

UNIVERSIDADE DO ESTADO DE SANTA CATARINA - UDESC  
CENTRO DE CIÊNCIAS TECNOLÓGICAS – CCT  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA – PPGF

KELAINE CHAVES GOMES HÖFELMANN

Espectroscopia Raman por Transformada de Fourier e análise de  
molhabilidade nos filmes finos de carbono amorfo hidrogenado  
(a-C:H)

Joinville, SC  
2013

KELAINE CHAVES GOMES HÖFELMANN

Espectroscopia Raman por Transformada de Fourier e análise de  
molhabilidade nos filmes finos de carbono amorfo hidrogenado  
(a-C:H)

Dissertação apresentada para obtenção do título de Mestre  
em Física da Universidade do Estado de Santa Catarina,

Centro de Ciências Tecnológicas - CCT.

Orientador (a): Dra. Mônica de Mesquita Lacerda

Co-Orientador: Dr. Ricardo A. de S. Zanon

Joinville, SC  
2013

## FICHA CATALOGRÁFICA

H697E

Höfelmam, Kelaine Chaves Gomes.

Espectroscopia Raman por Transformada de Fourier e análise de molhabilidade nos filmes finos de carbono amorfo hidrogenado (a-C:H)/ Kelaine Höfelmam;

Orientador: Dra. Mônica de Mesquita Lacerda

Joinville – SC, 2013

65f.: il ; 30cm

Incluem referências.

Dissertação (mestrado) - Universidade do Estado de Santa Catarina, Centro de Ciências Tecnológicas, Mestrado em Física, Joinville, 2013.

1. A-C:H. 2. Molhabilidade. 3. FT Raman

CDD 530

*À Deus e a minha família*

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente quero começar agradecendo ao meu Deus, pois Ele é o meu Refúgio e fortaleza, socorro bem presente na angústia. Obrigada Senhor por estar ao meu lado sempre.

Agradeço a toda a minha família principalmente aos meus pais, que tenho sido alvo dos seus incentivos, investimentos e principalmente orações. Nunca mediram esforços para me educar e amar. Aos meus Sogros Matilde e Alfonso. Minhas irmãs Karine, Kamila e meu cunhado Jean. E principalmente ao meu maridão Jailton Höfelmann que tanto amo, ele é meu companheiro e grande amigo, sempre tem me apoiado nos estudos e principalmente teve muita paciência diante de tantos afazeres.

Aos meus orientadores Mônica e Ricardo, pelos conhecimentos e o tempo dedicado a esse trabalho. Professor Ricardo pelos momentos destinados ao laboratório e a professora Mônica que aceitou me orientar a distância, pela hospedagem em sua casa, pela paciência e pelo carinho.

Ao Márcio por ter me ensinado e me acompanhado no laboratório, obrigada por ser tão dedicado e prestativo ao trabalho.

A todos aos meus amigos aqui conquistados: Alex, Douglas, Jorge, Thiago, Denilson, Júlio, Amanda, Anderson, Cláudia, Cristiane, Fernanda e Marçal obrigada pelas muitas risadas e companheirismo.

Por fim, serei eternamente grata a minha amiga Anne Krüger pela amizade, desde a graduação temos estudado juntas. E as minhas amigas Ana Carolina, Juliana e Iara que tanto amo.

## **LISTA DE ABREVIATURA**

a-C:H – Carbono amorfo hidrogenado

DLC – *Diamond Like Carbon*

UVBA – Ultravioleta de baixa atividade

GBA – Gama de baixa atividade

PECVD – *Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition*

AC – Ângulo de Contato

IV- Infravermelho

UV- Ultravioleta

# SUMÁRIO

<b>1 Introdução</b>	<b>10</b>
<b>2 Fundamentos teóricos</b>	<b>13</b>
2.1 Carbono amorfó hidrogenado .....	13
2.2 Molhabilidade .....	16
2.2.1 Energia superficial .....	18
2.3 Espectroscopia Raman.....	20
2.3.1 Raman de materiais de carbono.....	23
<b>3 Técnicas Experimentais</b>	<b>27</b>
3.1 Deposição de filmes.....	27
3.1.1 Sistema de deposição.....	28
3.2 Técnicas de análise .....	29
3.2.1 FT Raman .....	29
3.2.2 Medidas de ângulo de contato .....	31
<b>4 Resultados Experimentais e discussão</b>	<b>33</b>
4.1 Radiações Gama, Alfa e UV.....	33
4.1.1 Incidência de Gama de baixa atividade (GBA). ....	33
4.1.2 Radiação de partículas alfa. ....	34
4.1.3 Incidência de Ultravioleta .....	34
4.2 Resultados.....	35
4.2.1 Variação de Temperatura.....	35
4.2.2 Variação de pressão. ....	42
4.2.2.1 Microestrutura. ....	43
4.2.2.2 Molhabilidade de filmes de a-C:H.....	53

4.2.2.3 Tensão superficial.....	56
4.2.2.3.1 1º Método .....	57
4.2.2.3.2 2º Método. ....	60
<b>5 Conclusão e Perspectivas</b>	<b>62</b>

## RESUMO

A molhabilidade de filmes de a-C:H depositados por PECVD com diferentes temperaturas e pressões de deposição foi analisada antes e depois da exposição a radiação gama de baixa atividade, ultravioleta de baixa energia e partículas alfa. Discos de aço M2 e silício monocristalino foram usados como substrato. A pressão de base do sistema foi mantida em  $10^{-5}$  Torr. Plasma de gás acetileno puro foi utilizado como fonte de carbono. A temperatura de deposição variou desde a temperatura ambiente até 200°C e ao variarmos a pressão de deposição ela foi de 0,1 Torr até 3,0 torr. Todas as amostras foram irradiadas durante 15 minutos e foram localizadas a 10 cm de distância das fontes de gama e de partículas alfa e a 5,5 cm da fonte de UV. Amostras irradiadas mostram mudanças de estado de molhabilidade devido. Espectroscopia Raman em 1064 nm foi utilizada para investigar a modificação estrutural dos filmes de a-C:H. Os resultados mostram bandas D e G típicas de materiais de carbono amorfo, além de bandas representando ligações sp. O cálculo da tensão superficial foi usado para compreender o papel da radiação no caráter de molhabilidade das amostras e facilitar o controle das mudanças de estado hidrofóbico/hidrofílico dos filmes de a-C:H.

**Palavras chave:** Carbono Amorfo Hidrogenado, Molhabilidade, Radiação Gama, Radiação UV, Partículas Alfa e Espectroscopia Raman

## ABSTRACT

The wettability of a-C:H films deposited by PECVD at different temperatures and deposition pressure were analyzed before and after exposing them to low activity gamma radiation, ultraviolet of low energy and alpha particles. M2 steel disks and silicon were used as substrates. The base pressure was kept under  $10^{-5}$  Torr. Plasma of pure acetylene gas was used as a carbon source. The deposition temperature ranged from room temperature up to 200 °C. The deposition pressure varied from 0.1 Torr up to 3.0 Torr. All samples were irradiated for 15 minutes and were located 10 cm away from the source of gamma rays and alpha particles and 5.5 cm from the UV source. Samples exposed show changes in the state of wettability due to radiation. Raman Spectroscopy at 1064 nm was used to investigate the structural modification of the a-C:H films. The results show typical D and G bands of amorphous carbon materials besides a band indicating the presence of sp bonds. The surface tension was calculated to understand the influence of radiation on the wetting character of a-C:H samples. Thus to facilitate the control of reversing wettability of the films.

**Key-words:** Hydrogenated Amorphous Carbon, Wettability, Gamma Radiation, UV Radiation, Alpha Particles and Raman Spectroscopy

# Capítulo I- INTRODUÇÃO

O carbono é um elemento químico abundante, que possui uma grande versatilidade devido à facilidade de formar estruturas estáveis quando ligados a átomos da mesma espécie. Essa versatilidade ocorre devido a três possíveis hibridizações de seus orbitais eletrônicos ( $sp$ ,  $sp^2$  e  $sp^3$ ). Dependendo da hibridização predominante da estrutura, o carbono pode apresentar diversas propriedades físicas, desde condutores a isolantes elétricos. Se predominantemente  $sp^2$ , o carbono é condutor elétrico e térmico; se predominantemente  $sp^3$ , ele é isolante elétrico e condutor térmico. A aglomeração grafítica determina as propriedades ópticas e elétricas dos filmes de carbono, enquanto átomos tetraédricos  $sp^3$  controlam as propriedades mecânicas e a dureza do material [1, 2]. Devido essa versatilidade do carbono, que possuem duas formas cristalinas, o grafite e o diamante e inumeráveis estruturas amorfas intrínsecas e hidrogenadas impulsionaram ainda mais o estudo desse elemento desde meados da década de 1980[1,2].

Os filmes de carbono amorfó hidrogenado (a-C:H) crescidos através da técnica de deposição química na fase vapor assistida por plasma ( *Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition – PECVD* ) possuem uma mistura de hibridizações  $sp^2$ ,  $sp^3$  e até mesmo  $sp$ , a concentração de hidrogênio nos filmes de carbono amorfó hidrogenado (a-C:H) podem variar de zero até 70%. Filmes com alto teor de H chamamos de materiais poliméricos (PLC), O filme de carbono tipo diamante (DLC) possui concentrações baixas de H, até 20%, possui uma fração significativa de ligações  $sp^3$ , porém predominantemente  $sp^2$ . O DLC pode ter uma alta dureza mecânica, inércia química, transparência óptica [22]. DLCs com maior teor de  $sp^3$  (80-90%) são chamados de carbono amorfó tetraédrico (ta-C) e carbono amorfó tetraédrico hidrogenado (ta-C:H). Os filmes de a-C:H têm recebido grande atenção nas últimas décadas devido a sua grande aplicabilidade em diversos campos científicos e tecnológicos tais como revestimento para proteção de ferramental de aço; para uso em prótese e implantes biológicos; como recobrimento de baixo atrito em discos rígidos e como protetor de janelas ópticas [1-6]. A busca por aplicações tecnológicas para este material ganha interesse devido às inumeráveis formas de crescimentos com fácil controle de suas propriedades físicas e baixo custo.

A espectroscopia Raman vem sendo utilizada para a caracterização de materiais porque obtêm informações sobre a estrutura, a geometria molecular e o grau de desordem de materiais em geral. Esta técnica é muito usada devido à facilidade de manipulação, preparação

e porque promove uma análise rápida e eficaz das amostras. Ela é baseada no efeito Raman que é o espalhamento inelástico da luz ao interagir com as vibrações de rede do material.

Esta técnica nos permite estudar filmes finos de a-C:H grafíticos, ou poliméricos ou do tipo diamante, graças as diferenças existentes entre os modos de vibração dos diversos estados de hibridização do átomo de carbono. Os espectros Raman de todos os materiais carbonosos exibem picos característicos na região entre 1000 e 1800 cm<sup>-1</sup>.

Neste contexto, o objetivo do nosso trabalho é relacionar a microestrutura dos filmes analisados por espectroscopia Raman com suas características de molhabilidade, um filme de a-C:H pode ter caráter hidrofílico onde a gota ao incidir sobre o mesmo se espalha, hidrofóbico e super hidrofóbicos onde a gota tem pouca aderência a superfície. As principais mudanças na molhabilidade se dá após a exposição dos mesmos às radiações gama, UV e partículas alfa [3], elas modificam a molhabilidade da superfície dos filmes de a-C:H de forma controlada. Uma aplicação de grande importância a esse estudo é a produção de revestimentos que tenham características hidrofílicas ou hidrofóbicas, para fins biológicos, de impermeabilização, de auto-limpeza ou como superfícies anti-oxidantes[1-6].

Ganhou muita atenção nos dois últimos anos à pesquisa para se obter estruturas super hidrofóbicas “efeito lótus” devida a sua prática aplicação. Filmes de DLC são depositados em diversos substratos um exemplo é o titânio, visto que esse material é amplamente utilizado nos campos da indústria aeroespacial, a indústria química, máquinas e dispositivos médicos. A espectroscopia Raman é utilizada para investigar as ligações apresentadas nos filmes [50-53].

O presente trabalho foi dividido em capítulos. No *segundo capítulo* apresentamos uma introdução teórica, onde serão abordados temas sobre as redes de carbono amorfo hidrogenado e suas formas alotrópicas, tensão superficial, espectroscopia Raman e Raman de materiais de carbono.

No *terceiro capítulo* estão apresentadas as principais técnicas experimentais utilizadas nesse trabalho, que inclui a técnica de deposição química de filme assistida por plasma (PECVD), os parâmetros usados para a deposição dos mesmos, o tensímetro óptico usado para medir o ângulo de contato e a descrição do equipamento Raman.

No *quarto capítulo* apresentamos os resultados da análise dos filmes de a-C:H depositados com variação de temperatura e variação da tensão elétrica. Os filmes sobre substratos de aço e silício foram expostos às radiações gama, UV e partículas alfa com intuito de modificar o estado de molhabilidade.

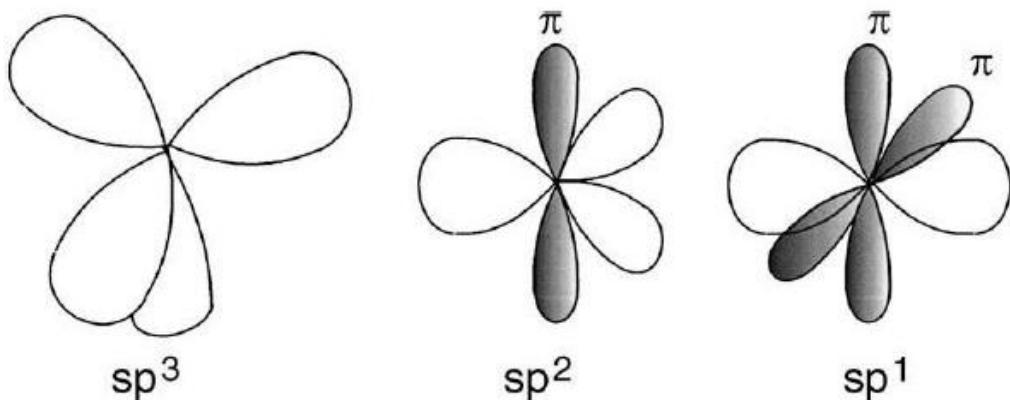
Finalmente, no último capítulo discutimos sobre as conclusões do nosso trabalho e as perspectivas futuras.

## Capítulo II- FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Para que haja uma compreensão dos resultados obtidos neste trabalho, é apresentada neste capítulo uma revisão sobre os filmes de carbono amorfó hidrogenado, espectroscopia Raman, molhabilidade e tensões superficiais.

### 2.1 Carbono Amorfo Hidrogenado

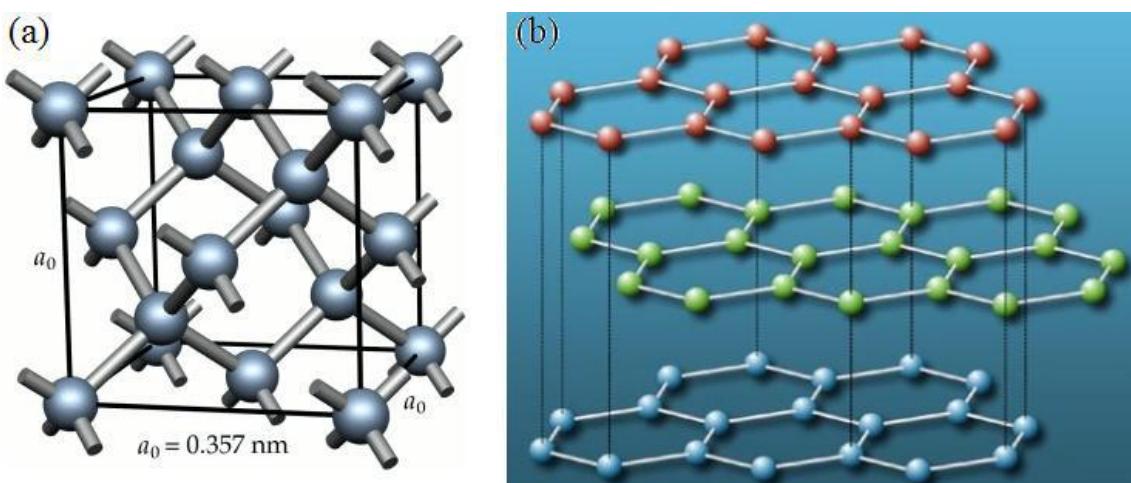
Carbono, nome dado por Lavoisier em 1789 que tem origem no latim *carbo* que significa carvão, é um elemento químico representado pelo símbolo **C**. Tem número atômico 6 (6 prótons e 6 elétrons), massa atômica 12u e se encontra na fase sólida a temperatura ambiente. Na natureza podemos encontrá-lo em várias formas alotrópicas: grafite, diamante, fulerenos e nanotubos. Essas formas alotrópicas do carbono possuem uma estrutura cristalina bem definida. Existe, porém as formas do carbono que são amorfas, estrutura desorganizada com baixo grau de cristalinidade. Em nosso cotidiano podemos encontrá-los em uma larga escala como no *negro de fumo* (usado em pneus, tintas, papel carbono), o *carvão comum* (de uso doméstico como combustível em churrasqueiras, na fabricação de filtros) e o *coque*, usado em siderúrgicas. O carbono pode formar tanto estruturas cristalinas quanto amorfas, devido ao fato de poder formar moléculas com três diferentes hibridizações  $sp^1$ ,  $sp^2$  e  $sp^3$ . A figura 1 mostra uma representação esquemática das três formas de hibridização do carbono.



**Figura 1:** Os quatro elétrons mais externos do carbono são capazes de se organizarem em ligações  $sp$  linear,  $sp^2$  trigonal planar e  $sp^3$  tetraédricas. Os orbitais vazios são híbridizados e os cheios são orbitais p não híbridizados.

As ligações químicas entre átomos de carbono formam duas interações distintas: pela interpenetração de dois orbitais híbridos no mesmo eixo dando a origem a ligações  $\sigma$  ou pelo alinhamento paralelo de orbitais p puros originando ligações  $\pi$ . Na configuração  $sp^3$ , cada um

dos quatro elétrons de valência do carbono está em um orbital  $sp^3$  tetragonalmente direcionado, fazendo uma ligação  $\sigma$  forte com o átomo adjacente, obtém um ângulo entre si de  $109,5^\circ$ . O diamante, constituído apenas por átomos de C  $sp^3$  são arranjados em uma estrutura cúbica de face centrada (fcc) com dois átomos na base como mostra a figura 2(a). Tem como características ser duro, inflexível, isolante elétrico e transparente na região visível. O diamante é amplamente utilizado na fabricação de ferramentas mecânicas empregadas no corte e perfuração de materiais duros como vidros, cerâmicas e no polimento do próprio diamante [3].



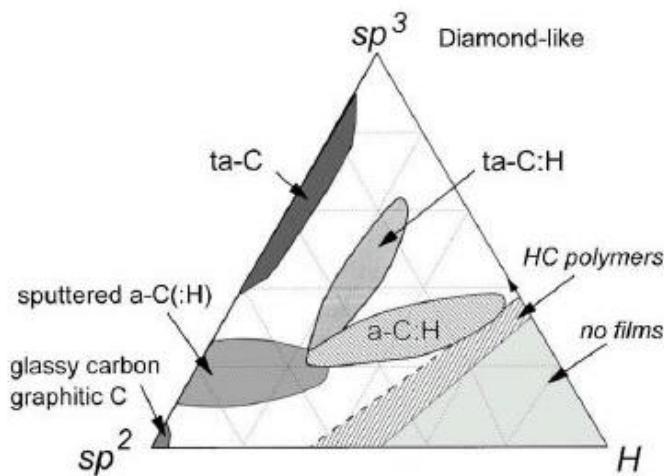
**Figura 2: Estrutura Cristalina (a) do Diamante (b) do grafite.**

Grafite monocristalino é 100%  $sp^2$ , nela contém três dos quatro elétrons de valência estão em orbitais  $sp^2$  trigonalmente direcionados, formando ligações  $\sigma$  com os átomos de carbono no plano com um ângulo de  $120^\circ$  entre si. O quarto elétron ocupa um orbital p puro ortogonal a esse plano das ligações  $\sigma$ . Esse orbital forma ligações  $\pi$  com um ou mais orbitais  $\sigma$  vizinhos. Os átomos de carbono do grafite formam redes planas de anéis hexagonais paralelas entre si, figura 2 (b). Embora a ligação dupla seja mais forte que a  $\sigma$ , fazendo com que os átomos de carbono em um plano grafítico estejam fortemente ligados, a interação entre esses planos é fraca do tipo  $\pi$  [4]. Devido a essa interação, os planos grafíticos podem deslizar uns sobre os outros com facilidade, o que o torna um ótimo lubrificante sólido.

Na configuração  $sp^1$ , dois elétrons de valência estão em orbitais híbridos que dão origem a ligações planares do tipo  $\sigma$ - $sp$  na direção z. Os outros dois elétrons são colocados em orbitais  $p\pi$ , direcionados nos eixos y e z e que dão origem a ligações do tipo  $\pi$ .

A estrutura eletrônica do carbono permite que o elemento forme estruturas amorfas. Os filmes de carbono amorfos têm uma mistura de hibridizações do tipo  $sp^2$  e  $sp^3$  e até mesmo  $sp^1$ .

Eles são produzidos como um sólido fino isotropicamente desordenado. A distribuição das várias formas de misturas amorfas está mostrada na Figura 3 [5].



**Figura 3:** Diagrama ternário fase de carbonos amorfos. Os três vértices correspondem a grafite ( $sp^2$ ), diamante ( $sp^3$ ) e hidrogênio [28].

A figura 3 apresenta as classificações das estruturas amorfas de carbono, em função da composição do material em relação à hibridização e à concentração de hidrogênio [5,6]. Os vértices do diagrama representam as três formas cristalinas do carbono, grafite (carbono 100%  $sp^2$ ), diamante (carbono 100%  $sp^3$ ) e o hidrogênio puro. As possíveis estruturas de carbono amorfo (a-C) estão representadas na linha que liga o grafite ao diamante e são divididas em três grupos, são eles: a-C tipo diamante (*DLC – Diamond Like Carbon*), a-C tipo grafítico (*GLC – Graphitic Like Carbon*) e a-C tipo tetraédrico ( *ta-C – Tetraedral Like Amorphous Carbon* ) [5].

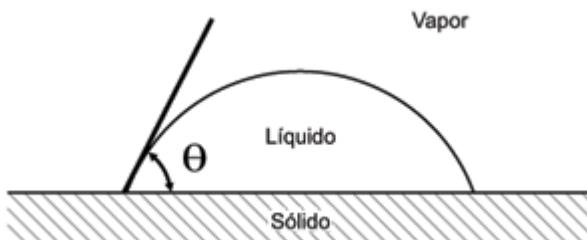
A pesquisa e o desenvolvimento de materiais nanoestruturados à base de carbono é uma necessidade para o crescimento e avanço das indústrias aeroespaciais, biomédicas e eletrônicas. Um dos materiais que vem sendo utilizado na atualidade é o *DLC*. Podemos definir o *DLC* como carbono amorfo a-C ou carbono amorfo hidrogenado a-C: H com uma fração significativa de ligações  $sp^3$  entre atomos de carbono. O *DLC* pode ter uma elevada dureza mecânica, grande inércia química, com propriedades ópticas e elétricas dependentes da fração de carbono  $sp^3$  em sua estrutura [6]. Filmes *DLC* são utilizados como revestimentos protetores de janelas ópticas em discos magnéticos de armazenamento, em peças de automóveis, em revestimentos biomédicos, em ferramentas de corte, em lâminas de barbear, em óculos de sol e em dispositivos micro-electromecânicos [7]. *DLCs* com maior fração de

átomos de carbono  $sp^3$  (80-90%) são chamados de carbono amorfó tetraédrico (ta-C) e o carbono amorfó tetraédrico hidrogenado (ta-C:H). Quando um filme de a-C:H possui um percentual alto entre 40% e 50% de H podemos chamá-lo de carbono amorfó hidrogenado tipo polimérico (PLCH), um material macio e com baixa densidade [6]. Filme de a-C:H com baixo conteúdo de H (menos de 20%) possuem alta quantidade de carbono  $sp^2$  e são chamados de carbono amorfó hidrogenado do tipo grafítico (GLCH) [6,7].

## 2.2 Molhabilidade

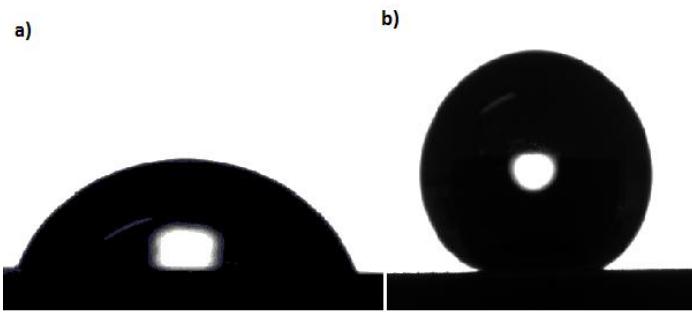
Todo material possui a capacidade de reter ou não moléculas de água. Chamamos este estado de molhabilidade, na qual possui dois estados definidos: hidrofílico e hidrofóbico.

A molhabilidade de um material pode ser obtida calculando-se o ângulo formado entre a gota de um líquido qualquer e a superfície sólida. A figura 4 representa esquematicamente a definição de ângulo de contato entre duas superfícies.



**Figura 4:** Figura representativa do ângulo de contato  $\theta$  formado entre a gota líquida e a superfície sólida.

Para definir os estados de molhabilidade utilizaremos a magnitude dos ângulos de contato da seguinte maneira: quando inferiores a  $90^\circ$  as superfícies são chamadas hidrofílicas; para ângulos que vão desde  $90^\circ$  até valores próximos de  $120^\circ$  as superfícies são consideradas hidrofóbicas. Para ângulos de contato com valores maiores do que  $120^\circ$  as superfícies recebem o nome de super-hidrofóbicas. [8,9]. A figura 5 mostra duas imagens, de gotas de água assentadas sobre filmes finos de a-C:H, depositados sob condições diferentes, com características hidrofílicas e super-hidrofóbicas.



**Figura 5:** Imagem da gota de água colocada sobre filmes de a-C:H (a) Superfície hidrofílica (b) Superfície super-hidrofóbica feita no laboratório de óptica da UDESC.

Os estudos ligados a molhabilidade tiveram início no século XIX quando Thomas Young em 1805 obteve uma equação com base na idéia do equilíbrio de forças. A figura 6 mostra as tensões superficiais do líquido ao entrar em contato com o sólido. A equação 2.1 é intitulada *Equação de Young* e relaciona o ângulo de contato ( $\theta$ ) entre uma superfície sólida e o líquido e as tensões superficiais nas interfaces líquido-vapor ( $\gamma_{LV}$ ), sólido-líquido ( $\gamma_{SL}$ ) e sólido-vapor ( $\gamma_S$ ) [8-12].



**Figura 6:** Relação entre o ângulo de contato e as tensões superficiais encontradas na equação de Young.

$$\gamma_{LV} \cos \theta = \gamma_S - \gamma_{SL} \quad (2.1)$$

Em 1830, Gauss introduziu o conceito de balanço de energia de superfície aplicado ao fenômeno da capilaridade [8-11]. Já em 1880, Gibbs deu importantes contribuições à termodinâmica de sistemas sólido-líquido-vapor, propiciando uma base matemática mais detalhada [8-10].

O conceito de energia de superfície foi introduzido por Willard Gibbs em 1880. Na próxima seção analisaremos o papel desta energia de superfície.

### 2.2.1 Energia Superficial

Uma gota de água ao entrar em contato com uma superfície pode apresentar formatos e ângulos diferentes devido à interação da água com a superfície do material. Para compreendermos melhor esse conceito de energia superficial usaremos um líquido como exemplo. Para ocupar uma posição de menor energia potencial, átomos e moléculas movem-se livremente, onde as forças atrativas e repulsivas em um dado ponto agem em todas as direções. As partículas que se encontram na superfície possuem forças dirigidas para dentro do líquido [13-15], mostrado na figura 7. Esse comportamento faz com que a superfície do líquido-vapor esteja sob tensão, à *tensão superficial* do líquido ( $\gamma_{LV}$ ), medida em N/m é justamente a diferença entre as energias das espécies na superfície e no interior do material. Ela pode ser entendida como o trabalho necessário para aumentar a área da superfície em um processo isotérmico em unidades de J/m<sup>2</sup> [13-16].

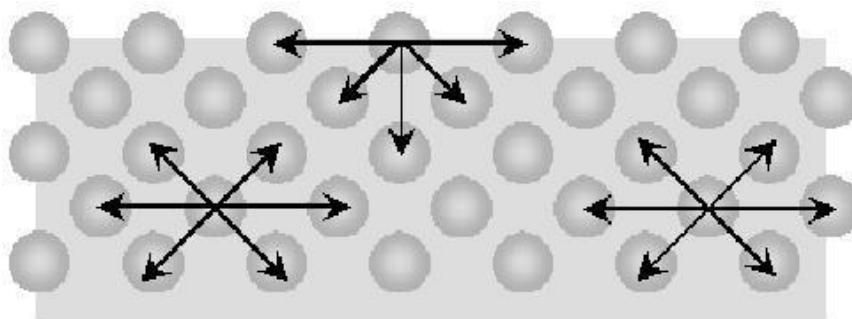


Figura 7: Representação da tensão superficial de um líquido.

Superfícies hidrofílicas são caracterizadas por um nível alto de energia de superfície, enquanto superfícies hidrofóbicas possuem baixa energia superficial. A adesão de um material sobre outro depende das suas energias, ou seja, quanto maior a energia, melhor será a adesão dos materiais [14-16].

A equação de Dupré, mostrada na equação 2.2, se dá pela relação entre o trabalho de adesão  $Wa$  entre o sólido e o líquido e as tensões superficiais sólida  $\gamma_s$ , da interface sólido/líquido  $\gamma_{SL}$  e do líquido  $\gamma_{LV}$

$$Wa = \gamma_{LV} + \gamma_s - \gamma_{SL}, \quad (2.2)$$

A equação 2.2 representa o trabalho realizado para espalhar um líquido. A combinação das equações de Young (2.1) e Dupré (2.2) dá à equação de Young-Dupré (2.3), que nos permite

conhecer o trabalho de adesão por meio de duas grandezas, a tensão superficial do líquido e o ângulo de contato [14-16].

$$Wa = \gamma_{LV}(\cos \theta + 1) \quad (2.3)$$

Em 1964, Fowkes propôs que a energia superficial pode ser escrita como a soma das interações dispersivas ( $\gamma_d$ ) e polares ( $\gamma_p$ ) como mostra a equação (2.4) [14].

$$\gamma = \gamma_d + \gamma_p \quad (2.4)$$

A componente polar ( $\gamma_p$ ) inclui interações do tipo dipolo/dipolo, dipolo/dipolo-induzido e ligações de hidrogênio. A componente dispersiva ( $\gamma_d$ ) engloba as interações do tipo dipolo-induzido e tem papel fundamental em fenômenos como a adesão e absorção. Segundo Fowkes as interações dispersivas contribuem para o trabalho de adesão, que é expresso pela média da energia da superfície dispersiva, como é mostrado na equação 2.5 [13,14 e 15].

$$Wa = 2 \cdot (\gamma_s^d \gamma_{LV}^d)^{1/2} \quad (2.5)$$

A equação 2.5 pode ser estendida para uma forma mais geral, que relaciona também a contribuição polar da energia de superfície, como mostra na equação 2.6.

$$Wa = 2(\gamma_s^d \gamma_{LV}^d)^{1/2} + 2(\gamma_s^p \gamma_{LV}^p)^{1/2} \quad (2.6)$$

Por esta equação pode-se estimar o valor  $\gamma_s^d$  onde apenas forças dispersivas atuam no líquido, como é o caso de hidrocarbonetos líquidos por exemplo [13-15].

Igualando a equação 2.6 com a equação de Young-depré (2.3), obtém:

$$\gamma_{LV}(\cos \theta + 1) = 2 \cdot (\gamma_s^d \gamma_{LV}^d)^{1/2} + 2(\gamma_s^p \gamma_{LV}^p)^{1/2} \quad (2.7)$$

A equação 2.7 é conhecida como aproximação da média geométrica, e fornece um mecanismo bastante prático para estimar a energia de superfície de um sólido [13-15].

## 2.3 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica de caracterização muito utilizada na investigação da estrutura microscópica da matéria. As técnicas espectroscópicas fornecem informações detalhadas sobre os níveis de energia dos materiais estudados.

Após a descoberta do efeito Compton em 1923 por A. H. Compton, Chandrasekhara Venkata Raman nascido no sul da Índia, observou em 1928 quando um feixe de luz monocromática com uma freqüência transpunha um material, a luz espalhada era composta não apenas por radiação com a mesma freqüência, mas ainda por uma série de outras linhas menos intensas. Raman com esse estudo ganhou um prêmio Nobel em 1930, esse efeito leva o seu nome.

O equipamento utilizado para observar tal fenômeno era simples, Raman usou um espetrômetro de bolso, a luz do sol como fonte de irradiação e o olho humano como detector. Notou que após incidir um feixe de luz monocromático sobre a amostra a radiação sofria uma mudança de direção. Examinando com um espetrógrafo verificou que além da linha da radiação incidente havia outras linhas com pequenas modificações, devidas ao espalhamento inelástico que modifica a direção e varia o comprimento de onda da radiação incidente. No espalhamento elástico os fótons da radiação somente mudam de direção. O espalhamento inelástico é chamado de espalhamento Raman, e o espalhamento elástico é conhecido como espalhamento Rayleigh [18].

Para explicar o modelo clássico de espectroscopia Raman considera-se o momento de dipolo induzido pelo campo elétrico da radiação incidente. Para que haja espalhamento Raman deverá haver um momento de dipolo induzido pela radiação eletromagnética, ou seja, a presença de um campo elétrico provoca, em uma molécula, um deslocamento da nuvem eletrônica em relação aos núcleos; os centros das cargas positivas e negativas não mais coincidirão, havendo formação de um dipolo induzido [18,19].

A radiação incidente com campo elétrico  $\vec{E}$  interage com o meio material, este campo induz um momento de dipolo nesse meio. Como resultado, os elétrons vibram com a frequência da radiação incidente. Esta vibração é responsável pela variação da polarizabilidade  $\alpha$  com a posição associada a um modo normal de vibração do material. Do ponto de vista clássico o vetor momento de dipolo induzido pode ser escrito como mostrado na equação 2.10 [20]:

$$\vec{P} = \alpha \vec{E} \quad (2.10)$$

Caso a radiação incidente e o momento de dipolo induzido no material tenham a mesma direção, podemos dizer que a polarizabilidade é escalar. O caso geral considera a polarizabilidade elétrica um tensor (tensor Raman-  $\alpha$ ), que dado pela matriz representada na equação 2.11:

$$\alpha = \begin{vmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{vmatrix} \quad (2.11)$$

Desenvolvendo em série de Taylor os componentes da polarizabilidade  $\alpha$  dependente da coordenada generalizada  $Q$ , encontra-se a equação (2.12):

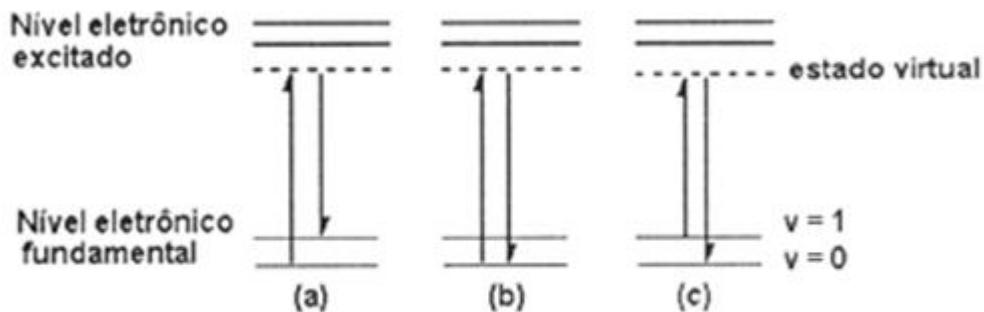
$$\alpha_{ij} = (\alpha_{ij})_0 + \sum_k \left( \frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 Q_k \quad (2.12)$$

O primeiro termo representa um componente do tensor da polarizabilidade da molécula, que é responsável pelo espalhamento Rayleigh. O segundo termo vale para o efeito Raman que tanto pode levar o espalhamento Raman Stokes, quanto anti-Stokes;  $Q_k$  representa a coordenada normal para o modo vibracional  $k$ .

Normalmente podemos observar que há uma representação do espalhamento Raman e Rayleigh pelos esquemas da Figura 8 onde é mostrado um estado virtual ou estado intermediário, que é quando a radiação eletromagnética interage com a matéria através do seu campo elétrico elevando a molécula até esse estado virtual. O estado virtual pode ter sua energia relaxada de dois modos: pode retornar ao estado vibracional original (espalhamento elástico da luz ou espalhamento Rayleigh) ou pode retornar em um estado diferente de energia (espalhamento inelástico ou espalhamento Raman).

O espalhamento inelástico da luz pode resultar tanto em um fóton de menor energia quanto em um fóton de maior energia. O primeiro esquema indica o processo para o espalhamento Raman Stokes. O fóton de energia  $h\nu_0$  encontra a molécula no estado vibracional fundamental e leva o sistema a um estado virtual, em seguida o sistema decai e o fóton espalhado deixa a molécula em um estado vibracionalmente excitado (fig 8 a). A diferença de energia entre o fóton incidente e o espalhado é a mesma energia necessária para excitar esse nível vibracional. No segundo esquema, o fóton leva o sistema para o estado virtual e retorna ao estado fundamental com a mesma energia, representado o espalhamento

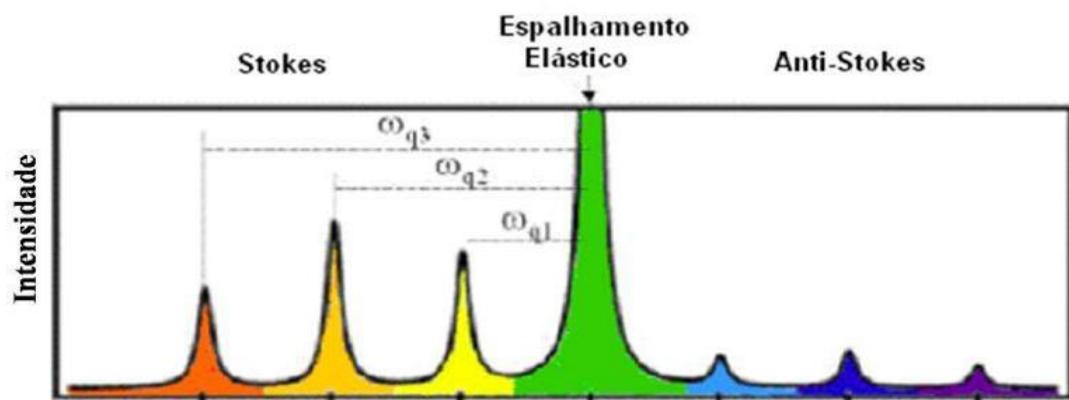
Rayleigh (fig 8 b). No terceiro esquema, espalhamento anti-Stokes, o fóton encontra a molécula em um estado vibracional excitado (fig 8 c). Quando a molécula retorna ao estado fundamental a partir de um estado virtual, um fóton com maior energia que o fóton incidente decai [18-21].



**Figura 8: Espalhamento de luz:** (a) espalhamento inelástico (região Stokes); espalhamento elástico (Rayleigh); (c) espalhamento inelástico (região anti-Stokes) [21].

Os esquemas acima nos levam a pensar que existe uma absorção seguida de emissão, mas não é isso que ocorre, porque o estado virtual não é um auto-estado. A molécula após a colisão com o fóton sofre perturbação em todos os estados de energia, relaxando em seguida com espalhamento de radiação [19,20].

Os espectros nas regiões Stokes e anti-Stokes apresentam diferentes intensidades, em que o espalhamento anti-Stokes tem intensidade menor que o Stokes. Isso ocorre devido à população que decresce devido à lei de distribuição de Boltzman. Existe um número finito de moléculas que já estão vibracionalmente excitadas. Na Figura 9 podemos observar essas intensidades.



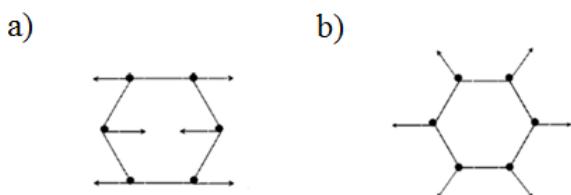
**Figura 9: Ilustração do espectro Raman [18]**

Um espectrômetro Raman dispersivo funciona da seguinte maneira: Ao incidir a luz de um laser em uma amostra a ser analisada a radiação espalhada é dispersa através de uma rede

de difração chegando até o detector. O sinal que chega ao detector é convertido na forma de espectro. O espectro Raman mostra o número de fótons espalhados (intensidade da Radiação espalhada) detectados em função do deslocamento Raman, que nada mais é do que uma forma de representar a diferença de energia da radiação incidente e da espalhada. Usamos o equipamento Raman por Transformada Fourier, no qual em vez de utilizar uma rede de difração, espelhos refletores são usados para separar os feixes e conduzi-los ao detector. Neste trabalho utilizamos um detector germânio que nos garante um sinal com o mínimo de ruído possível.

### 2.3.2 Raman de materiais de Carbono

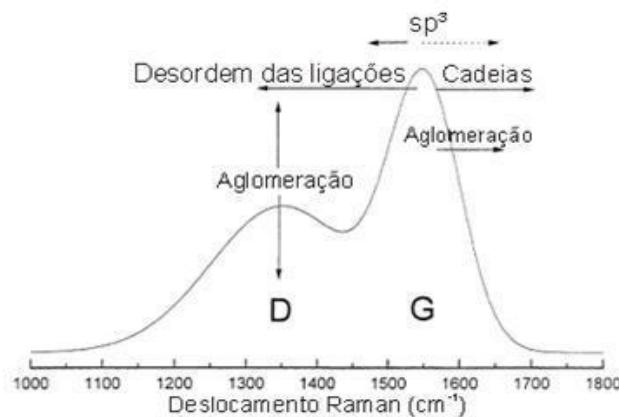
O espectro de espalhamento Raman, para estruturas grafíticas desordenadas de carbono apresenta dois picos característicos, um próximo de  $1580\text{ cm}^{-1}$  e outro próximo de  $1350\text{ cm}^{-1}$ , conhecidos na bibliografia como picos *G* e *D*, respectivamente. O pico *G* (*grafite*) se encontra na região de  $1580\text{ cm}^{-1}$  ocorre devido aos modos vibracionais presentes em todas as ligações C=C, ou seja, está presente em todas as formas  $\text{sp}^2$  (figura 10 a). Este modo é ativo em todos os sítios  $\text{sp}^2$ , seja na forma de cadeias alifáticas que pode ser chamado também de cadeias abertas ou acíclicas, ou na forma de anéis. A banda G corresponde ao pico gerado pelo espalhamento Raman de primeira ordem envolvendo apenas um fônon. Já o pico *D* (*desordem*), embora também seja relacionado às ligações tipo  $\text{sp}^2$ , é referente ao modo vibracional tipo respiração de anéis como mostra a figura 10 (b). Este modo é proibido para o grafite monocristalino, tornando-se ativo somente na presença de desordem estrutural [21-24].



**Figura 10:** Movimento dos átomos de carbono  $\text{sp}^2$  (a) banda G (b) banda D [21 e 22].

Ferrari e Robertson [21-24] estudando diferentes estruturas amorfas de carbono e analisando os espectros Raman sugeriram que as mudanças microestruturais em filmes de a-C podem ser escritas de acordo com a posição, largura e intensidade dos picos G e D. A figura

11 mostra um esquema dos fatores que afetam a altura e a posição dos picos para carbono amorfo.



**Figura 11:** Esquema que governa as mudanças das bandas D e G para espectros Raman [21].

Esse modelo consiste em descrever o comportamento da posição do pico *G* e da razão entre as intensidades dos picos *D* e *G*, chamada razão *ID /IG* que também pode estar associada com os tamanhos dos aglomerados dos sítios  $sp^2$  nos filmes de carbono amorfo. Eles concluíram que conhecendo-se a razão *ID /IG* e a largura e a posição da banda *G* é possível ter uma estimativa do tamanho do aglomerado em filmes de a-C:H [21-24]. O que provoca as mudanças nos espectros é o grau e o tamanho de aglomerados grafíticos da fase  $sp^2$ , a formação de cadeias lineares, a influência da tensão entre os filmes, a natureza das ligações químicas e a concentração e o tamanho dos cristais [22 e 23]. As posições dos picos das bandas também indicam as propriedades dos filmes.

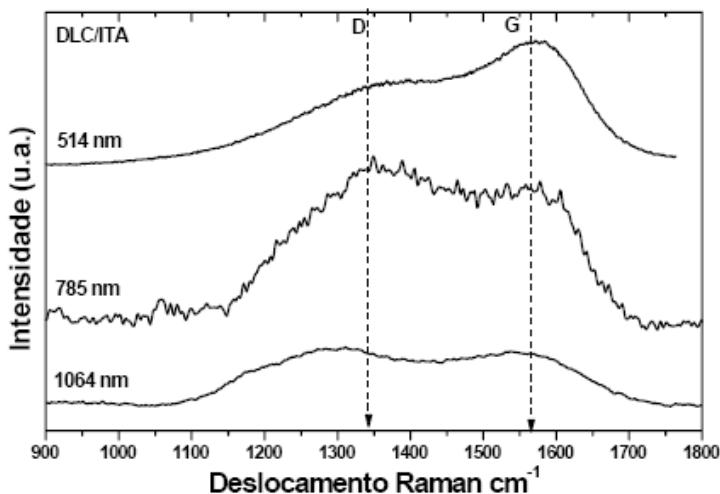
Duas características principais que influenciam as propriedades ópticas, elétricas e mecânicas dos filmes, são a organização do material e o conteúdo de hidrogênio. Um valor elevado de hidrogênio nas amostras faz com que se desloque a banda *G* para freqüências menores ou maiores e aumente sua intensidade [24, 25]. Um percentual de hidrogênio nos filmes igual ou acima de 40-45% aumenta o sinal de fotoluminescência (PL) e esconde as bandas de carbono [25].

As ligações C-C são ativas para o espalhamento Raman devido ao favorecimento ressonante de suas vibrações, ao contrário do que acontece na espectroscopia de infravermelho que é sensível a existência de dipolos.

Para uma melhor investigação dos filmes de carbono amorfo hidrogenado, deve-se usar vários comprimentos de onda de excitação Raman. Se fizermos a comparação do espectro obtido com laser visível e com laser no IV podemos observar mudanças nas posições dos

picos e nas intensidades relativas. As razões entre as intensidades ID/IG decai claramente ao mudar o comprimento de onda de 514,5 nm para 1064 nm [29, 30].

A.O. Lobo e colaboradores [23] analisaram filmes de a-C:H produzidos pelo processo de Magnetron “Sputtering” com descarga DC, com excitação de três comprimentos de onda diferentes: 514,5, 785 e 1064 nm [23]. Ao analisar esses espectros pode-se observar que cada tipo de energia de excitação provoca variações na intensidade, no formato e na largura das bandas D e G. A figura 12 mostra esses resultados.



**Figura 12:** Espectros Raman de filmes a-C:H obtido no ITA( Instituto Tecnológico de Aeronáutica), excitado com três comprimentos de onda [23].

O uso de vários comprimentos de onda de excitação Raman permite detectar tanto a desordem estrutural quanto a topológica. A desordem estrutural decorre da deformação do ângulo de ligação e determina a densidade e propriedades mecânicas dos filmes. Já a desordem topológica está relacionada à capacidade do sítio  $sp^2$  em fazer ligações com diferentes configurações, ou seja, os sítios  $sp^2$  podem ser ligados em anéis de grafite, ou em cadeias [21-25]. A configuração em forma de anel pode ter diferentes tamanhos, enquanto a configuração de cadeia pode ter diferentes comprimentos de conjugação. Isso produz a desordem topológica, que determina as propriedades ópticas dos filmes de a-C:H e a-C [21-25].

Em nosso trabalho o objetivo é relacionar aspectos estruturais com aspectos superficiais de filmes de carbono amorfó hidrogenado. Neste caso, relacionaremos as características estruturais obtidas por espectroscopia Raman, como razão  $ID /IG$ , largura a meia altura e posição dos picos das bandas D e G, com a molhabilidade destes filmes antes e depois de serem irradiados. Para este fim, utilizaremos um espetrômetro Raman por transformada de Fourier da Bruker que opera na região do infravermelho e um Raman dispersivo Horiba Jobin

Yvon na região do verde e o sistema que mede o ângulo de contato um tensiômetro da KSV CAM 101. Os filmes de a-C:H foram depositados no laboratório de Óptica da UDESC pela técnica de deposição química na fase vapor assistida por plasma. Discorreremos sobre esses assuntos nos próximos capítulos.

# Capítulo III – TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo discorreremos brevemente sobre as técnicas utilizadas neste trabalho para a obtenção dos filmes finos e as técnicas e análises empregadas nos mesmos.

## 3.1 Deposição dos Filmes

*PLASMA ENHANCED CHEMICAL VAPOUR DEPOSITION* (PECVD) conhecida também como deposição a descarga luminescente ( glow discharge ) ou deposição química na fase vapor assistida por plasma, é a técnica que utilizamos para crescer os nossos filmes de a-C:H. Essa técnica nos permite depositar filmes metálicos, não-metálicos, filmes poliméricos e filmes de carbono a baixas temperaturas. Ela consiste na ionização dos gases através de uma descarga elétrica aplicada entre dois eletrodos localizados no interior da câmara de vácuo. Os elétrons livres são acelerados pela diferença de potencial nos eletrodos colidindo inelasticamente com os átomos do gás promovendo o aumento da ionização e gerando luminescência [2]. No plasma ocorre a dissociação, a ionização e a excitação dos compostos que são acelerados na direção dos substratos promovendo assim o crescimento dos filmes. A figura 13 mostra o equipamento utilizado para o crescimento dos filmes a-C:H.



**Figura 13: Reator de descarga Luminescente**

Todos os filmes foram produzidos nos laboratório de Óptica da UDESC – CCT e os detalhes sobre as condições de deposição encontram-se no item 4.1.

### 3.1.1 Sistema de deposição

O sistema deposição consiste em uma câmara de aço inoxidável de 30 litros, com duas janelas laterais transparentes. Em seu interior encontra-se dois eletrodos de 150 mm de diâmetro e 1mm de espessura, posicionados sobre quatro suportes de aço inoxidável isolados por postes de teflon [2].

A figura 14 mostra um diagrama esquemático do reator de descarga luminescente.

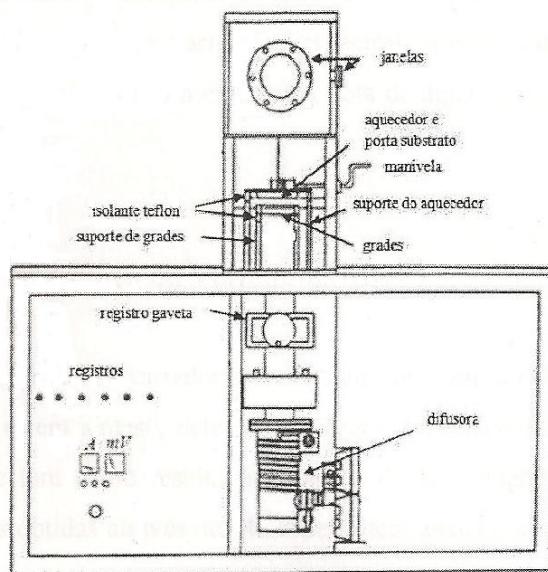


Figura 14: Esquema do reator de plasma (PECVD)

Válvulas agulhas são utilizadas para regular a entrada dos gases no sistema. Medidores de vácuo dos tipos *pirani* e *penning* permitem o controle da pressão de base e da pressão de deposição dos filmes. A câmara é evacuada por duas bombas uma mecânica e uma difusora, ligadas em série. O vácuo base do sistema é da ordem de  $10^{-5}$  torr [2].

As propriedades dos filmes podem ser modificadas variando-se parâmetros de deposição como: a) a pressão do gás b) a tensão elétrica de abertura do plasma c) a temperatura do substrato entre outros. Com essas mudanças poderemos obter filmes com ângulos de contato diferentes, podendo variar desde uma estrutura hidrofílica até uma superfície super-hidrofóbica.

### 3.2 Técnicas de análise

Nesta seção descrevemos as técnicas de análise utilizadas neste trabalho. São elas: espectroscopia Raman e medição do ângulo de contato com o tensímetro óptico.

#### 3.2.1 FT Raman

O equipamento usado para caracterizar os filmes de a-C:H é um FT- Raman Spectroscopy do fabricante BRUKER. O sistema utiliza um laser de diodo bombeado (Diode Pumped Solid State- DPSS) por um Nd:YAG com comprimento de onda de 1064nm. O detector é de germânio (Ge), é mantido sob refrigeração ne nitrogênio líquido. O software utilizado para obtenção e armazenamento dos dados é o OPUS 7.0 cedido pela própria Bruker. É possível modificar alguns parâmetros para melhorar o sinal dos espectros, como a potência do laser, o número de varreduras (scans), a resolução e a distância da amostra à lente. Os parâmetros usados nas nossas amostras foram: potência 151 mW, resolução 0,5 cm<sup>-1</sup> e números de varreduras igual a 30.

A figura abaixo mostra o FT Raman localizado no laboratório de Óptica da UDESC-CCT.

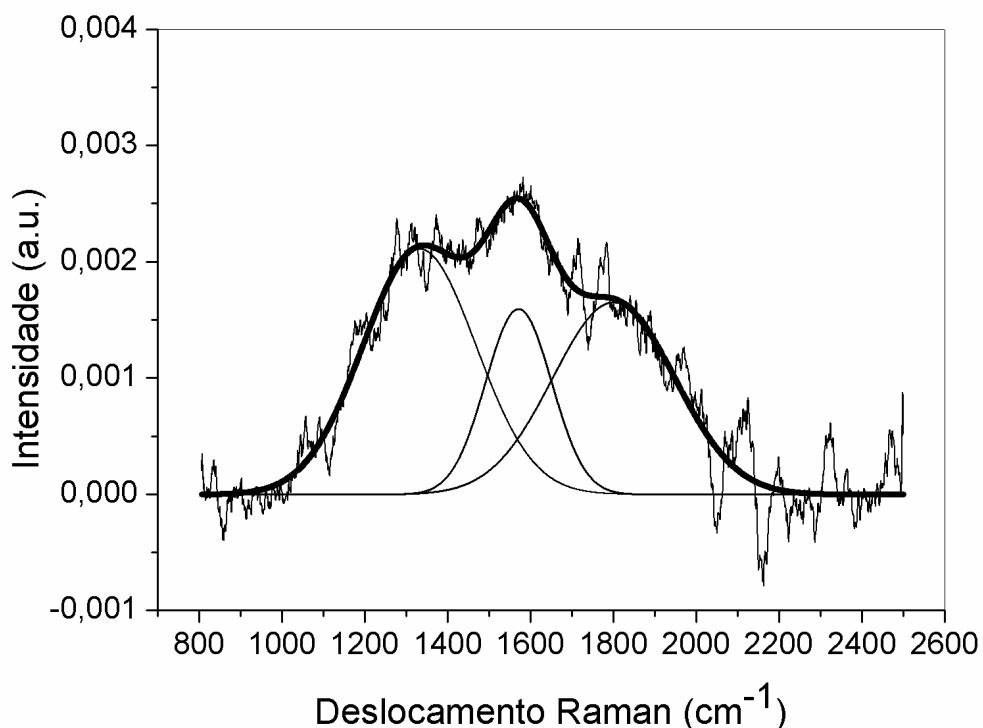


**Figura 15: Equipamento de FT Raman em 1064nm**

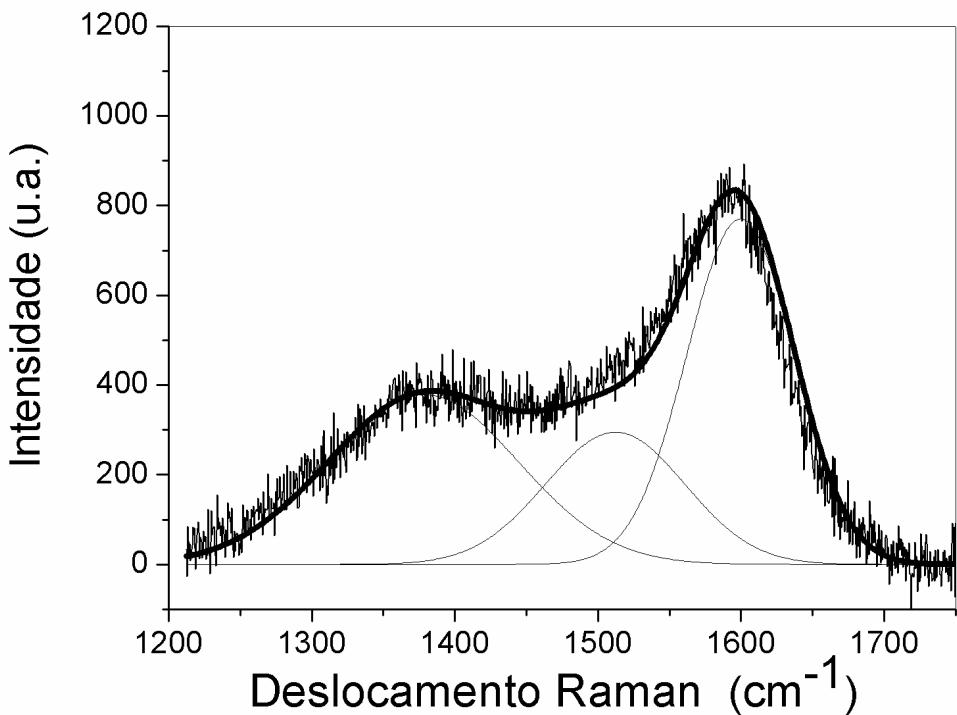
Outro espectrômetro Raman utilizado em nosso trabalho foi o microRaman da ( Horiba Jobin Yvon ) de comprimento de onda de  $\lambda= 514,5$  nm, localizado no INMETRO, no Rio de Janeiro. A lente utilizada para as análises das nossas amostras é de 50X, a potência do

laser de argônio foi mantida em 1mW , o tempo de aquisição do sinal foi mantido em 60s e a grade de difração tem 1800 linhas  $\text{cm}^{-1}$ .

Os dados dos espectros são analisados no programa Origin. O mesmo nos possibilita tirar uma linha de base e fazer os ajustes da curva experimental através da decovolução de curvas gaussianas. É por meio dos resultados dos “fittings” que é o ajuste de curva, é possível tirar as informações como posição, largura e a área de cada banda D e G. Nas figuras 16 e 17 abaixo mostramos exemplos de “fittings” dos espectros dos filmes de a-C:H examinados em dois equipamentos Raman com comprimentos de onda diferentes no infravermelho e no verde.



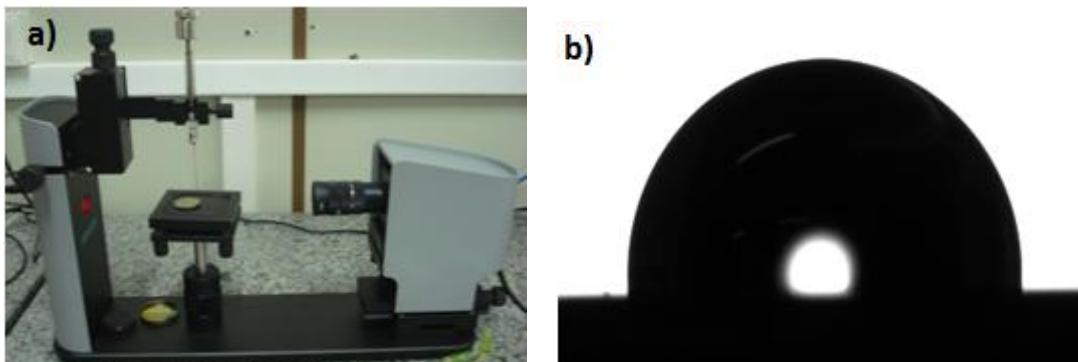
**Figura 16:** Fitting do espectro obtido por FT-Raman no Infravermelho ( $\lambda=1064\text{nm}$ ).



**Figura 17:** Fitting do espectro obtido por Raman dispersivo no verde ( $\lambda=514,5\text{nm}$ ).

### 3.2.2 Medida de ângulo de contato

Para fazermos a medida do ângulo de contato usamos o tensiômetro óptico CAM 101 da KSV localizado no Laboratório de óptica da UDESC. Utilizamos uma seringa para gotejar 4 gotas de água deionizada sobre a superfície da amostra. Uma série de imagens da gota se assentado sobre a superfície são gravadas por uma câmara CCD e analisadas através do programa “attension theta”. Após a gota se assentar sobre a amostra, empregamos a última foto da série para tirar uma linha de base considerando a interface líquido-sólido. Automaticamente após esse procedimento o programa simula a linha de contorno da gota na interface líquido-ar, obtendo assim o ângulo de contato de cada gota. Os resultados de ângulo de contato utilizados nesse trabalho são uma média dos ângulos de contato de cada gota. A figura 18 apresenta o tensiômetro óptico e a imagem de uma gota sobre uma superfície de um filme de a-C:H.



**Figura 18:** a) Tensiômetro óptico usado para medir o ângulo de contato b) Imagem feita pelo tensiômetro de uma gota de água sobre uma superfície de um filme de a-C:H.

A

s

energias superficiais dos filmes de a-C:H foram determinadas a partir de medidas de ângulo de contato. Foram utilizados três líquidos diferentes: a água deionizada ( $\gamma = 72,8 \text{ mJ/m}^2$ ;  $\gamma_L^P = 51,0 \text{ mJ/m}^2$ ;  $\gamma_L^d = 21,8 \text{ mJ/m}^2$ ), a glicerina ( $\gamma = 63,4 \text{ mJ/m}^2$ ;  $\gamma_L^P = 26,4 \text{ mJ/m}^2$ ;  $\gamma_L^d = 37,0 \text{ mJ/m}^2$ ) e o etilenoglicol ( $\gamma = 47,7 \text{ mJ/m}^2$ ;  $\gamma_L^P = 16,8 \text{ mJ/m}^2$ ;  $\gamma_L^d = 30,9 \text{ mJ/m}^2$ ). Os ângulos de contato e os dados referentes a cada líquido são empregados nas equações (2.4) e (2.7) e após algumas manipulações matemáticas encontramos as energias superficiais das amostras [26-28].

# **Capítulo IV – RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO**

Neste capítulo serão apresentados os resultados do estudo feito sobre filmes de carbono amorfó hidrogenado (a-C:H). Esses filmes foram crescidos por PECVD sobre substratos de aço M2, com 2,0 cm de diâmetro e 2,0 mm de espessura, e sobre “wafer” de silício monocristalino.

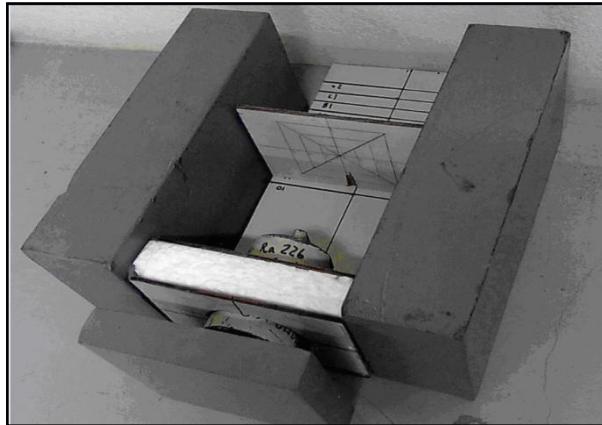
O enfoque do nosso estudo consiste na análise das modificações da molhabilidade dos filmes após serem submetidos a processos ópticos. Esses processos são a exposição dos mesmos a diferentes tipos de radiações como radiação ultravioleta, radiação gama de baixa atividade (GBA) e partículas alfa.

## **4.1 Radiações gama, alfa e UV**

A exposição dos filmes à radiação foi feita à temperatura ambiente do laboratório e nas condições atmosféricas locais.

### **4.1.1 Incidência de Gama de Baixa Atividade (GBA)**

Utilizamos  $^{226}\text{Ra}$  como fonte de radiação gama de baixa atividade (GBA). A fonte é mantida dentro de um cofre de chumbo e emite gama com intensidade de 0,9  $\mu\text{Ci}$  e energia de 186,21 keV. O alvo foi posicionado a 10 cm da fonte de gama e exposto à radiação em três intervalos de tempo de 5 minutos totalizando 15 minutos. O aparato experimental montado para expor as amostras à radiação gama pode ser visto na figura 19.



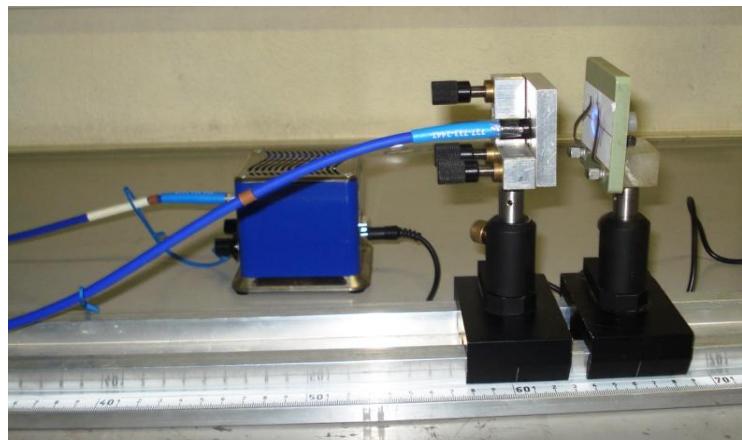
**Figura 19: Aparato experimental para irradiar GBA e partículas alfa sobre as amostras de a-C:H.**

#### **4.1.2 Radiação de partículas Alfa**

Os filmes de a-C:H foram expostos a partículas alfa emitidos por uma fonte de  $^{241}\text{amerício}$ , com atividade de 4,0 mCi, energia de 5,4 MeV e tempo de meia vida de 432,7 anos. A fonte foi localizada a uma distância de 10 cm da amostra. O tempo total de exposição foi de 15 minutos obtidos em três intervalos de 5 minutos. O aparato experimental é o mesmo utilizado para GBA ilustrado na figura 19.

#### **4.1.3 Incidência de Ultravioleta**

A terceira radiação utilizada nas amostras foi o UV. O comprimento de onda utilizado foi de  $\lambda = 365\text{nm}$  com uma energia de 3,39 eV. A fonte foi colocada a uma distância de 5,5 cm da amostra e o tempo de exposição foi o mesmo realizado nos processos anteriores. A figura 20 mostra o aparato experimental do UV.



**Figura 20:** Aparato experimental para irradiar amostras a-C:H com Ultravioleta.

## 4.2 Resultados

Neste item estão relatados os parâmetros utilizados para a deposição dos filmes de a-C:H como temperatura do substrato e variação de pressão do gás no interior da câmara. A pressão de base foi mantida constante em  $2,5 \times 10^{-5}$  Torr. Também, descreve-se os resultados de caracterização antes e após a exposição dos filmes de a-C:H às radiações.

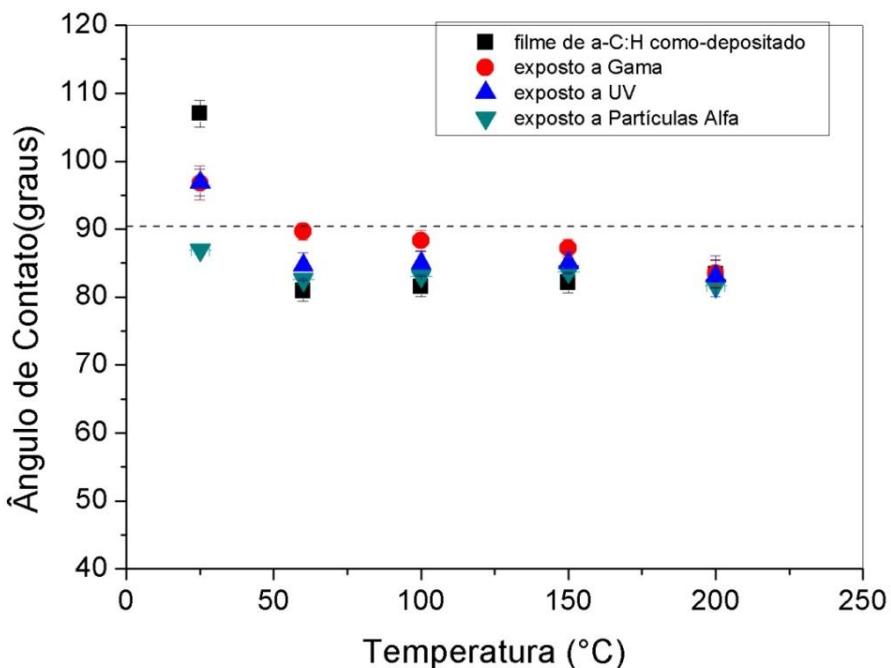
### 4.2.1 Variação de temperatura

Uma série de filmes de a-C:H foi preparada com diferentes temperaturas. Nesta condição a tensão elétrica usada para ionizar o gás de acetileno foi mantida em 900 V e a pressão de deposição em 1 Torr. O aquecimento do substrato ocorre através de uma resistência elétrica conectada ao porta-substrato. Na tabela 1 encontra-se um resumo das condições de deposição empregadas para essa série de filmes. Esses resultados foram apresentados no congresso da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais (SBPmat) no mês de setembro de 2012.

**Tabela 1:** Condições de deposição dos filmes a-C:H.

<b>Tempo de deposição:</b>	60 min
<b>Gás precursor:</b>	$C_2H_2$
<b>Temperatura:</b>	25°C, 60°C, 100°C, 150°C e 200°C
<b>Pressão:</b>	1,0 Torr
<b>Voltagem:</b>	900 V

Os filmes finos de a-C:H foram expostos a radiações gama, UV e partículas alfa com o objetivo de estudarmos as mudanças que ocorrem no ângulo de contato e na estrutura dos mesmos. A figura 21 mostra um gráfico do ângulo de contato em função da temperatura.



**Figura 21:** Ângulo de contato entre uma gota de água e a superfície do filme em função da temperatura de deposição.

Para fazer as medidas de molhabilidade utilizamos o aparato experimental descrito no item 3.2.2, água deionizada foi utilizada para fazer as medidas de AC. O resultado final dessas medidas foi extraído da média de quatro gotas localizadas nas extremidades dos filmes.

Na figura 21 podemos observar que os filmes de a-C:H são tipicamente hidrofílicos, exceto para os filmes depositados a temperatura ambiente, que apresentam caráter hidrofóbico antes das exposições às radiações. A incidência de alfa promoveu mudança de estado de molhabilidade apenas para o filme depositado a temperatura ambiente. Em todos os outros casos, a radiação não foi capaz de alterá-lo. Filmes hidrofóbicos permanecem hidrofóbicos e o mesmo aconteceu com superfícies hidrofílicas.

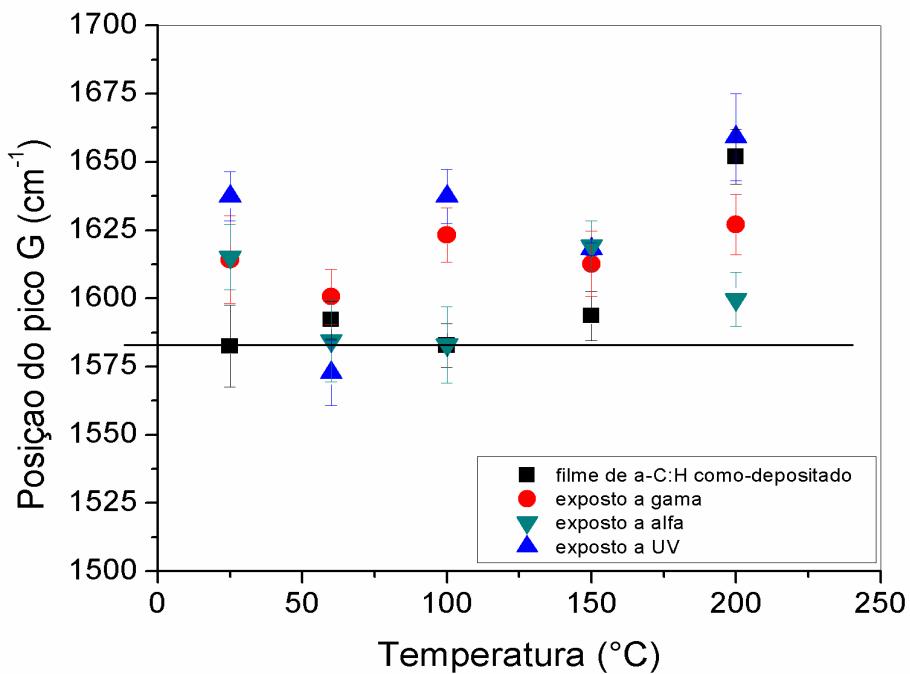
Após a análise do AC, as amostras foram analisadas por espectroscopia Raman no infravermelho a fim de averiguar mudanças microestruturais. A tabela 2 nos mostra um resumo dos dados extraídos dos ajustes de função feitos para cada filme, bem como a razão

das intensidades das bandas D e G, a posição do pico G e a largura a meia altura do pico G (FWHM G).

**Tabela 2:Dados sobre a posição dos picos D e G, FWHM G e ID/IG.**

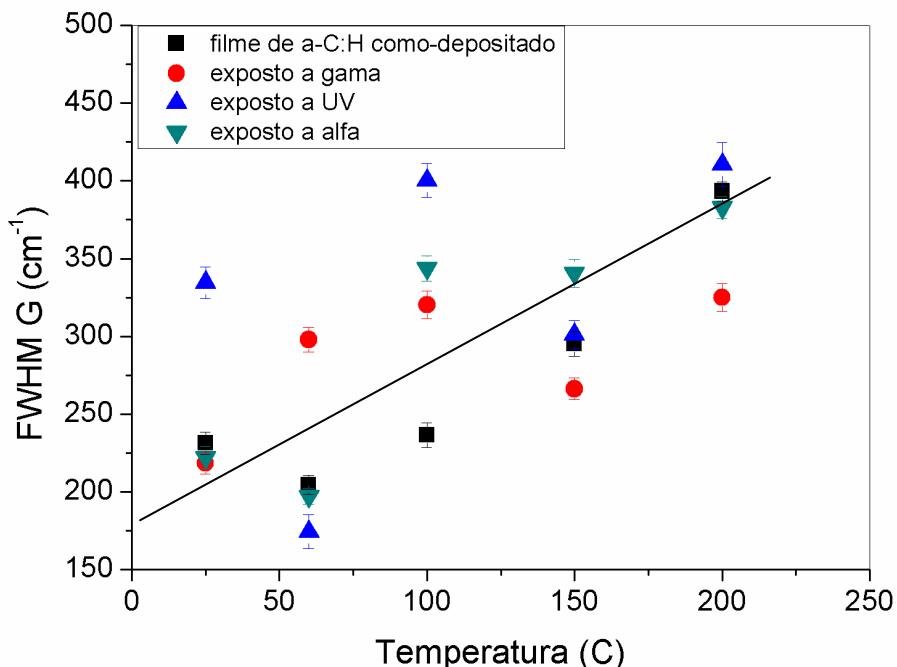
Infravermelho						
	Temperatura	Posição do Pico G	FWHM G	ID/IG	Posição do Pico D	FWHM D
<b>Como-dep</b>	ambiente	1582,49	231,27	0,97	1305,06	290,9
	60°C	1592,12	204,56	1,15	1305,92	290,5
	100°C	1582,81	236,61	0,96	1299,59	278,7
	150°C	1593,59	295,07	0,75	1295,22	268,5
	200°C	1551,93	393,26	0,67	1308,26	310,1
<b>Alfa</b>	ambiente	1615,10	222,18	1,06	1334,87	325,4
	60°C	1584,49	197,18	1,30	1334,77	310,7
	100°C	1582,82	343,81	1,30	1305,58	291,4
	150°C	1619,37	340,70	1,09	1303,20	298,2
	200°C	1589,46	382,76	1,07	1305,16	267,4
<b>Gama</b>	ambiente	1614,21	218,41	1,24	1325,57	315,0
	60°C	1600,64	297,86	1,27	1310,49	283,0
	100°C	1623,73	320,73	1,18	1337,28	283,3
	150°C	1612,61	266,31	0,81	1345,13	272,3
	200°C	1627,08	325,08	0,70	1333,40	267,9
<b>UV</b>	ambiente	1635,35	334,62	0,91	1333,17	310,3
	60°C	1572,23	174,42	1,28	1327,65	263,0
	100°C	1637,87	401,00	1,39	1322,39	282,9
	150°C	1618,14	301,15	0,67	1328,04	252,8
	200°C	1659,13	410,58	0,57	1359,29	255,2

A figura 22 mostra o comportamento da posição do pico G em função da temperatura de deposição. Sabemos que a posição máxima do pico G para grafite monocristalino está localizada em  $1580\text{ cm}^{-1}$ . Para filmes de carbono amorfo, a posição do pico G pode se encontrar entre  $1550\text{ cm}^{-1}$  e  $1650\text{ cm}^{-1}$ . A variação da posição desses picos, mostra que houve uma mudança na fase de agrupamento dos sítios de  $\text{sp}^2$  ou variação na quantidade de hidrogênio na amostra. Essas mudanças podem reduzir o tamanho dos aglomerados (clusters) de carbono  $\text{sp}^2$  e converter anéis em cadeias. Isto leva ao aumento da desordem topológica e a diminuição da desordem estrutural que se apresenta pelo aumento do espaçamento entre as bandas D e G [29-34].



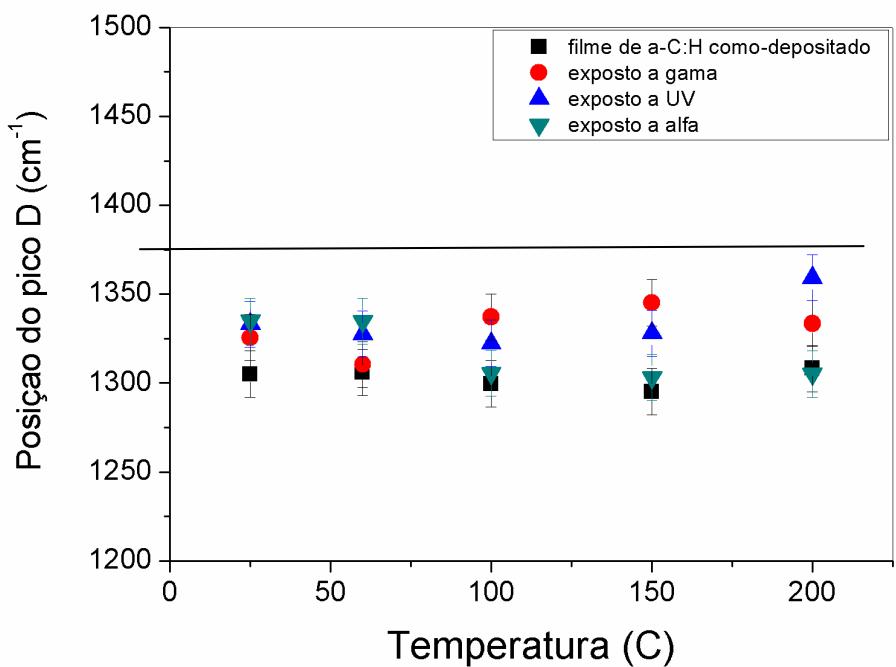
**Figura 22:** Posição dos picos G em função da temperatura de deposição antes e após a exposição dos filmes de a-C:H à radiação.

A largura a meia altura da banda G é sensível a desordem estrutural. As mudanças que ocorrem em FWHM G indicam desordem nos aglomerados grafíticos do material [33-36]. A figura 23 nos mostra a largura a meia altura do pico G dos filmes de a-C:H como-depositados e dos filmes expostos às radiações em função da temperatura de deposição. Para os filmes como-depositados, o aumento de FWHM G em função da temperatura está de acordo com os resultados da posição do pico G (figura 22). Ambos expressam as diferentes formações nas ligações  $sp^2$  do carbono. Enquanto os filmes depositados a temperatura ambiente exibem predominância de anéis grafíticos, os filmes depositados a temperaturas mais altas são, provavelmente formados pela combinação de anéis de carbono com menor coordenação atômica e com ligações  $sp^2$  lineares de átomos de carbono.



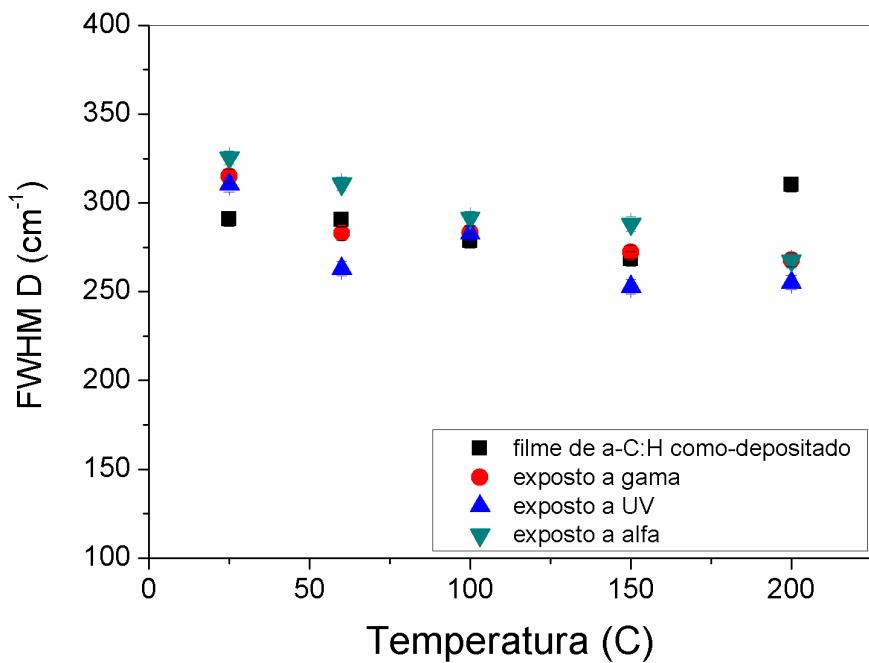
**Figura 23:** Largura e meia altura da banda G em função da temperatura de deposição.

Grafite microcristalino apresenta uma banda D estreita, localizada em torno de  $1355\text{ cm}^{-1}$ , que tem origem na desordem estrutural do material, como distorção nos ângulos das ligações e defeitos de vacância dos anéis grafíticos [32]. Carbono amorfo hidrogenado apresenta uma banda D larga que, além, das desordens já citadas, também, incorpora informações sobre desordens na formação dos anéis de carbono com diferentes coordenações. As Figuras 24 e 25 mostram à posição de pico e a largura a meia altura da banda D, a linha sobre os gráficos serve apenas para ser um guia para os olhos. Pode-se ver que a banda D está deslocada para freqüências abaixo de  $1355\text{ cm}^{-1}$ , enquanto a banda G está deslocada para freqüências acima de  $1580\text{ cm}^{-1}$ . Estes resultados são esperados para análise Raman feita com energia de excitação no infravermelho [30].



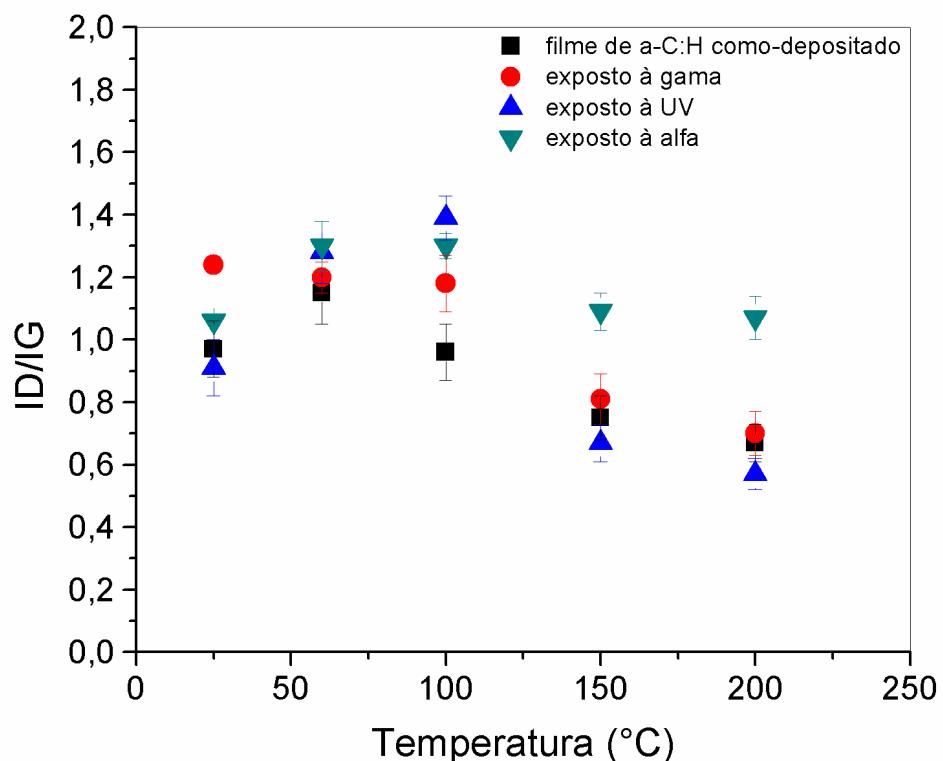
**Figura 24: Posição do pico D em função da temperatura de deposição.**

A pequena redução na largura a meia altura da banda D indica uma diminuição na desordem dos filmes de a-C:H em função da temperatura de deposição. Porém, o oposto ocorre com a largura da banda G. Estes resultados indicam que, apesar do aumento da desordem associada às ligações  $\text{sp}^2$ , a desordem topológica dos filmes de a-C:H diminui.



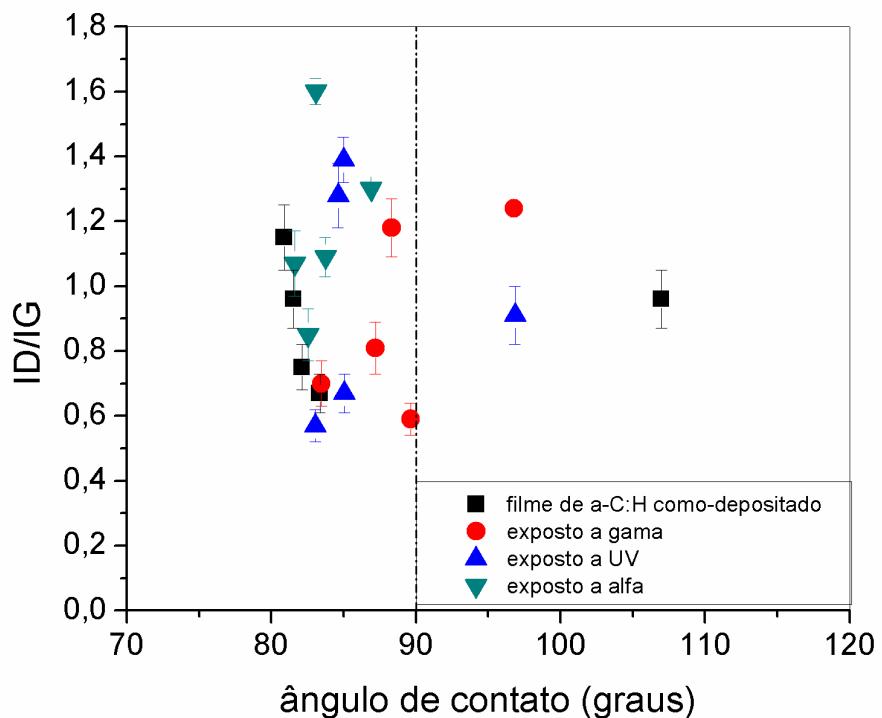
**Figura 25: FWHM do pico D em função da temperatura de deposição.**

A razão ID/IG está também relacionada com os tamanhos dos aglomerados grafíticos nos filmes de a-C:H. A figura 26 mostra que, para filmes de a-C:H como depositados, a razão ID/IG diminui em função da temperatura. Este resultado combinado com os resultados anteriores apresenta a diminuição no número dos aglomerados grafíticos. A posição da banda G deslocada para valores além de  $1580\text{ cm}^{-1}$  e o aumento da largura a meia altura da banda G, juntos, indicam a formação de cadeias lineares de carbono  $\text{sp}^2$  e ou a formação de anéis com menor número de coordenação [33-36].



**Figura 26: Razão ID/IG em função da temperatura de deposição.**

A figura 27 tenta relacionar os resultados de Raman com os de molhabilidade. Nota-se que não há uma correlação clara entre eles.



**Figura 27:** Razão entre as intensidades dos picos D e G em função do ângulo de contato.

Este item mostrou que a exposição à radiação provocou pequeno impacto na microestrutura das amostras e teve influência limitada na molhabilidade dos filmes de a-C:H depositados nas condições aqui expostas.

#### 4.2.2 Variação de pressão

Neste item apresentaremos os resultados, das mesmas análises feitas no item anterior, porém para filmes de a-C:H depositados a temperatura ambiente em diferente pressões do acetileno. A pressão de base do sistema é da ordem de  $2,5 \times 10^{-5}$  Torr a mesma para todas as deposições. Tensão de 800 V foi usada para iniciar o plasma de acetileno. O tempo de deposição foi de 60 minutos.

O resumo das condições empregadas neste trabalho para a deposição dos filmes finos de a-C:H em substrato de aço e silício está mostrado na tabela 3:

**Tabela 3:Condições de deposição do filme de a-C:H**

<b>Tempo de deposição:</b>	60 min
<b>Gás precursor:</b>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>
<b>Temperatura:</b>	Temperatura ambiente- 20°C
<b>Pressão:</b>	0,1; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 e 3,0 Torr
<b>Voltagem:</b>	800 V

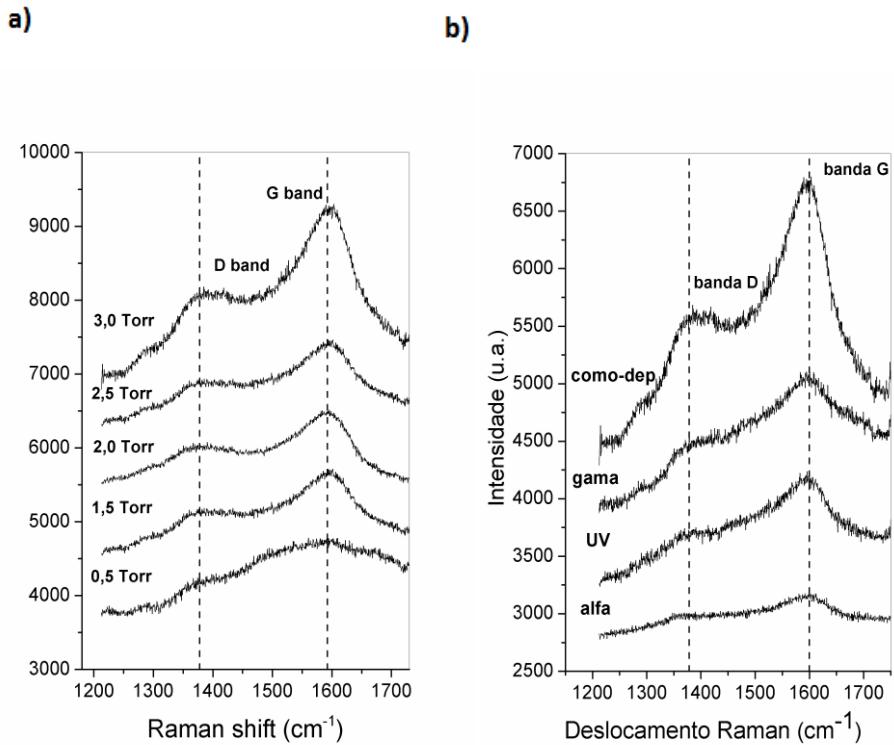
Estes filmes de a-C:H, também foram expostos à radiação gama, UV e partículas alfa, segundo as condições descritas no item 4.1, a fim de avaliar a relação entre as modificações estruturais induzidas e a molhabilidade.

#### **4.2.2.1 Microestrutura**

Entender a relação entre a microestrutura e propriedade nos permite desenvolver materiais com as características corretas para a aplicação a que se destina, e é o objetivo deste trabalho.

Filmes de a-C:H foram analisados por espectroscopia Raman em duas energias de excitação diferentes, no infravermelho ( $\lambda=1064\text{nm}$ ) e no verde ( $\lambda=514,5\text{nm}$ ). Diferentes freqüências de excitação são capazes de acessar diferentes defeitos e formações estruturais associadas às bandas D e G do carbono [1].

A figura 28 a, mostra os espectros Raman do filmes de a-C:H depositados em diferentes pressões. Estes espectros foram obtidos na região do verde. As bandas D e G estão claramente presentes em todos eles.



**Figura 28:** Análise Raman feita em 514,5 nm de: a) filmes de a-C:H em diferentes pressões b) filmes depositados a pressão de 3,0 Torr e expostos a radiação.

A figura 28 b é semelhante, ela mostra os espectros das amostras irradiadas com UV, alfa e gama em comparação com os filmes como-depositados. As mesmas características são observadas, bandas D e G, exceto pela intensidade absoluta do sinal do espectro. Pode-se notar que a escala de intensidade dos filmes como-depositados é o dobro daquela para filmes irradiados. Resultados semelhantes foram obtidos com análise no infravermelho (não mostrado).

Os ajustes dos espectros foram conseguidos utilizando-se 3 curvas gaussianas. Duas delas representam as bandas D e G. A 3<sup>a</sup> banda têm origem e localização diferente para cada freqüência de excitação Raman. As tabelas 4 e 5 resumem a posição dos picos e a largura a meia altura das bandas D, G e da 3<sup>a</sup> banda centrada para o Raman verde entre 1480-1510cm<sup>-1</sup> e para o IV entre 1800-1900cm<sup>-1</sup>. Estes resultados foram obtidos utilizando-se o programa Origin.

**Tabela 4:** Posição do pico das bandas D, G e 3, largura e meia altura das três bandas para os filmes de a-C:H como-depositados e expostos a radiação gama, UV e partículas alfa. Resultados foram obtidos com energias de excitação Raman no verde.

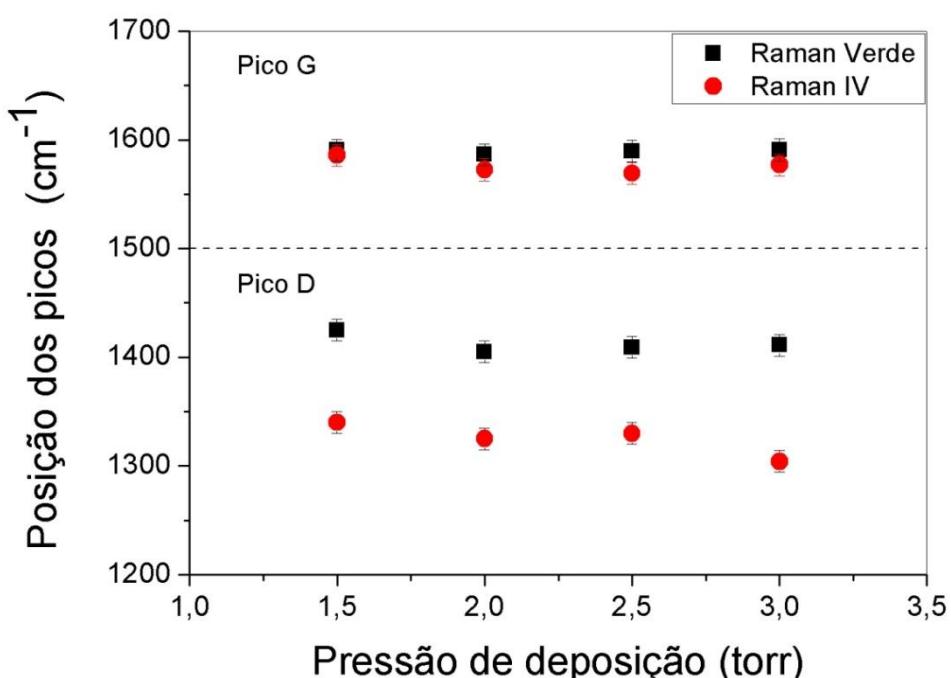
	Verde							
	Pressão	Posição Pico G	FWHM G	Posição Pico D	FWHM D	Posição Pico 3	FWHM 3	
Como-dep	<b>1,5 Torr</b>	1590,5	120,4	1424,9	101,9	1508,3	120,3	
	<b>2,0 Torr</b>	1586,4	94,5	1405,0	109,2	1488,9	116,6	
	<b>2,5 Torr</b>	1589,5	105,2	1409,0	100,2	1490,0	107,7	
	<b>3,0 Torr</b>	1590,6	100,4	1411,1	122,9	1506,3	122,9	
Gama	<b>1,5 Torr</b>	1593,7	125,3	1415,61	138,7	1510,0	108,6	
	<b>2,0 Torr</b>	1589,8	139,0	1404,78	99,8	1506,8	131,3	
	<b>2,5 Torr</b>	1589,7	101,5	1410,47	107,6	1493,9	107,6	
	<b>3,0 Torr</b>	1590,4	116,2	1412,08	125,0	1518,9	95,6	
UV	<b>0,5 Torr</b>	1592,7	50,9	1373,81	93,5	1491,5	98,7	
	<b>1,0 Torr</b>	1585,2	37,7	1366,29	106,1	1470,5	116,6	
	<b>1,5 Torr</b>	1592,1	40,6	1378,63	110,3	1492,6	110,3	
	<b>2,0 Torr</b>	1595,6	43,7	1376,53	125,0	1490,5	111,38	
Alfa	<b>0,5 Torr</b>	1585,6	37,9	1373,38	104,0	1497,3	93,52	
	<b>1,0 Torr</b>	1591,4	43,7	1368,65	108,2	1491,0	107,1	
	<b>1,5 Torr</b>	1591,0	51,1	1365,45	107,2	1485,2	112,4	
	<b>2,0 Torr</b>	1589,8	46,8	1363,92	120,8	1477,4	104,7	

**Tabela 5:** Posição do pico das bandas D, G e 3, largura e meia altura das três bandas para os filmes de a-C:H como-depositados e expostos a radiação gama, UV e partículas alfa. Resultados foram obtidos com energias de excitação Raman infravermelho.

	Infravermelho							
	Pressão	Posição Pico G	FWHM G	Posição Pico D	FWHM D	Posição Pico 3	FWHM 3	
Como-dep	<b>1,5 Torr</b>	1585,7	164,2	1350,1	293,8	1814,2	302,4	
	<b>2,0 Torr</b>	1572,4	201,1	1324,9	253,5	1832,0	318,5	
	<b>2,5 Torr</b>	1569,1	160,7	1329,8	265,9	1800,2	297,9	
	<b>3,0 Torr</b>	1577,1	152,8	1304,1	271,3	1825,8	215,6	
Gama	<b>1,5 Torr</b>	1579,1	258,8	1314,1	316,1	1849,9	260,5	
	<b>2,0 Torr</b>	1544,3	279,2	1288,6	179,3	1853,9	272,0	
	<b>2,5 Torr</b>	1568,7	233,4	1310,2	198,2	1909,9	238,6	
	<b>3,0 Torr</b>	1571,7	220,0	1293,4	261,6	1880,0	166,5	
UV	<b>0,5 Torr</b>	1538,8	318,6	1267,8	200,4	1847,2	253,5	
	<b>1,0 Torr</b>	1559,3	318,0	1273,6	185,0	1874,1	242,2	
	<b>1,5 Torr</b>	1585,7	155,5	1358,8	343,4	1859,6	290,1	
	<b>2,0 Torr</b>	1556,0	247,3	1282,8	267,8	1885,8	173,3	
Alfa	<b>0,5 Torr</b>	1557,5	226,9	1318,5	314,7	1802,1	331,8	
	<b>1,0 Torr</b>	1576,6	258,9	1311,7	312,7	1848,9	262,2	
	<b>1,5 Torr</b>	1588,1	389,6	1238,1	217,6	1899,1	189,3	
	<b>2,0 Torr</b>	1585,0	162,0	1234,5	364,4	1785,0	370,4	

O uso de duas freqüências de excitação revela as diferenças estruturais de filmes de carbono amorfos hidrogenados e grafíticos [37-39]. Dentre as principais mudanças, podemos

citar as posições dos picos G e D que aparecem em freqüências mais altas para energias de excitação Raman mais alta. A figura 29, mostra este resultado para os filmes como depositados à temperatura ambiente. Comparando-se as tabelas 4 e 5 pode-se observar este mesmo resultado para todos os filmes irradiados. As posições dos picos G e D dos filmes como-depositados são praticamente as mesmas em função da pressão de deposição, para as duas energias de excitação Raman. Diferente do que ocorre para filmes depositados com diferentes temperaturas, onde a posição do pico desloca-se para valores além de  $1600\text{ cm}^{-1}$  forte indicação da presença de cadeias lineares de carbono  $\text{sp}^2$ .



**Figura 29:** Posição dos picos D e G para as duas energias de excitação do filme como-depositado em função da pressão de deposição.

A diferença nas posições dos picos D e G, obtida para as duas energias de excitação Raman, caracteriza a dispersão das bandas D e G ( $\text{Disp(D)}$  e  $\text{Disp(G)}$ ). A equação 4.1 define a dispersão da banda G, e equação semelhante define a dispersão da banda D.

$$\text{Disp}(G) = \frac{[PG(514,5) - PG(1064)]}{(1064 - 514,5)} \quad (4.1)$$

A dispersão da banda G ( $\text{Disp (G)}$ ), mostrada na figura 30, representa os aglomerados grafíticos e cadeias lineares de carbono dos filmes de a-C:H. A dispersão da banda D representa a desordem dos aglomerados grafíticos e dos anéis de carbono com hibridização

$\text{sp}^2$  [39]. A dispersão da banda G que pode ser observada da figura 30 é menor do que a dispersão da banda D, não mostrada.

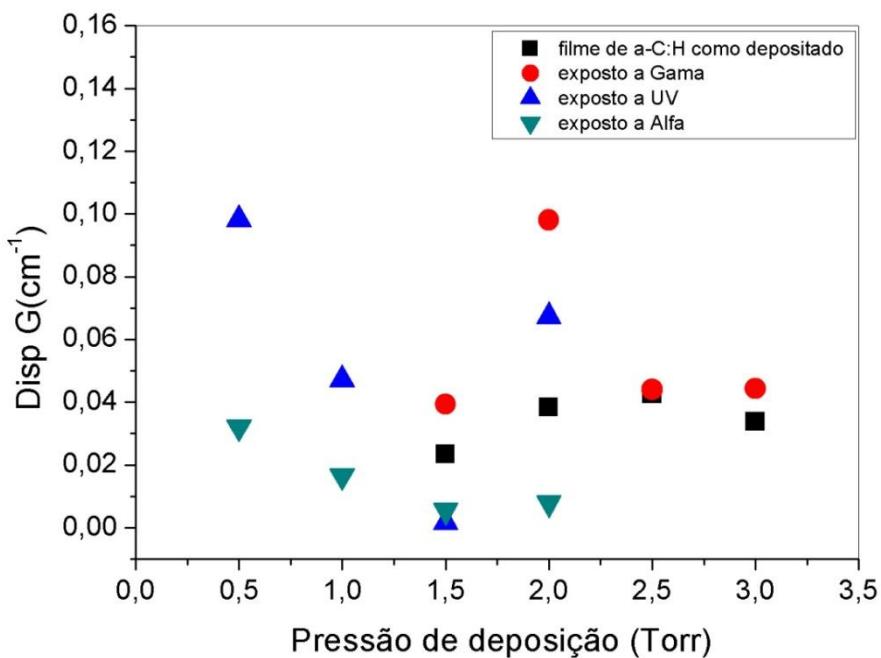
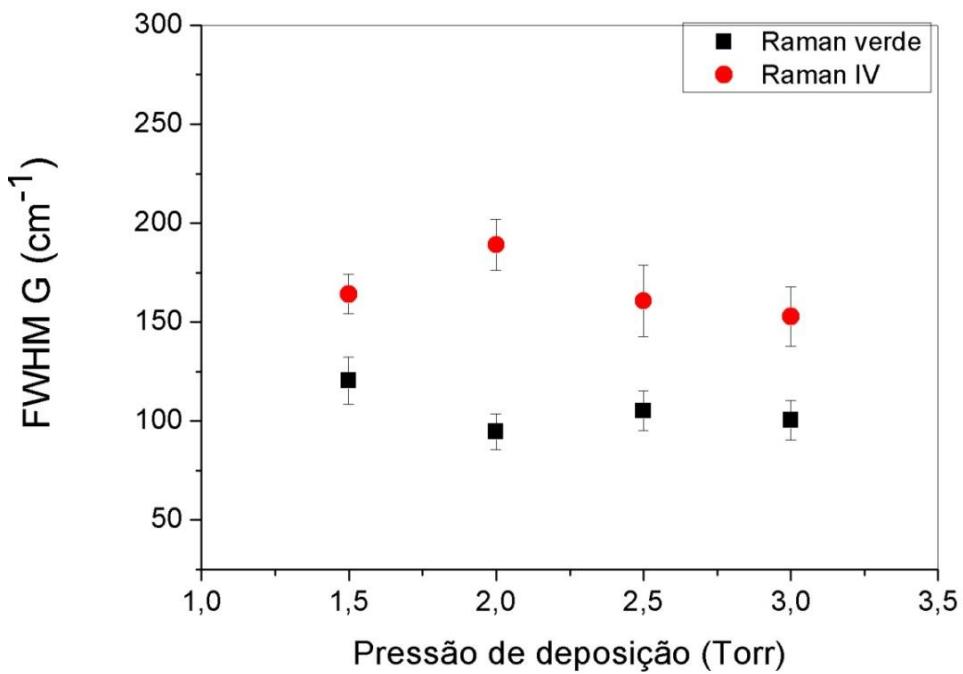


Figura 30: Dispersão do pico G em função da pressão de deposição.

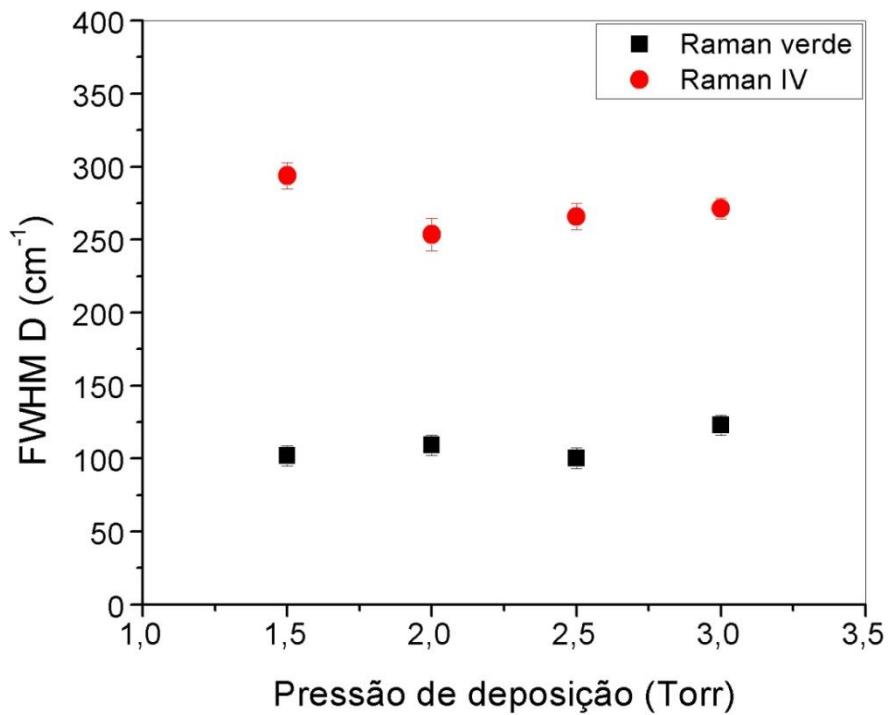
Em essência, estes filmes de a-C:H apresentam pequena dispersão da banda G, indicando predominância grafítica de sua micro-estrutura. Resultados da literatura mostram que filmes do tipo DLC e do tipo polimérico apresentam dispersão da banda G entre  $0.1 \text{ cm}^{-1}$  e  $0.4 \text{ cm}^{-1}$  [49].

A largura a meia altura da banda G está associada à desordem estrutural dos anéis grafíticos dos filmes de a-C:H. A banda G representa o modo de estiramento vibracional dos átomos de carbono na configuração mostrada na figura 12. Defeitos estruturais, como distorções angulares e diferenças nos tamanhos das ligações  $\text{sp}^2$  carbono-carbono, provocam o alargamento desta banda. A figura 31 mostra a FWHM G dos filmes de a-C:H como-depositados em função da pressão de deposição, para as duas freqüências de excitação. Uma pequena redução na FWHM G em função da pressão de deposição indica um aumento na organização estrutural dos filmes de a-C:H. Isto significa menor grau de distorção angular e menor diferença nos comprimentos das ligações entre átomos de carbono  $\text{sp}^2$ . A grande diferença existente entre FWHM G no verde e no infravermelho deve-se as diferentes contribuições acessíveis a cada energia de excitação [39].



**Figura 31:** Largura a meia altura da banda G dos filmes de a-C:H como depositados para energias de excitação diferentes.

A banda D representa as desordens estruturais e topológicas das ligações  $sp^2$  carbono-carbono, como distorções angulares e anéis com diferentes números de coordenação. A figura 32, que mostra a largura a meia altura desta banda ela indica a existência de desordens de diferentes origens, acessíveis com diferentes freqüências de excitação.



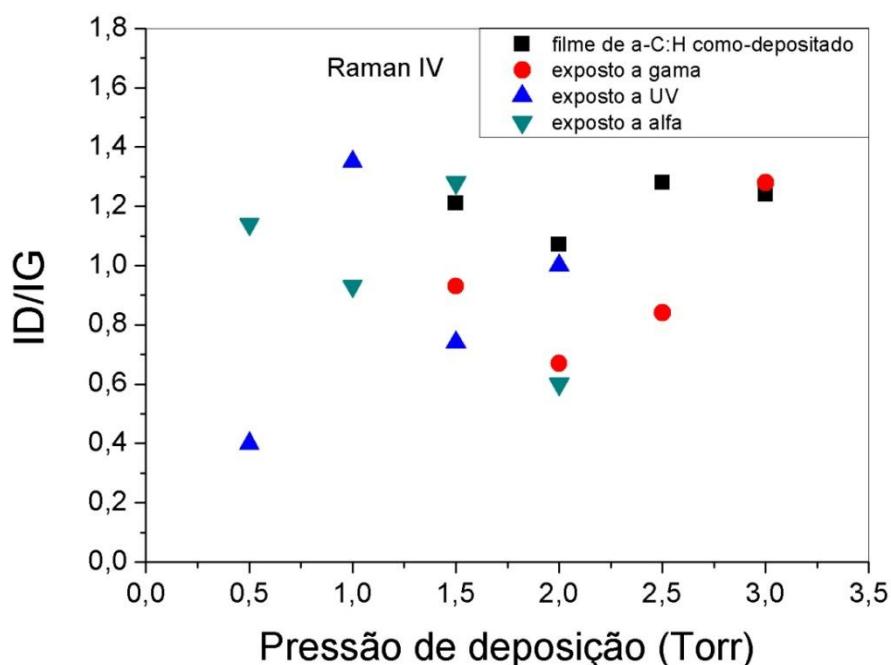
**Figura 32:** FWHM do pico D dos filmes de a-C:H como depositados para as duas energias de excitação em função da pressão de deposição.

A razão ID/IG é uma medida do grau de desordem dos filmes de a-C:H. A tabela 6 apresenta os resultados de ID/IG para todas as amostras analisadas com e sem exposições às radiações, e nas duas freqüências de excitação.

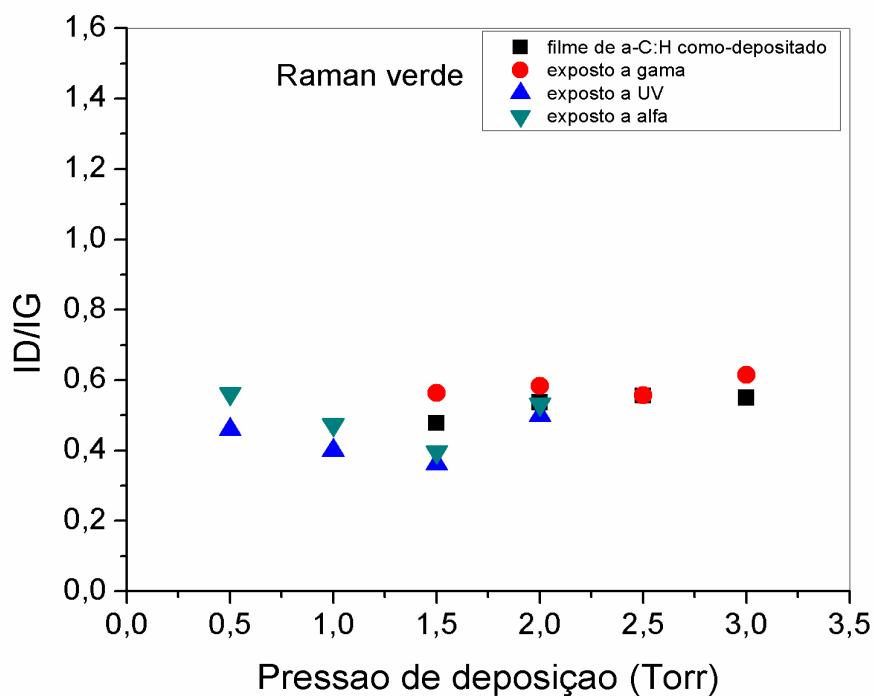
**Tabela 6:** Razão das intensidades dos picos D e G.

	Pressão	Verde	IV
		ID/IG	ID/IG
Como-dep	<b>1,5 Torr</b>	0,47	1,21
	<b>2,0 Torr</b>	0,53	1,07
	<b>2,5 Torr</b>	0,55	1,28
	<b>3,0 Torr</b>	0,54	1,24
	<b>1,5 Torr</b>	0,56	0,93
	<b>2,0 Torr</b>	0,58	0,67
	<b>2,5 Torr</b>	0,55	0,84
	<b>3,0 Torr</b>	0,61	1,28
Gama	<b>0,5 Torr</b>	0,45	0,40
	<b>1,0 Torr</b>	0,40	1,35
	<b>1,5 Torr</b>	0,36	0,74
	<b>2,0 Torr</b>	0,49	1,00
	<b>0,5 Torr</b>	0,56	1,14
	<b>1,0 Torr</b>	0,47	0,93
	<b>1,5 Torr</b>	0,39	1,28
	<b>2,0 Torr</b>	0,53	0,60
UV	<b>0,5 Torr</b>	0,45	0,40
	<b>1,0 Torr</b>	0,40	1,35
	<b>1,5 Torr</b>	0,36	0,74
	<b>2,0 Torr</b>	0,49	1,00
	<b>0,5 Torr</b>	0,56	1,14
Alfa	<b>1,0 Torr</b>	0,47	0,93
	<b>1,5 Torr</b>	0,39	1,28
	<b>2,0 Torr</b>	0,53	0,60

As figuras 33 e 34 mostram as razões ID/IG obtidas em 1064 nm e em 514,5 nm, respectivamente. A desordem apresentada na região do infravermelho não é observada na região do verde e a razão para isto é a existência de uma 3<sup>a</sup> banda localizada em torno de 1890 cm<sup>-1</sup>, que identifica diferenças estruturais das ligações entre átomos de carbono. Os resultados mostram que a seção de choque do Pico G é maior em 514,5 nm do que em 1064 nm. No caso de excitação no ultravioleta, a diferença na seção de choque do pico G pode ser até 6 vezes menor do que na região do visível [40-43]. Na região do infravermelho, uma importante contribuição no espectro vem das ligações sp<sup>1</sup> carbono-carbono (discutida a seguir). Isto explica a grande diferença das razões ID/IG para as duas energias Raman.

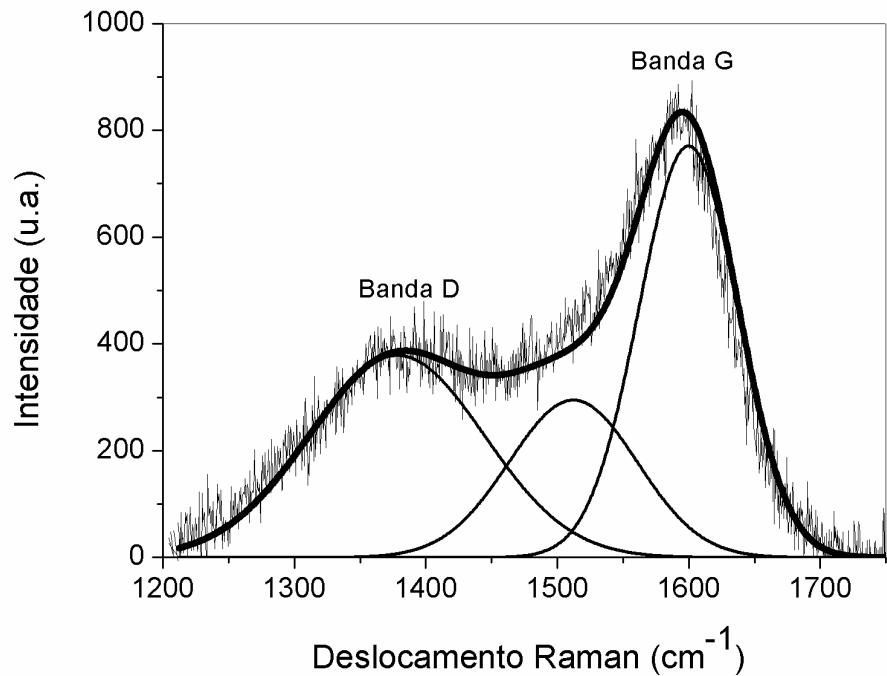


**Figura 33:** Razão ID/IG dos filmes de a-C:H em função da pressão de deposição obtida por Raman em 1064 nm.

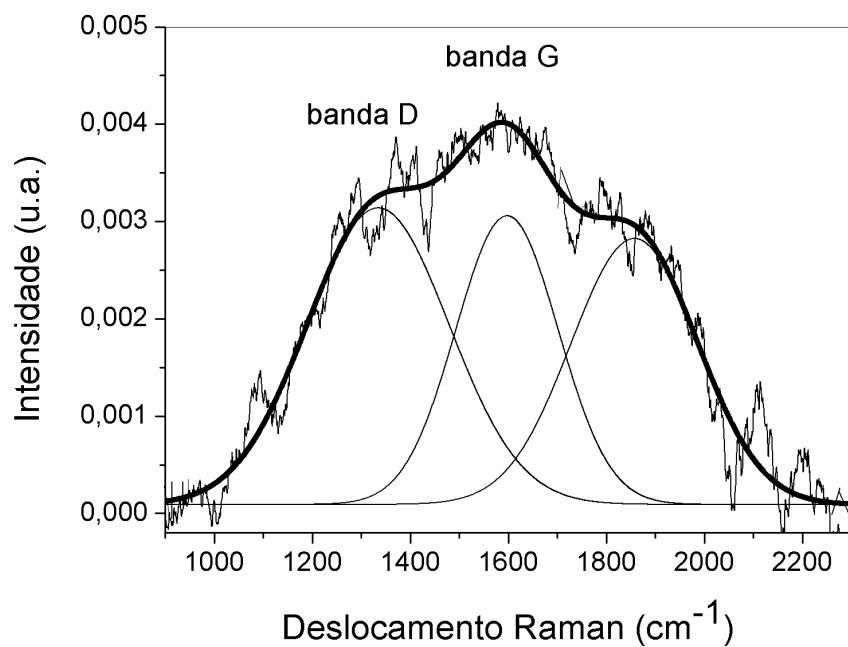


**Figura 34: Razão ID/IG dos filmes de a-C:H em função da pressão de deposição obtidos por Raman Verde.**

Os ajustes feitos nos espectros Raman dos filmes de a-C:H apresentaram uma 3<sup>a</sup> banda, além das bandas D e G características de materiais grafíticos. Veja figura 35, que mostra o espectro do filme de a-C:H irradiado com gama a pressão de 3,0 Torr analisado com uma lente de 100X e, também a figura 36 que exemplifica um espectro obtido por FT Raman em 1064 nm. Nos dois casos, o ajuste foi conseguido com a decovolução 3 curvas gaussianas.



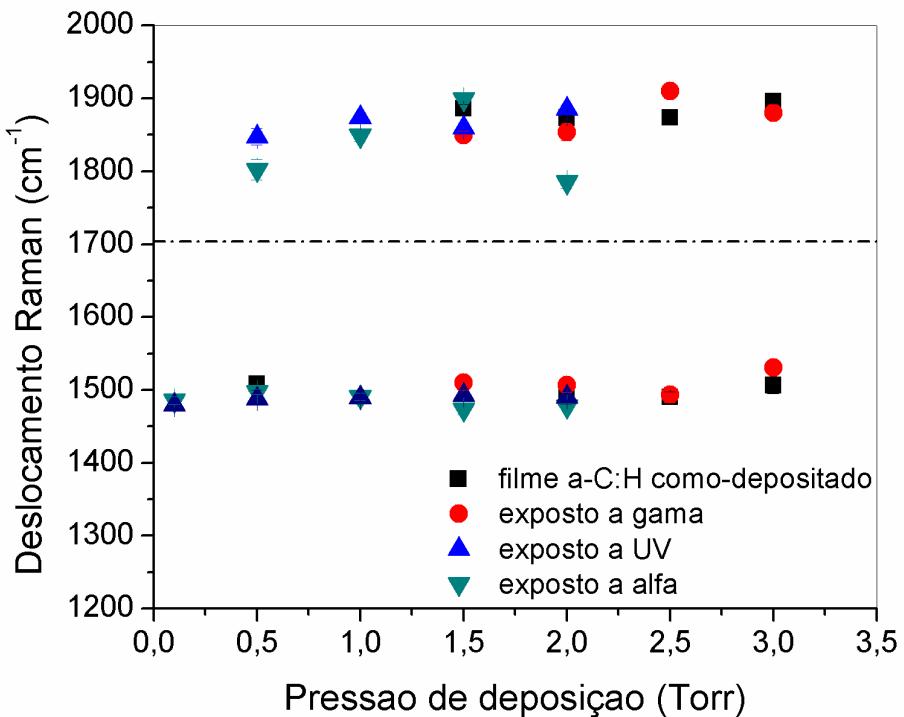
**Figura 35:** Espectro Raman no verde do filme de a-C:H depositado a pressão de 3,0 Torr irradiado com gama analisado com uma lente de 100X e ajustado com 3 gaussianas.



**Figura 36:** Espectro Raman no infravermelho do filme de a-C:H como-depositado a pressão de 2,0 Torr e ajustado com 3 gaussianas.

Na frequência de excitação do verde, os espectros Raman apresentam a 3<sup>a</sup> banda entre as bandas D e G, localizada em torno de 1500  $\text{cm}^{-1}$ . Na região do infravermelho, ela aparece

entre  $1800\text{ cm}^{-1}$  e  $1900\text{ cm}^{-1}$ . Estas bandas têm origens diferentes. A última banda está relacionada a formação de ligações de carbono com hibridização  $\text{sp}^1$ . Ela aparece em  $2100\text{ cm}^{-1}$  nos espectros Raman de filmes de a-C livres de hidrogênio obtidos com excitação no verde. O hidrogênio provoca o aumento da fotoluminescência durante as análises de espectroscopia e, por isso, esta banda não pode ser vista nos nossos filmes, e em qualquer filme de a-C:H, analisados em  $514.5\text{ nm}$  [39]. A formação de carbono  $\text{sp}^1$  é esperada para filmes que têm acetileno como gás precursor. A banda centrada em  $1500\text{ cm}^{-1}$  têm sua origem na disordem de carbono  $\text{sp}^2$ . A figura 37 mostra que estas bandas existem em todas as amostras analisadas e a exposição à radiação não as destruiu.

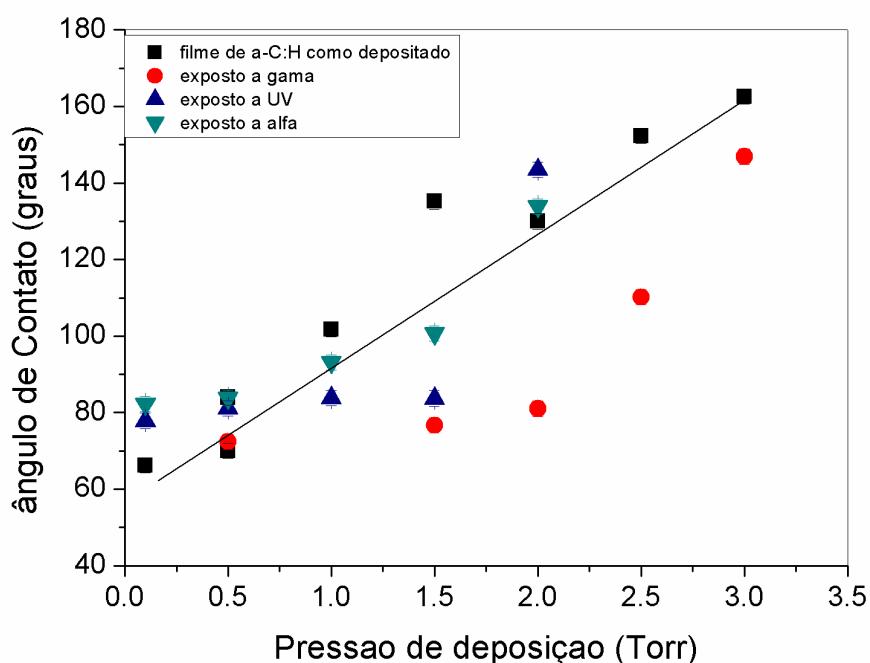


**Figura 37:** Localização das 3ºs bandas dos espectros obtidos no Raman verde e IV.

#### 4.2.2.2 Molhabilidade de filmes de a-C:H

A análise de molhabilidade dos filmes de a-C:H como-depositados mostra uma dependência direta com a pressão do gás, e mostra que é possível crescer filmes de a-C:H que apresentam caráter hidrofílico ou hidrofóbico ou, até mesmo, superhidrofóbico. Resultados semelhantes sugerem que a presença de bolhas de ar, armadilhadas entre a superfície rugosa do filme e a gota de água, promove o estado superhidrofóbico [40]. Outra explicação

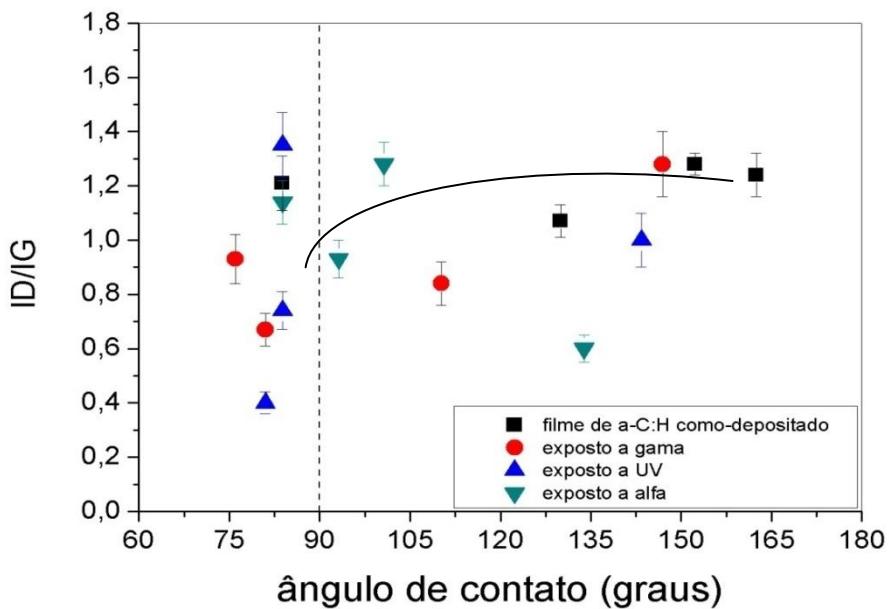
encontrada na literatura afirma que a passivação da superfície por impurezas do gás é responsável pelo caráter hidrofóbico dos filmes de a-C:H [41]. A pureza do gás utilizado neste trabalho é maior do que 99.9 %, portanto, é mais provável que a molhabilidade da superfície esteja associada a fatores que possam ser modificados pela incidência de radiação gama. Pois, os resultados de molhabilidade, também, indicam que, após a exposição dos filmes a radiação, mudanças de estados hidrofóbico/hidrofílico, ocorrem para filmes depositados a pressões maiores do que 1.0 Torr, conforme ilustrado na figura 38. A exposição à radiação pode influenciar, por exemplo, a adsorção de radicais OH.



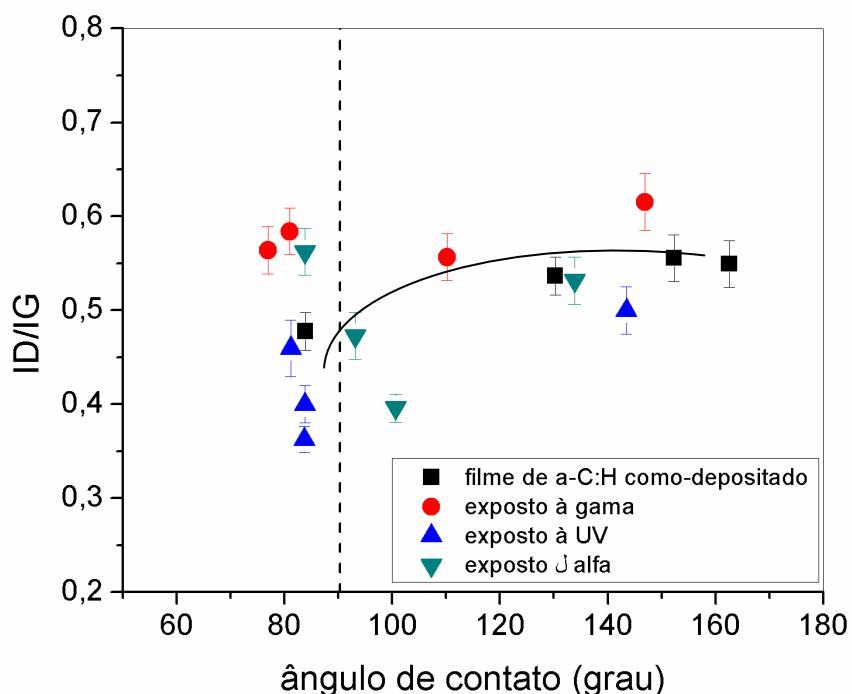
**Figura 38:** ângulos de contato em função da pressão de deposição antes e após a exposição dos filmes de a-C:H à radiação.

De um modo geral, e comparando com as figuras 21, podemos dizer o estado de molhabilidade dos filmes de a-C:H é modificado pela exposição dos filmes à radiações.

Ao relacionar os resultados de molhabilidade com os de espectroscopia Raman podemos notar que é necessário separar o estados hidrofílicos dos hidrofóbicos, pois não parece haver uma única função que descreva essas relações. As figuras 39 e 40 mostram a razão ID/IG em função do ângulo de contato para todas as amostras analisadas. Para  $\theta < 90^\circ$  observa-se uma dispersão nos valores de ID/IG, porém para  $\theta > 90^\circ$ , os resultados mostram um valor limite de ID/IG que pode ser usado para identificar superfícies superhidrofóbicas.

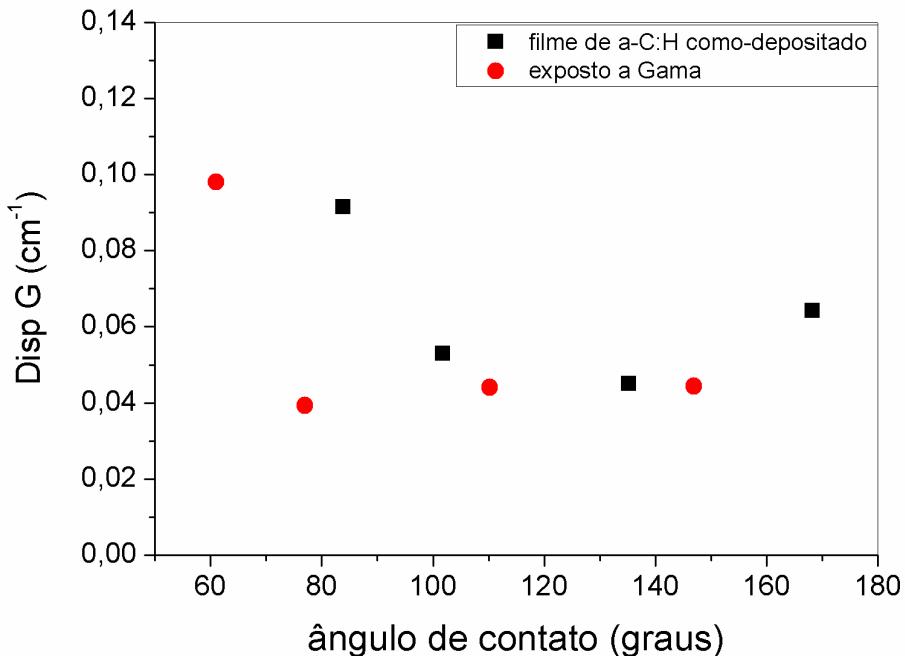


**Figura 39:** Razão ID/IG em função do ângulo de contato analisado com o Raman de 1064nm. A linha no gráfico é só um guia para os olhos



**Figura 40:** Razão ID/IG em função do ângulo de contato analisado com o Raman de 514,5 nm. A linha é apenas um guia para os olhos

A dispersão da banda G em função de  $\theta$ , também, identifica 2 regiões diferentes para os estados de molhabilidade e mostra que o estado superhidrofóbico é conseguido para filmes com dispersão de G em torno de  $0.05 \text{ cm}^{-1}$ .



**Figura 41:** Dispersão de G dos filmes de a-C: H como-depositado e irradiado com gama em função do AC.

#### 4.2.2.3 Tensão superficial

Neste item apresentaremos o cálculo da tensão superficial dos filmes de a-C:H como depositados a pressão de 3,0 torr e expostos às radiações gama, UV e alfa. Estes cálculos foram feitos para filmes depositados sobre silício, a fim de evitar as contribuições da rugosidade no valor dos ângulos de contato.

O cálculo da tensão superficial,  $\gamma_S$ , parte da idéia de que  $\gamma_S$  pode ser escrita como a soma de componentes independentes associadas a interações polares ( $\gamma_p$ ), dispersivas ( $\gamma_d$ ), de hidrogênio ( $\gamma_H$ ) e outras possíveis contribuições ( $\gamma_o$ ), conforme equação 4.2 [45].

$$\gamma = \gamma_d + \gamma_p + \gamma_H + \gamma_o \quad (4.2)$$

Porém, o cálculo de  $\gamma_S$  tem origem na equação de Young (equação 2.1) e muitas soluções existem na literatura, onde cada um considera diferentes variáveis. Neste trabalho escolhemos a equação de Owens-Wendt, equação 2.7, para o cálculo de tensão superficial.

Esse método é conhecido como aproximação da média geométrica, e de maneira prática podemos estimar a energia de superfície de um sólido a partir da mediação dos ângulos de contato de dois líquidos diferentes resultando em uma equação linear.

Os termos da equação 2.7 se referem:  $\gamma_{LV}$  à tensão da superfície do líquido,  $\gamma_{LV}^P \gamma_{LV}^d$  são as componentes da dispersão e polar do líquido e por fim  $\gamma_S^d \gamma_S^P$  está se referindo as componentes da dispersão e polar do sólido.

Esta equação tem 2 incógnitas,  $\gamma_S^d$  e  $\gamma_S^P$ , e requer o uso de dois líquidos com valores conhecidos de  $\gamma_{LV}^d$  e  $\gamma_{LV}^P$ . Os líquidos usados foram glicerina e etilenoglicol, que possuem valores tabelados dados por:

Glicerina ( $\gamma = 63,4 \text{ mJ/m}^2$ ;  $\gamma_L^P = 26,4 \text{ mJ/m}^2$ ;  $\gamma_L^d = 37,0 \text{ mJ/m}^2$ )

Etilenoglicol ( $\gamma = 47,7 \text{ mJ/m}^2$ ;  $\gamma_L^P = 16,8 \text{ mJ/m}^2$ ;  $\gamma_L^d = 30,9 \text{ mJ/m}^2$ )

Os cálculos de  $\gamma_S^d$  e  $\gamma_S^P$  foram feitos de duas maneiras diferentes. Primeiro considerando que a equação de Owens-Wendt é uma função de reta e depois escrevendo duas equações para resolver as duas incógnitas.

#### 4.2.2.3.1 1º Método

Para escrever a equação 2.7 na forma de uma equação da reta, divide-se os dois lados da igualdade por  $\sqrt{\gamma_L^d}$  e encontra-se a equação 4.3:

$$\left[ \frac{1 + \cos \theta}{2} \right] \frac{\gamma_L}{\sqrt{\gamma_L^d}} = \sqrt{\gamma_S^P} \cdot \sqrt{\frac{\gamma_L^P}{\gamma_L^d}} + \sqrt{\gamma_S^d} \quad (4.3)$$

Comparando a equação 4.3 com a equação da reta

$$Y = aX + b \quad (4.4)$$

Temos que:

O coeficiente angular é uma de nossas incógnitas, a componente polar da tensão superficial:  $\sqrt{\gamma_S^P}$ . Coeficiente linear é a 2ª incógnita, a componente dispersiva da tensão superficial:  $\sqrt{\gamma_S^d}$ . O eixo X está relacionado com os valores das componentes das tensões superficiais dos líquidos:  $\sqrt{\frac{\gamma_L^P}{\gamma_L^d}}$  e o eixo Y tem relação com o ângulo de contato que cada

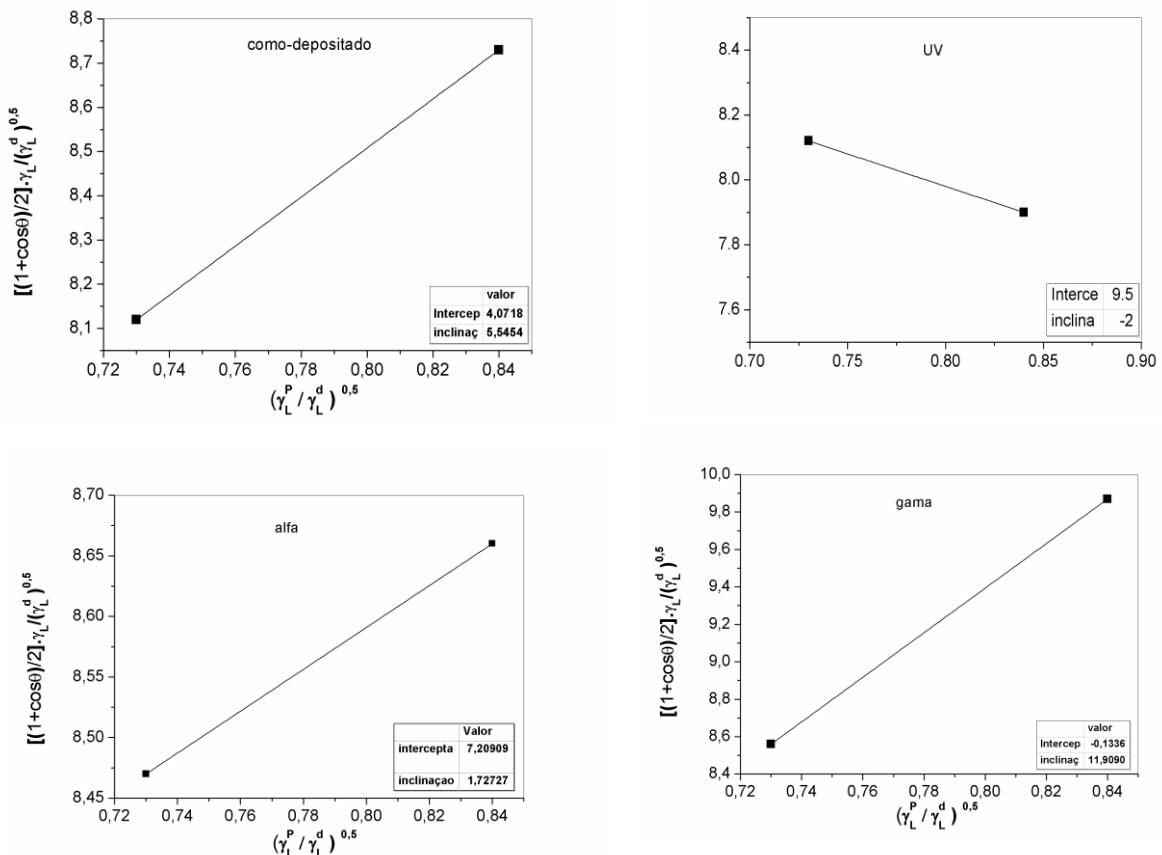
líquido faz com s superfície do filme e pode ser escrito como:  $\left[ \frac{1+\cos \theta}{2} \right] \frac{\gamma_L}{\sqrt{\gamma_L^d}}$ .

Os valores dos ângulos de contato obtidos, pela mesma técnica discutida no item (3.2.2) estão mostrados na tabela 7.

**Tabela 7: Ângulos de contato de cada líquido faz com a superfície dos filmes de a-C:H depositados a pressão de 3.0 Torr e expostos a radiação.**

	Como-dep	gama	UV	alfa
Glicerina	47,43	26,39	58,62	48,49
Etilenoglicol	26,96	6,74	26,72	13,18

Substituindo os valores dos líquidos e dos ângulos de contato na equação (4.3) construímos 4 gráficos, mostrados na figura 42, a fim de se obter os coeficientes angulares e lineares da reta, ou as componentes polar e dispersiva da energia superficial do filme de a-C:H.



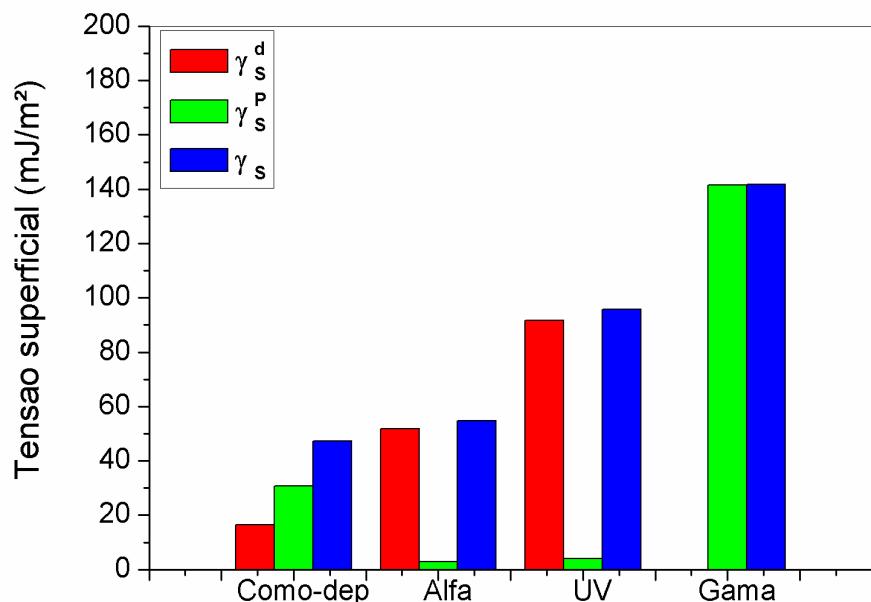
**Figura 42: Gráficos com o objetivo de encontrar as componentes dispersivo e polar do filme de a-C:H.**

Sabendo que a tensão superficial é a soma das componentes polar e dispersiva,  $\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^P$  a tabela 8 representa os valores obtidos acima.

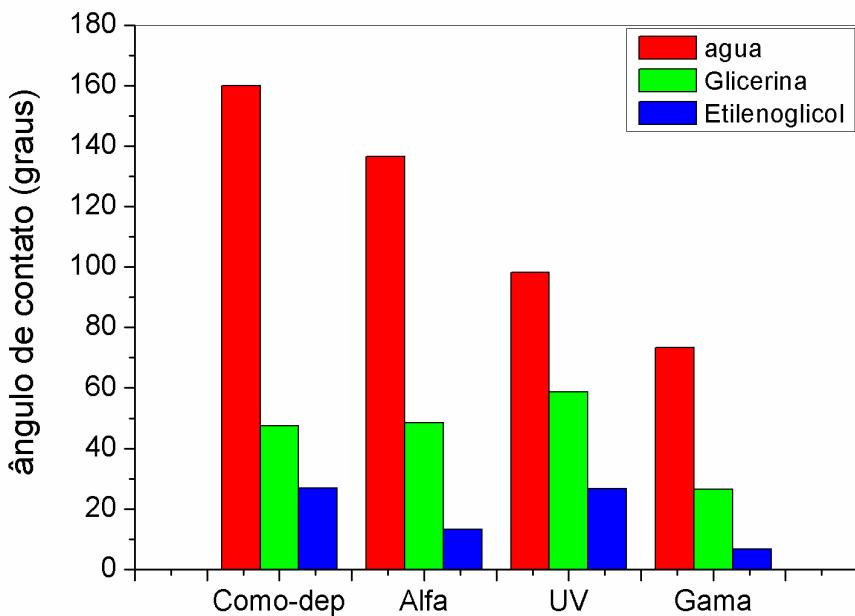
**Tabela 8: Resultados das tensões superficiais antes e após os filmes de a-C:H serem irradiados.**

	Como-dep	gama	UV	alfa
$\gamma_s^d$	16,56	0,0169	91,77	51,84
$\gamma_s^P$	30,69	141,61	4	2,95
$\gamma_s$	47,25	141,62	95,77	54,79

Superfícies hidrofílicas possuem energia superficial alta, enquanto superfícies hidrofóbicas possuem baixa energia de superfície [13-15]. Os dados da tabela 8 estão resumidos na figura 43 e 44, que mostra que a exposição dos filmes a diferentes radiações provoca diferentes mudanças na energia superficial dos filmes de a-C:H. A radiação gama foi capaz de reduzir drasticamente a componente dispersiva do filme e promoveu adsorção OH do ambiente. Partículas alfa e UV reduziram a componente polar da energia superficial devido a remoção do hidrogênio da superfície e reduziram as ligações insaturadas. Estes resultados combinados implicam na mudança da organização atômica da superfície de filmes de a-C:H.



**Figura 43: Tensão superficial do filme de a-C:H sobre silício antes e após ser irradiado.**



**Figura 44:** Filme de a-C:H crescido sobre silício a uma pressão de deposição de 3,0Torr exposto a três radiações diferentes: gama, UV e alfa em função do AC.

Comparando os cálculos da energia superficial com os resultados de espectroscopia Raman podemos afirmar que os efeitos da radiação são apenas superficiais, tendo pequena influência na microestrutura global dos filmes de a-C:H.

#### 4.2.2.3.2 2º Método

Os cálculos desenvolvidos aqui utilizam a mesma equação de Owens-Wendt (eq. 2,7), porém a idéia é escrever duas equações independentes, uma para cada líquido usado. Partindo da equação 4,3 isolamos as incógnitas  $\gamma_s^d$  e  $\gamma_s^p$ , tal que:

$$\sqrt{\gamma_s^d} = \left[ \frac{1+\cos \theta}{2} \right] \frac{\gamma_L}{\sqrt{\gamma_L^d}} - \sqrt{\gamma_S^p} \cdot \sqrt{\frac{\gamma_L^p}{\gamma_L^d}} \quad (4.5)$$

Sendo que:

$$Y = \sqrt{\gamma_S^d}$$

$$X = \sqrt{\gamma_S^p}$$

Podemos reescrever a equação 4.5 como:

$$Y = \left[ \frac{1 + \cos \theta}{2} \right] \frac{\gamma_L}{\sqrt{\gamma_L^d}} - X \cdot \sqrt{\frac{\gamma_L^P}{\gamma_L^d}} \quad (4.6)$$

Na equação 4.6 substituímos os valores das componentes das tensões superficiais de cada líquido e seus correspondentes ângulos de contato, tabela 7, com a superfície do filme de a-C:H. A seguir, encontramos pares de equações e a solução para cada amostra analisada.

<u>Filme como depositado</u>	<u>Gama</u>
Glicerina: $Y = 8,73 - 0,84X$	Glicerina: $Y = 9,87 - 0,84X$
Etilenoglicol: $Y = 8,34 - 0,73X$	Etilenoglicol: $Y = 8,56 - 0,73X$
Solução:  $X = 3,54$ ou seja $\gamma_S^P = 12,57$ $Y = 5,76$ , ou seja $\gamma_S^d = 33,17$ Como $\gamma_S = \gamma_S^d + \gamma_S^P$ então $\gamma_S = 45,74$	Solução:  $X = 11,90$ , ou seja $\gamma_S^P = 141,82$ $Y = -0,12$ , ou seja $\gamma_S^d = 0,015$ Como $\gamma_S = \gamma_S^d + \gamma_S^P$ então $\gamma_S = 141,83$
<u>UV</u>	<u>Partículas Alfa:</u>
Glicerina: $Y = 7,085 - 0,84X$	Glicerina: $Y = 8,66 - 0,84X$
Etilenoglicol: $Y = 8,246 - 0,73X$	Etilenoglicol: $Y = 8,41 - 0,73X$
Solução:  $X = -2$ , ou seja $\gamma_S^P = 4$ $Y = 9,58$ , ou seja $\gamma_S^d = 91,77$ $\gamma_S = \gamma_S^d + \gamma_S^P$ então $\gamma_S = 95,77$	Solução:  $X = 2,27$ , ou seja $\gamma_S^P = 5,16$ $Y = 6,75$ , ou seja $\gamma_S^d = 45,60$ Como $\gamma_S = \gamma_S^d + \gamma_S^P$ então $\gamma_S = 50,76$

Estes resultados concordam com os obtido por meio das equações da reta, o que não poderia ser diferente, e confirmam que o efeito da radiação é apenas superficial.

# **Capítulo V – CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS FUTURAS**

Neste trabalho investigamos o papel das radiações gama, UV e partículas alfa sobre filmes de carbono amorfos hidrogenados depositados sob diferentes condições, como variação da temperatura e pressão sobre substrato de aço e silício. Após as exposições foi medido o ângulo de contato e investigado a microestrutura por espectroscopia Raman com comprimento de onda em 1064 nm a fim de relacioná-los.

Os filmes depositados com variação de temperatura nos mostraram que filmes a temperatura ambiente apresentam caráter hidrofóbico antes da exposição. Após ser irradiado, a radiação alfa promoveu a mudança no estado para hidrofílico. Para os demais filmes, a radiação não provocou mudanças no estado de molhabilidade. A investigação do Raman no IV dos filmes de a-C:H mostra que o aumento de temperatura de deposição promove a diminuição no número de aglomerados grafíticos, devido à posição da banda G ter se deslocado para valores além de  $1580\text{ cm}^{-1}$  e ao aumento na largura a meia altura da banda G. Essas duas mudanças juntas nos indicam que houve a formação de cadeias lineares de carbono  $\text{sp}^2$ .

Para os filmes com variação de pressão obtivemos filmes de a-C:H com caráter hidrofílico, hidrofóbico e superhidrofóbico. Após as exposições a radiações, ocorreram mudanças no estado hidrofóbico/hidrofílico para filmes depositados a pressões maiores que 1,0 Torr. Filmes expostos a UV e alfa mantiveram seu estado, o mesmo não aconteceu com os filmes irradiados com gama. Investigamos a microestrutura com duas freqüências diferentes de excitação de Raman, a fim de revelar as diferenças estruturais dos filmes a-C:H. O formato do espectro e as posições dos picos D e G são diferentes para cada energia de excitação (1064 nm e 514.5 nm). À medida que aumenta a pressão de deposição a posição dos picos D e G não muda, mas uma pequena redução na FWHM G em função da pressão de deposição indica um aumento na organização estrutural dos filmes. Os resultados mostram que é necessário distinguir os 2 estados de molhabilidade para relacioná-los com a microestrutura dos filmes de a-C:H, a fim de desenvolver materiais com as características corretas para a aplicação que se destina. Por fim, foram realizados os cálculos de energia superficial e a comparação com os resultados da espectroscopia Raman nos mostrou que os efeitos da radiação são apenas superficiais tendo pequena influência na microestrutura global dos filmes de a-C:H.

Como perspectiva futura há uma grande necessidade de se analisar estes filmes com Raman ultravioleta para investigar as ligações  $sp^3$  e estudar por XPS as ligações de carbono. Há também a necessidade de se analisar as medidas da tensão superficial para todas as amostras que não foram analisadas como os filmes crescidos com variação de temperatura. Também investigar as mudanças na molhabilidade e na microestrutura de filmes depositados com variação de tensão e outros parâmetros de deposição importantes, como a pressão relativa do gás precursor de carbono.

# Referências

- [1] Ferrari ,A.C.; Robertson,J. *Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon*, Phys. Rev. B , 61, 14095- 14107, 2000.
- [2] Ferreira, L.L. *Modificação da molhabilidade de Filmes Carbono Amorfo Hidrogenado por processos ópticos*, 2011, 64 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade do Estado de Santa Catarina. Joinville, 2011.
- [3] Moore, A.W. *Physics and Chemistry of Carbon*, V. 11, edited by P.L. Walker, 1973.
- [4] Ferrari, A. C. E Robertson, J. *Raman spectroscopy of amorphous,nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond*, Phil. Trans. R. Soc. Lond. A 362, 2477-2512, 2004.
- [5] J. Robertson, *Diamond-like amorphous Carbon*, Mater. Sci. Eng., R Rep. 37, 129-281, 2002.
- [6] Ferrari, A. C. *Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron–phonon coupling, doping and nonadiabatic effects*. Solid State Communications, 143, 47-57, 2007.
- [7] Casiraghi, C. et al. *Bonding in hydrogenated diamond-like carbon by Raman spectroscopy*, Diamond & Related Materials, 14, 1098–1102, 2005.
- [8] Johnson, R. E.; Dettre, R. H.: *Wettability: Wetting of Low-Energy Surfaces*. New York, Marcel Dekker, Inc, 1993.
- [9] Gennes, P.; Brochard-Wy whole, F; Quéré, D.: *Capillarity and Wetting Phenomena: Drops, Bubbles, Pearls, Waves*. New York, Springer-Verlag, 2003.
- [10] Roura, P.; Fort, J.: *Local Thermodynamic Derivation of Young's Equation*, Journal of Colloid and Interface Science , 272, 420-429, 2004.
- [11] Johnson, R. E.: *Conflicts Between Gibbsian Thermodynamics and Recent Treatments of Interfacial Energies in Solid-Liquid-Vapor Systems*. Interfacial Energies in Solid-Liquid-Vapor Systems 63, 1959.
- [12] White, F. M.: *Mecânica dos Fluidos*. Rio de Janeiro, McGrawHill, 10, 2005.
- [13] Wu, S.: *J. Surface Energy*. Polym. Sci. Part C 34, 19, 1971.
- [14] Fowkes, F. M.: *Attractive forces at Interfaces*. The Interface Symposium 5, 1964.
- [15] Genzer, J, Efimenco, K.: *Recent developments in superhydrophobic surfaces and their relevance to marine fouling: a review*. Biofouling , 22, 339, 2006.
- [16] Wenzel, R. N.: *Resistance of Solid Surfaces to Wetting By Water*. Industrial and Engineering Che. 28, 8, 1936.

- [17] Cassie, A. B. D., Baxter, S.: *Wettability of Porous Surfaces*. Trans. Faraday Soc. 40, 546, 1944.
- [18] Sala, O. *Uma molécula Didática*, Química Nova, 31, 1-3, 2008.
- [19] Kahn, M. and Waldhauser, W.; *Raman Spectroscopy of Carbon Based Films – Spectra Interpretation and Selected Applications*, BHM, V. 155: 534 – 540, 2010.
- [20] Faria, D.L.A. ; Santos, L.G.C. ; Gonçalves, N.S, *Uma Demonstração Sobre Espalhamento Inelástico de Luz: Repetindo O Experimento de Raman*. Química Nova, 20, 3, 319-323, 1997.
- [21] Tamuleviciene A. et al, *Optical properties of diamond like carbon and diamond like nanocomposite films* hys. Status Solidi C 6, 12, 2817–2819, 2009.
- [22] Ferrari, A.C. Robertson,J.; *Resonant Raman spectroscopy of disordered, amorphous, and diamond like carbon*, Physical Review B, 64, 075414, 2001.
- [23] Lobo,A.O; Martin , A. A.; Antunes, E.F. *Caracterização de Materiais carbonosos por espectroscopia Raman*, Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo, 24, 2 , 99-101, 2005.
- [24] Ferrari, A.C.; Robertson, J. *Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon*, Physical Review B, 61, 20, 1999.
- [25] Casiraghi,C. *Effect of hydrogen on the UV Raman intensities of diamond-like carbon* , Diamond & Related Materials, 20, 120–122 , 2011.
- [26] Xiong, L.; Zhanfeng, Z.; Yang, L. *Biomimetic calcium phosphate coatings on nitric-acid-treated titanium surfaces*, Materials Science and Engineering C, 27, 700–708, 2007.
- [27] Feng B, Chen JY, Qi SK, He L, Zhao JZ, Zhang XD, *Carbonate apatite coating on titanium induced rapidly by precalcificatio*, Biomaterials, 173-179, 2002.
- [28] B. Feng, J.Y. Chen, S.K. Qi, L. He, J.Z. Zhao, X.D. Zhang, J. *Characterization of surface oxide films on titanium and bioactivity*, Mater. Sci.,Mater. Med. 13, 457-464, 2002.
- [29] Casiraghi, C; Ferrari, A.C, Robertson J. *Raman spectroscopy of hydrogenated amorphous carbons*. Physical Review B 72, 085401, 2005.
- [30] Barbarossa V.; Galluzzi F.; Tomaciello R.; Zanobi A. *Raman spectra of microcrystalline graphite and a-C: H films excited at 1064 nm*, Chemical Physics Letters, 185, 1-2 , 1991.
- [31] Ostrovskaya, L.Yu. *Studies of diamond and diamond-like film surfaces using XAES, AFM and wetting*, Vacuum 68,219–238, 2003.
- [32] Kutsay, O. et al. *Surface properties of amorphous carbon films*, Diamond & Related Materials, 17, 1689–1691, 2008.

- [33] Yong S. P.; Hyun S. M.; Jeon G. H.; Byungyou H. *The electrical and structural properties of the hydrogenated amorphous carbon films grown by close field unbalanced magnetron sputtering*. Thin Solid Films, 482, 275– 279, 2005.
- [34] Veres, M.; Tóth, S.; Koós, M. *New aspects of Raman scattering in carbon-based amorphous materials*, Diamond & Related Materials, 17, 1692–1696, 2008.
- [35] Chu P. K.; Liuhe L. *Characterization of amorphous and nanocrystalline carbon films*, Materials Chemistry and Physics, 96, 253–277, 2006.
- [36] S.S. Tinchev, *Surface modification of diamond-like carbon films to graphene under low energy ion beam irradiation*, Applied Surface Science, 258, 2931– 2934, 2012.
- [37] Piazza,F.; Morell,G. *Wettability of hydrogenated tetrahedral amorphous carbon*, Diamond & Related Materials, 18, 43–50, 2009.
- [38] Sunny, C.H.; Kwok, J. W.; Chu, P. K. Chem, *Surface energy, wettability, and blood compatibility phosphorus doped diamond-like carbon films*, Diamond & Related Materials, 14, 78– 85, 2005.
- [39] Schwan, S.; Ulrich, V.; Batori,; Ehrhardt, H. *Raman spectroscopy on amorphous carbon films* , J. Appl. Phys, 80 , 440-447, 1996.
- [40] Zhou, Y. et al. *Control over the wettability of amorphous carbon films in a large range from hydrophilicity to super-hydrophobicity*, Applied Surface Science, 253, 2690–2694, 2006.
- [41] Banerjee, D.; Mukherjee, S.; Chattopadhyay, K.K. *Controlling the surface topology and hence the hydrophobicity of amorphous carbon thin films*, Carbon n.48, p. 1025–1031, 2010.
- [42] Żenkiewicz, M. *Methods for the calculation of surface free energy of solids*, Jamme 1, 24,137-145, 2007.
- [43] Bhushan, B.; Jung, Y. C. *Wetting study of patterned surfaces for superhydrophobicity* Ultramicroscopy 107, 1033–1041, 2007.
- [44] Ferrari, A. C, *Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron–phonon coupling, doping and nonadiabatic effects*, SSC 143 , 47–57, 2007.
- [45] Silinskas, A.; Grigones, A.; Kulukatiskas, V. *Hydrogen influence on the structure and properties of amorphous hydrogenated carbon films deposited by direct ion beam*. Thin Solid Films, 516, 1693-1692, 2008.
- [46] Hong, J.; Goulet, A.; Turban, G. *Optical characterization of hydrogenated amorphous carbon (a-C:H) thin films deposited from methane plasma* , Thin Solid Films, 364, 144-149, 2000.
- [47] Robertson J. *Interfaces and defects of high-K oxides on silicon*, Solid State Eletronics, Physical review B, 49, 283, 2005.

- [48] Liu, G. et al. *The irradiation studies on diamond-like carbon films*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 197, 107–113, 2002.
- [49] Adliene,D. et al. *Radiation induced changes in amorphous hydrogenated DLC films*, Materials Science and Engineering B, 152, 91–95, 2008.
- [50] Li, Z.; Meng, F.; Liu, X. *Wettability control by DLC coated nanowire topography*, Nanotechnology, 22, 2011.
- [51] Sung, T. et al. *Wettability of Amorphous Diamond-Like Carbons Deposited on Si and PMMA in Pulse-Modulated Plasmas* IEEE Transactions on plasma Science, v. 40, n. 7, 2012.
- [52] Ogwu, A. A.; Okpalugo, T. I. T. and McLaughlin, J. A. D. *The effect of PECVD plasma decomposition on the wettability and dielectric constant changes in silicon modified DLC films for potential MEMS and low stiction applications*. AIP Advances, 2, 032128, 2012.
- [53] Ahmed, M. H.; Byrne, J. A. *Effect of surface structure and wettability of DLC and N-DLC thin films on adsorption of glycine*. Applied Surface Science 258, 5166– 5174, 2012.