FWHM da banda G como uma medida do ângulo de ligação de desordem estrutural e distorção da largura das bandas (CASIRAGHI E ROBERTSON, 2005). A figura 4.4 mostra a FWHM da banda G em relação à proporção de acetileno.

Figura 4.4: Altura FWHM da banda G versus proporção de acetileno.



Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

Os resultados apresentados na figura 4.4 indicam que, há um aumento da desordem estrutural conforme aumentamos a proporção de acetileno. A medida de desordem topológica da banda G da amostra 05, que corresponde a uma proporção de 50% de acetileno, possui uma altura maior em relação à amostra 03. Por outro lado, os valores da desordem topológica apontada pela FWHM das amostras 03\*, 04 e 05 indicam que, conforme o aumento da proporção de acetileno, a desordem estrutural aumenta.

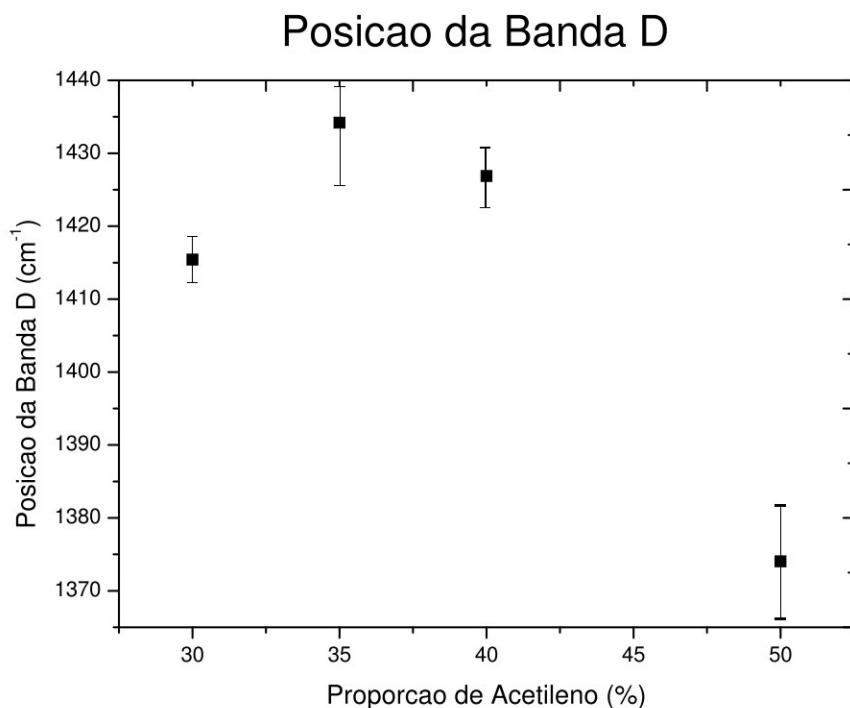
Segundo Casiraghi e Robertson (2005), a FWHM é pequena quando os clusters não apresentam defeitos ou restrições, levando à conclusão de que, com esse crescimento, temos o aumento dos aglomerados grafíticos nas amostras. Para a FWHM da banda D e para a FWHM da banda G, há uma tendência de maior ordem estrutural e topológica quando aumenta-se a proporção de acetileno. Esse resultado é observado a partir da análise dos gráficos.

#### 4.1.2 Deslocamento das bandas D e G

É possível identificar se um material carbonoso é amorfo ou cristalino por espectroscopia Raman devido à forma das bandas. (CAPANO, 1996; QI, 1996). Os picos D e G são associados às ligações  $sp^2$  (FERRARI, 2002) e o deslocamento das bandas D (desordem) e G (grafite) indicam uma mudança na quantidade de hidrogênio nos filmes depositados (FERRARI E ROBERTSON, 2004).

O conteúdo do pico D, e em especial sua posição é a menos precisa para muitos carbonos amorfos, porque muitas vezes é apenas um ombro de baixa frequência do pico G. Dois fatores podem modificar o pico D, de modo que agrupamentos aromáticos menores têm mais probabilidade de deslocar a banda D para cima, enquanto que uma diminuição do número de anéis aromáticos ordenados, ao passar de grafite monocristalino para carbono amorfo a-C diminuem a banda D e reduzem sua intensidade (FERRARI, 2002). O gráfico mostrado na figura 4.5 indica o deslocamento da posição da banda D para as amostras 03 a 05.

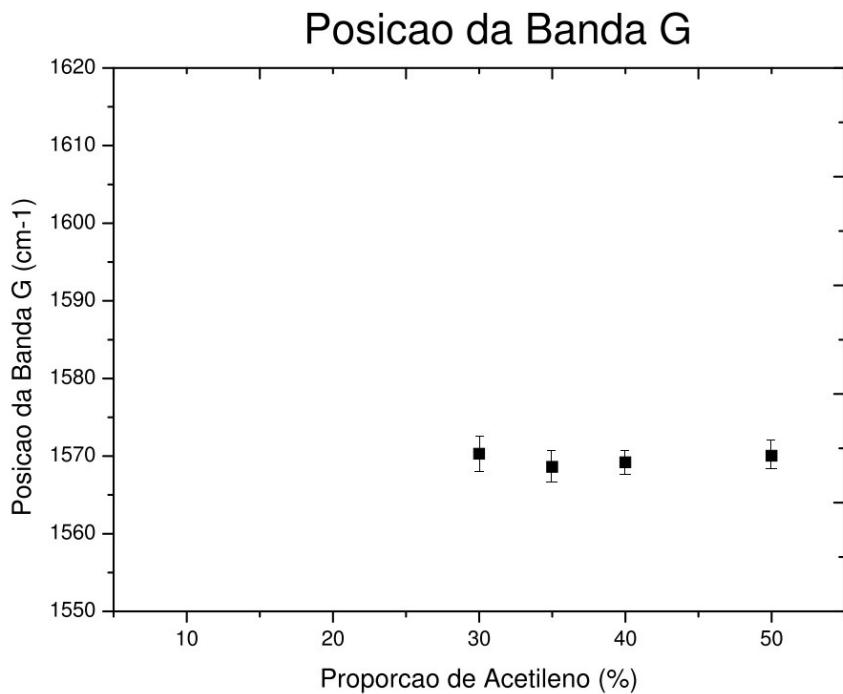
Figura 4.5: Deslocamento da posição da banda D versus proporção de acetileno.



Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

O pico G é atribuído ao grafite (TUINSTRA, 1970), devido ao alongamento da ligação de todos os pares de átomos com hibridização  $\text{sp}^2$  (HONG, 2005). De acordo com Schwan e colaboradores, a posição do pico G depende do conteúdo de Hidrogênio presente nas amostras, tal que, quanto maior o deslocamento da banda G, menor a concentração de hidrogênio das amostras (SCHWAN, 1996). O gráfico da figura 4.6 mostra a posição da banda G para as amostras depositadas.

Figura 4.6: Deslocamento da posição da banda G versus proporção de acetileno.



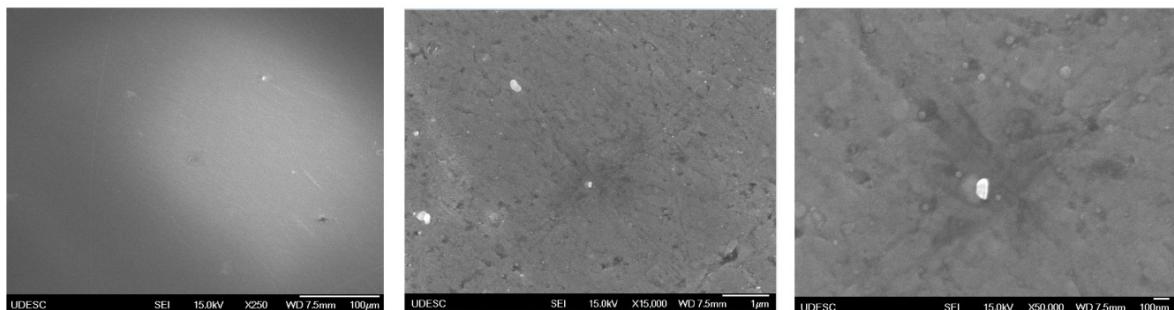
Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

Para todas as amostras analisadas, o valor da posição da banda G oscilou em torno da posição  $1570\text{ cm}^{-1}$ . Esses valores indicam que temos um filme mais grafítico (DRESSELHAUS, 2005). Dos resultados obtidos via espectroscopia Raman, sugere-se que, independente da proporção de acetileno, a forma do material não foi alterada, e que os filmes formados correspondem à filmes de carbono com características grafíticas.

#### 4.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DE EFEITO DE CAMPO (FEG)

As imagens obtidas por FEG permitem obter informações da estrutura e morfologia dos filmes produzidos neste trabalho. A figura 4.7 mostra a amostra 01, que corresponde ao filme que foi depositado com as proporções de 40% Ar, 50%  $\text{H}_2$  e 10%  $\text{C}_2\text{H}_2$ . Este filme é muito fino e transparente devido à baixa concentração de acetileno na composição dos gases, sendo praticamente imperceptível a formação do filme fino sobre o substrato de cobre. Porém, ao visualizar as imagens do FEG, com a ampliação de 250X, 15000X e 50000X, é possível perceber que se trata de um filme liso, com a formação de pequenos grânulos na superfície, sem a formação de aglomerados.

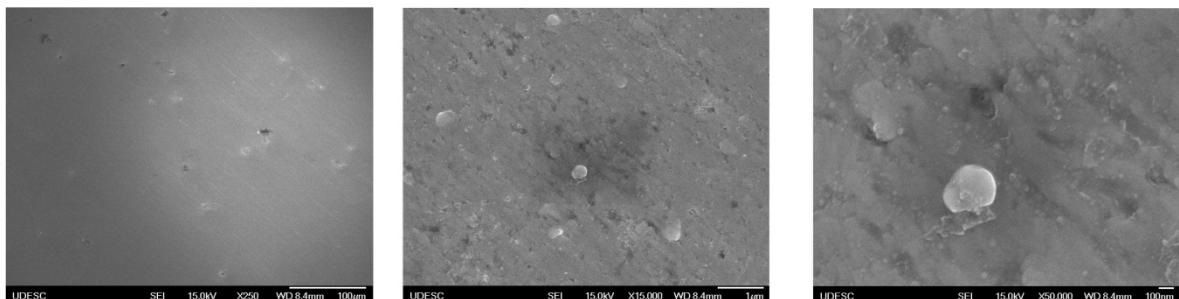
Figura 4.7: Micrografia de FEG para a amostra 01, mostrando a formação de pequenos grânulos na superfície.



Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

A figura 4.8 mostra a amostra 02, depositada com 40% Ar, 40% H<sub>2</sub> e 20% C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>. Semelhante à amostra 01, a presença de filme sobre o substrato também foi motivo de dúvida, devido à baixa espessura e aparência (filme transparente e homogêneo). As imagens do FEG confirmam a presença do filme e a formação de grânulos. Em relação à amostra 01, os grânulos são mais arredondados, com maior diâmetro e é possível perceber que há mais grânulos formados.

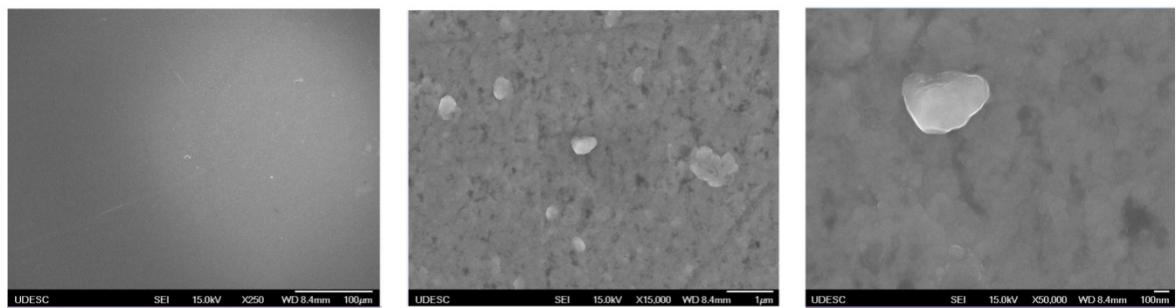
Figura 4.8: Micrografia de FEG da amostra 02, mostrando a formação dos grânulos na superfície do filme.



Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

A figura 4.9 mostra a superfície da amostra 03 depositada com as proporções 40% Ar, 30% H<sub>2</sub>. Em relação às amostras 01 e 02, o tamanho e a quantidade dos grãos continuam aumentando.

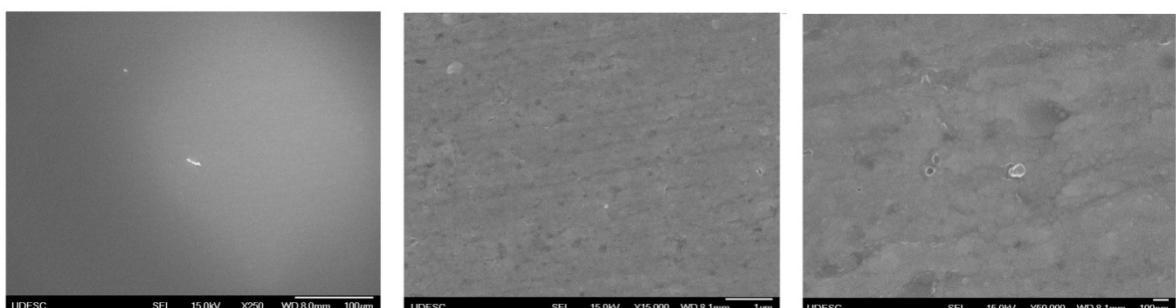
Figura 4.9: Micrografia de FEG da amostra 03, depositada com 40% Ar, 30% H<sub>2</sub> e 30% C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>.



Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

A micrografia da amostra 04, presente na figura 4.10, apresenta diminuição dos grânulos com o aumento da proporção de acetileno. Nas demais amostras observa-se a formação de grânulos, entretanto não há grânulos protuberantes, apresentando filmes mais homogêneos.

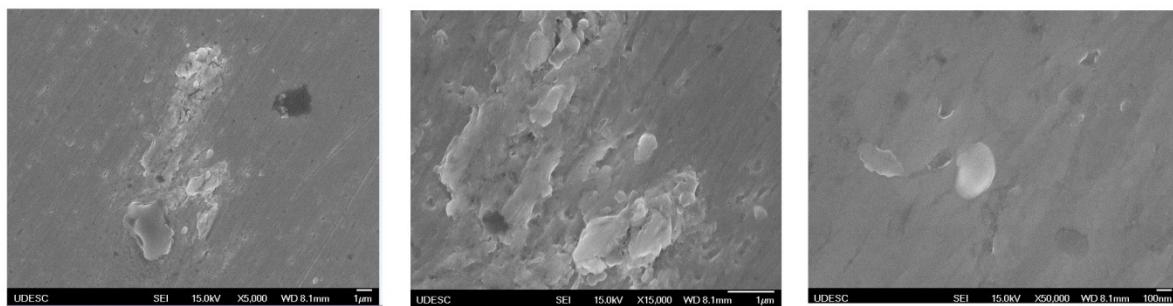
Figura 4.10: Micrografia de FEG da amostra 04, depositada com 40% Ar, 20% H<sub>2</sub> e 40% C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>.



Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

A figura 4.11 mostra a superfície da amostra 05, depositada com 40% Ar, 10% H<sub>2</sub> e 50% C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>. Nessas imagens, com ampliações de 5000X, 15000X e 50000X, percebemos a formação de estruturas mais aglomeradas. Essa formação fica mais evidente devido à concentração do acetileno ser superior as demais.

Figura 4.11: Micrografia de FEG da amostra 05, com depositada com 40% Ar, 10% H<sub>2</sub> e 50% C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>.



Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

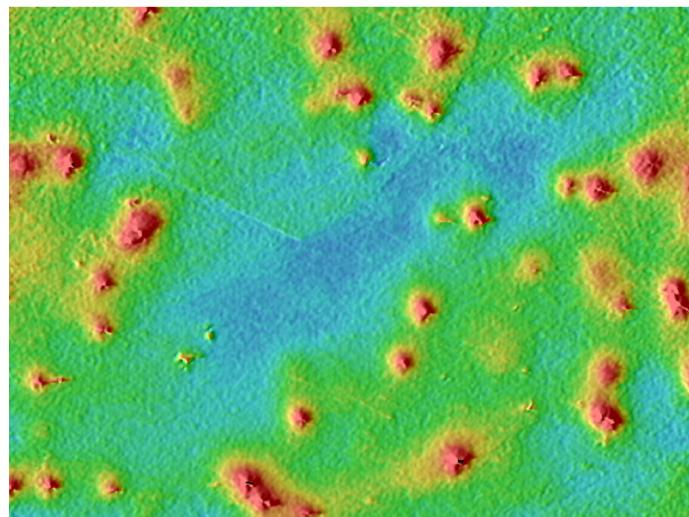
Diante dessas imagens, é perceptível que nos filmes há uma morfologia irregular, incluindo grãos arredondados com diferentes tamanhos e formas de nucleação, que estava presente na superfície dos filmes de carbono amorf. Os filmes apresentaram superfície mais nítida e mais estruturada, de modo que diferem a morfologia superficial devido à variações nos parâmetros de deposição.

Portanto, através desta análise, verificaram-se os aspectos visuais das amostras produzidas. Todos os filmes apresentavam superfície lisa e transparente. A morfologia dos filmes sofre influência da proporção de gases no sentido de aumentar ou diminuir a quantidade e tamanho dos grânulos. Quanto maior a proporção de acetileno há um aumento dos grãos, o que levou à formação de estruturas aglomeradas. Esses aglomerados são formados por vários grânulos muito próximos uns dos outros.

#### 4.3 MICROSCOPIA CONFOCAL

A caracterização topográfica dos filmes foi feita a partir do microscópio confocal, que retorna os valores de rugosidade  $S_a$  (rugosidade aritmética ou média) em nanômetros. A rugosidade é medida a partir do desvio médio aritmético dos valores absolutos das ordenadas do perfil em relação a um plano base. A topografia da amostra 03, com rugosidade  $49,53 \pm 1,38\text{nm}$  é vista na figura 4.12.

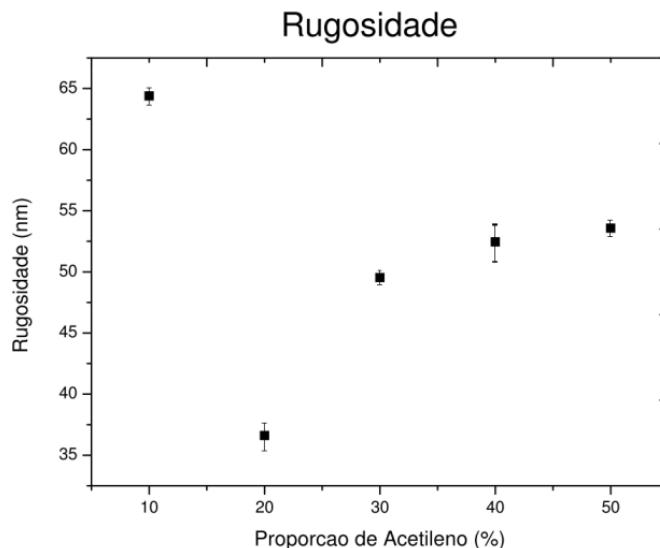
Figura 4.12: Posição Topografia da amostra 03, depositada com 40% Ar, 30% H<sub>2</sub> e 30% C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>.



Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

A rugosidade do substrato de cobre sem filme é 92,91 nm. A figura 4.13 indica os valores da rugosidade das amostras 01 a 05 de acordo com a proporção crescente de acetileno.

Figura 4.13: Rugosidade Sa da superfície dos filmes em função da proporção de acetileno.



Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

A partir dos dados, percebe-se que no filme depositado com baixa proporção de acetileno (amostra 01), a rugosidade tem um valor máximo correspondente a  $64,39 \pm 1,70$  nm, que cai a partir da proporção de 20% de acetileno, voltando a crescer conforme aumenta sua concentração, desde  $36,61 \pm 4,19$  nm para 20% de acetileno até  $53,57 \pm 1,48$  nm para 50% de acetileno.

Como o filme depositado sobre a amostra 01 tende a ser mais fino devido a baixa concentração do gás precursor e baixa pressão, é possível que a medida da rugosidade da amostra 01 tenha interferência da rugosidade do próprio substrato de cobre, enquanto que, nos demais filmes, há uma tendência de que a rugosidade aumenta conforme a proporção do gás precursor seja maior.

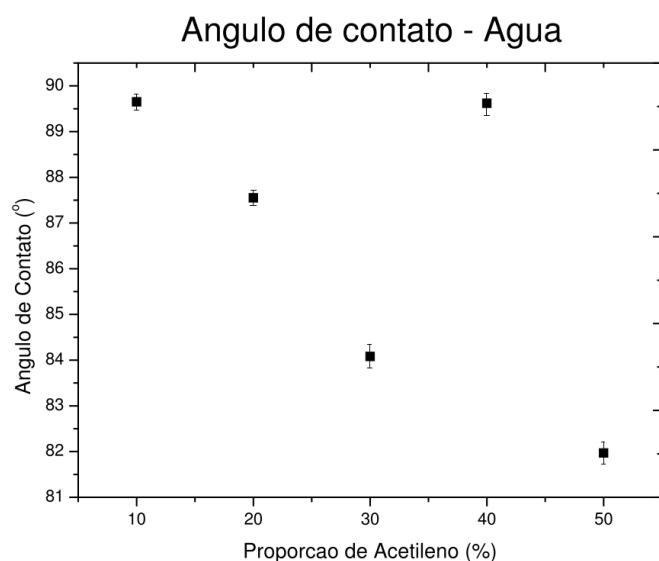
De acordo com trabalhos anteriores do grupo de pesquisa (Zancan, 2017; Particheli, 2015), filmes depositados a baixa pressão (0,1 Torr), tendem a manter um valor menor de rugosidade, já que é um filme mais compacto, translúcido e cristalino, o que mostra um resultado compatível com o obtido neste trabalho.

O processo de deposição determina o padrão de rugosidade das amostras. Nos filmes depositados com proporções mais elevadas de acetileno (30%, 40% e 50%), há formação de grânulos maiores e aglomerados, elevando a rugosidade.

#### 4.4 GONIÔMETRO

O padrão de rugosidade e a afinidade química entre o líquido e a superfície da amostra definem o estado de molhabilidade de um filme fino, que pode ser obtido diretamente da medida do ângulo de contato entre o líquido e a amostra. As medidas foram realizadas à temperatura ambiente, e os resultados obtidos para os filmes depositados são mostrados na figura 4.14.

Figura 4.14: Ângulo de contato vs proporção de acetileno.



Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

Deste gráfico, nota-se que os maiores ângulos de contato medidos correspondem aos filmes depositados com as proporções de 40% Ar, 50% H<sub>2</sub> e 10% C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> para a amostra 01 com um ângulo

de  $89,65^\circ \pm 0,18$  e com as proporções de 40% Ar, 20% H<sub>2</sub> e 40% C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> para a amostra 04 com o ângulo de contato  $89,62^\circ \pm 0,54$ . O substrato de cobre sem recobrimento do filme fino possui ângulo de contato de  $94,3^\circ \pm 3,00$ . Isso significa que com o recobrimento do substrato há mudança na molhabilidade, que anteriormente à deposição, o estado de molhabilidade do substrato era hidrofóbico, e após a deposição, o substrato foi recoberto com um filme tornando-o hidrofílico.

A presença de ângulos de contato relativamente altos ( $\theta \sim 90^\circ$ ) com rugosidade baixa, está associada ao fato da superfície dos filmes serem muito lisa (KIM, 2003), o que vai de encontro com os resultados de rugosidade, sendo que apresentam baixa rugosidade, na faixa de 50 nm. Dos resultados obtidos no trabalho, o valor do ângulo de contato das amostras varia entre  $81,97^\circ \pm 0,27^\circ$  e  $89,65^\circ \pm 0,18^\circ$ . Ou seja, a mudança é pouco significativa, de modo que os filmes apresentam um caráter hidrofílico, onde o fluido se espalhará por uma grande área do filme.

Contudo, a análise de molhabilidade dos filmes depositados mostra uma dependência com a proporção dos gases, que não modifica o estado de molhabilidade dos filmes. Os valores encontrados para o ângulo de contato apontam uma tendência, de modo que o ângulo de contato diminui conforme há aumento da proporção de acetileno na formação do filme, como mostra a figura 4.14. Apesar de termos um valor do ângulo de contato mais alto para a amostra 04, a tendência se mantém para as demais amostras.

Wenzel, ao considerar superfícies rugosas, propôs que a rugosidade intensifica o estado de molhabilidade do sólido, ou seja, se uma superfície totalmente lisa é hidrofílica, e a ela for adicionada uma rugosidade, a mesma se tornará mais hidrofílica (WENZEL, 1936). Isso explica porque a tendência da rugosidade aumenta, enquanto que a tendência do ângulo de contato diminui, tornando o filme mais hidrofílico. Como estas mudanças são pequenas, o estado de molhabilidade do material não é alterado, sendo que todos os filmes são hidrofílicos.

## 5 CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS FUTURAS

O objetivo primário deste trabalho era avaliar a influência dos parâmetros utilizados no processo de deposição para produção de grafeno. Porém, em todas as deposições feitas, se obteve filmes de carbono amorfo, adiando o trabalho com grafeno e direcionando esta pesquisa para o estudo de outro material, não menos interessante para a ciência e aplicação prática. Portanto, o trabalho tomou um novo rumo, a fim de estudar as mudanças ocorridas na estrutura e formação dos filmes de carbono amorfo produzidos com diferentes proporções de hidrogênio e acetileno.

Neste trabalho apresentou-se uma análise abrangente de filmes de carbono amorfo crescidos com a mesma técnica de deposição, com condições diferentes, alterando a proporção do gás precursor e catalisador. Os parâmetros mais importantes para interpretar os espectros Raman são a formação e o deslocamento das bandas D e G, a FWHM e a razão  $I_D/I_G$ . Ainda, a fim de complementar o estudo da formação estrutural dos filmes finos, foram analisadas as imagens geradas por microscopia eletrônica de varredura e confocal, e o ângulo de contato.

Superficialmente os filmes 01 e 02, eram transparentes, quase imperceptíveis a olho nu. Acredita-se que isso se deve à espessura ser muito pequena, de modo que não foi possível medi-la nos equipamentos disponíveis. Para estudos posteriores, sugere-se manter os parâmetros de temperatura, pressão e proporção, aumentando o tempo de deposição para verificar a espessura e outras mudanças estruturais.

Dos resultados obtidos via espectroscopia Raman para as amostras 03, 03\*, 04 e 05, independente da proporção de acetileno, a forma do material não foi alterada. Os resultados apontam para um comportamento geral, em que os filmes de carbono formados possuem características grafíticas.

Os resultados da razão  $I_D/I_G$  corroboram para que quanto maior a concentração de acetileno na deposição, menor a desordem estrutural dos filmes depositados. Para a FWHM da banda D e para a FWHM da banda G, há uma tendência de maior ordem estrutural e topológica quando aumenta-se a proporção de acetileno.

Os resultados de molhabilidade das amostras apontam para um caráter hidrofílico, com pouca variação nos resultados do ângulo de contato, entretanto, o estado de molhabilidade é alterado comparado à amostra de cobre sem filme depositado. Já os resultados obtidos para a rugosidade mostram que filmes depositados à baixa pressão (0,1 Torr), tendem a manter um valor menor de rugosidade, já que é um filme mais compacto, translúcido e cristalino.

Dentre as principais contribuições deste estudo para o grupo de pesquisa, destaca-se as mudanças no processo de deposição, no que diz respeito aos substratos de cobre e a inserção do hidrogênio na câmara. É importante ressaltar que este foi o primeiro trabalho realizado no

laboratório com o uso de hidrogênio, abrindo novas perspectivas e possibilidades de trabalho com a câmara de PECVD do Laboratório de Filmes Finos.

Como perspectiva futura para o grupo de pesquisa, sugere-se estudar a influência do hidrogênio na adesão dos filmes finos por meio de outras formas de caracterização. Há também necessidade em prosseguir o estudo para o crescimento de grafeno. A síntese de grafeno ainda possui um vasto caminho a ser estudado e descoberto, abrindo um leque para aplicações e pesquisas. Outra sugestão compete ao estudo do crescimento de carbono amorfó utilizando diferentes pressões. Neste sentido, cabe verificar se o crescimento dos filmes com as características apresentadas neste trabalho ocorrem devido à temperatura, baixa pressão e à introdução do hidrogênio nos parâmetros de deposição, que foram os parâmetros empregados neste trabalho, ou se é possível crescer esse tipo de filme a partir de outras condições, com pressões mais elevadas, temperatura ambiente, mantendo a limpeza e a proporção de hidrogênio no processo de deposição.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BARROS, R. C. et al., Filmes de Diamante CVD dopado com boro. *Quim. Nova*, Vol. 28, No. 2, 317-325, 2005.

BEEMAN, D., et al. Modeling Studies of Amorphous Carbon, *Physical Review B*, Vol. 30, No. 2, 1984, pp. 870-875.

BO, Z. et al. Plasma-enhanced chemical vapor deposition synthesis of vertically oriented graphene nanosheets. *Nanoscale*, 2013, 5, 5180-5204.

BOAS, C.V. Síntese de grafeno puro e dopado visando aplicações em eletrônica orgânica. 2012. 102 f. Dissertação – Universidade Federal do ABC, Santo André, 2016.

BOYD, D. a. et al. Single-step deposition of high-mobility graphene at reduced temperatures. *Nat. Commun.* 6, 6620 (2015).

BOZZOLA, J.J. & RUSSELL, L.D. *Electronmicroscopy*. Boston: Jones and Bartlett Publishers, 1999. 670p.

CARVALHO, F. H. O. et al. Syntesis of Carbon Nanostructures Near Room Temperature Using Microwave PECVD. *Mat. Res.* 2015, vol.18, n.4 [cited 2018-01-09], pp.860-866.

CASIRAGHI, C. et al. Bonding in hydrogenated diamond-like carbon by Raman spectroscopy, *Diamond & Related Materials*, 14, 1098–1102, 2005.

CASIRAGHI, C.; FERRARI, A. C.; ROBERTSON, J. Raman spectroscopy of hydrogenated amorphous carbons. *Physical Review B*, v. 72, 2005.

CAPANO, M. A. et al, “Characterization of Amorphous Carbon Thin Films,” *Journal of Vacuum Science and Technology A*, Vol. 14, No. 2, 1996, pp. 431-435.

CHAPMAN, B. *Glow Discharge Process – Sputtering and Plasma Etching*, Edited by John Wiley and Sons, New York, (1980).

CRESPI, A.E. et al. Influence of hydrogen etching on the adhesion of coated ferrous alloy by hydrogenated amorphous carbon deposited at low temperature. VACUUM , v. 144, p. 243-246, 2017.

COSTA, J. R. A influência da temperatura na estrutura e molhabilidade de filmes finos. Dissertação de Mestrado – Universidade do Estado de Santa Catarina. Joinville, 2016.

DAVIS, J. R. Copper and copper alloys. [S.I.]: ASM International, 2001.

DI VENTRA, et al. Introduction to Nanoscale Science and Technology. Materials Today7, (Springer Science, 2004).

DRESSELHAUS, M.S., et al, Physics Reports 409, 47, (2005).

FERRARI, A. C.; ROBERTSON, J. Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon and nanodiamond, Phil. Trans. R. Soc. Lond. A 362, 2477-2512, 2004.

FRAGALLI, J. F.; Produção e Caracterização de Filmes Finos de Silício Amorfo Hidrogenado Por Descarga Luminescente a 60Hz. Tese de Doutorado apresentada no Instituto de Física da Universidade de São Carlos da Universidade de São Paulo, 1994.

GENNES, P. et al, Capillarity and Wetting Phenomena: Drops, Bubbles, Pearls, Waves. New York, Springer-Verlag, 2003.

GEIM, A. & NOVOSELOV, K. S. Graphene — the perfect atomic lattice. The Royal Swedish Academy of Sciences 181, 1283 (2011).

GRILL, Alfred. Diamond-like carbon: state of the art. Diamond and Related Materials 8 (1999) 428–434

GRIMSTONE, A.V. O microscópio eletrônico em biologia. São Paulo: E.P.U./EDUSP, 1980. 70p.

HONG, S., WINTER, J. Micro-Raman spectroscopy on a-C:H nanoparticles. Micro-Raman spectroscopy on a-C:H nanoparticles. Journal of Applied Physics.98, 124304-1 January 2006.

JONGWANNASIRI, C. et al. Improvement of Thermal Stability and Tribological Performance of Diamond-Like Carbon Composite Thin Films., Materials Sciences and Applications, Vol. 4 No. 10, 2013, pp. 630-636.

KIM, J. Inoue, Surf. Coat. Technol. 162 (2003) 135.

MA, M; HILL, R. M; Superhydrophobic surfaces, Current Opinion in Colloid & Interface Science, 11, 193–202, (2006).

MANHABOSCO, T.M. & MÜLLER, I.L. Tribol Lett (2009) 33: 193.

MUNIR, K.S. et al. Quantitative analyses of mwcnt-ti powder mixtures using raman spectroscopy: The influence of milling parameters on nanostructural evolution. Adv. Eng. Mater. 2015, 17, 1660–1669.

NOVOSELOV, K. S. et al. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. Science (80-). 306, 666–669 (2004).

PANDA, M et al..Nano scale investigation *of* particulate contribution *to* diamond like carbon film by pulsed laser deposition. RSC Adv., 2016,6, 6016-6028.

RODRIGUES, A. G., GALZERANI, J. C. Espectroscopia de infravermelho, Raman e de fotoluminescência: potencialidades e complementaridades. Revista Brasileira de Ensino de Física, v. 34, n. 4, 4309 (2012).

SAGÁS, J. C. Apostila Descargas elétricas e plasmas I. Instituto Tecnológico da Aeronáutica, São José dos Campos, 2010.

SANTOS, E.D. et AL. Macrophagesadhesion rate on Ti-6Al-4V substrates: polishingand DLC coatingeffects. Res. Biomed. Eng.vol.32 no.2 Rio de Janeiro Abr./June 2016

SEAH, C.-M., et al. Mechanisms of graphene growth by chemical vapour deposition on transition metals. Carbon N. Y. 70, 1–21 (2014).

SRISANG, C. et al. Raman Spectroscopy of DLC/a-Si Bilayer Film Prepared by Pulsed Filtered Cathodic Arc. *Journal of Nanomaterials* Volume 2012, Article ID 745126.

OLIVEIRA, D. A. et al. Adhesion Studies of Diamond-Like Carbon Films Deposited on Ti6Al4V Alloy after Carbonitriding. *Open Journal of Metal*, 2012, 2, 1-7.

PARTICHELI, M. J.; Estrutura e Molhabilidade de Filmes de a-C:H. Dissertação de Mestrado apresentada no Programa de Pós Graduação em Física da Universidade do Estado de Santa Catarina, 2015.

QI, J. B et al. Mechanical and Tribological Properties of Non-Hydrogenated DLC Films Synthesized by IBAD, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 128-129, 2000, pp. 324-328.

QÚIMICA VIVA. As variedades Alotrópicas do Carbono. Conselho Regional de Química. São Paulo. 1996.

ROBERTSON, J. Diamond-like amorphous carbon. *Materials Science and Engineering R*, v. 37, p. 129-281, (2002).

SCHWAN, J.; et al; Raman spectroscopy on amorphous carbon films. *J. Appl.Phys.* 80 (1996) 440.

TAMOR, M. A.; VASSEL, W. C. Raman fingerprinting of amorphous-carbon films. *Journal of Applied Physics*, v. 76, p. 3823-3830, Sept. 1994.

TERASAWA, T. & SAIKI, K. Growth of graphene on Cu by plasma enhanced chemical vapor deposition. *Carbon N. Y.* 50, 869–874 (2012).

VALADARES, M. F. Microscopia Eletronica de Varredura. Notas de aula: MEM – Microscopia Eletrônica de Materiais, PGCEM - Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, UDESC, Joinville, 2015.

VISHWANATHAN, S. Plasma enhanced chemical vapor deposition of diamond like carbon films using acetylene. New Jersey Institute of Technology. Department of Materials Science and Engineering. 1998.

VLASSIOUK, I. et al. Role of Hydrogen in Chemical Vapor Deposition Growth of Large Single-Crystal Graphene. *ACS Nano* 5, 6069–6076 (2011).

WALLACE, P. R. The band theory of graphite. *Phys. Rev.* 71, 622–634 (1947).

WENZEL, R. N. Resistance of Solid Surfaces to Wetting by Water. *Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 28, pp. 988-994, 1936.

YUAN, Y.; LEE, T. R.; Contact Angle and Wetting Properties. *Surface Science Techniques*, Berlin Heidelberg, 2013.

ZANCAN, P. Influência dos parâmetros de deposição na molhabilidade de filmes de a-C:H. Dissertação de Mestrado – Universidade do Estado de Santa Catarina. Joinville, 2017



