



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

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**ESTRUTURA E MOLHABILIDADE DE FILMES FINOS DE
CARBONO AMORFO HIDROGENADO EXPOSTOS A
RADIAÇÃO**

MARCIO JOSÉ PARTICHELI

JOINVILLE, 2015

MARCIO JOSÉ PARTICHELI

ESTRUTURA E MOLHABILIDADE DE FILMES FINOS DE CARBONO
AMORFO HIDROGENADO EXPOSTOS A RADIAÇÃO

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

Orientador: Júlio Miranda Pureza

JOINVILLE, 2015

P273e

Particheli, Marcio José

Estrutura e molhabilidade de filmes finos de carbono amorfo hidrogenado
expostos a radiação / Marcio José Particheli . – 2015.

84 p. : il. ; 21 cm

Orientador: Júlio Miranda Pureza

Bibliografia: p. 77-80

Dissertação (mestrado) – Universidade do Estado de Santa Catarina, Centro de
Ciências Tecnológicas, Programa de Pós-Graduação em, Física, Joinville, 2015.

1. Carbono amorfo hidrogenado. 2. Molhabilidade. 3. Radiação Gama. 4. Alfa e
ultravioleta. I. Pureza, Júlio Miranda. II. Universidade do Estado de Santa Catarina.
Programa de Pós-Graduação em Física, III. Título.

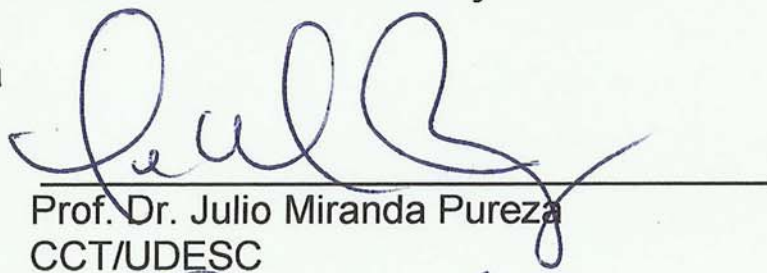
CDD 530 – 23. ed.

MARCIO JOSÉ PARTICHELI
ESTRUTURA E MOLHABILIDADE DE FILMES FINOS DE
CARBONO AMORFO HIDROGENADO EXPOSTOS A
RADIAÇÃO

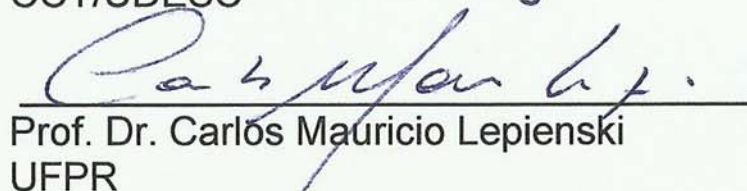
Dissertação apresentada ao Curso de Programa de Pós-Graduação em Física como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Física na área de concentração "Física".

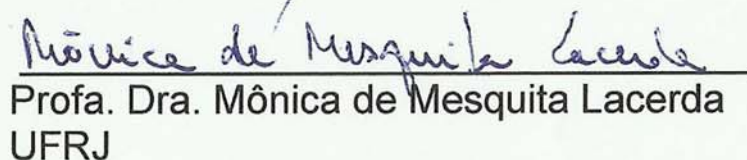
Banca Examinadora

Orientador:


Prof. Dr. Julio Miranda Pureza
CCT/UDESC

Membros


Prof. Dr. Carlos Mauricio Lepienski
UFPR


Profa. Dra. Mônica de Mesquita Lacerda
UFRJ

Joinville, SC, 20 de agosto de 2015.

A minha família!

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a toda minha família, em especial, meus pais Gentil e Leonora, pelo apoio nos momentos difíceis e por sempre acreditarem que eu poderia ir mais longe.

Ao meu orientador Prof. Júlio Pureza, pela orientação, conversas e convivências nesses dois anos de trabalho. Terei sempre boas lembranças!

Ao Prof. Ricardo Zanon, que mesmo sem ter uma ligação formal com este trabalho, sempre acompanhou as medidas e participou das discussões. Além disso, pelas conversas e pelos cafés no Laboratório.

A Prof. Mônica, minha orientadora na Iniciação Científica e que, sempre quando necessário nos auxiliou nas análises dos dados.

Ao Prof. Fragalli, que considero responsável pelo meu direcionamento pra essa área da Física.

Aos meus colegas de Mestrado: Jaison, Rafael, Flávio, Paulo, Kelli, Joe, pelos cafés, cervejas e derivados.

Ao Elvis, Tocha, Berma, Filippe e Portuga pelas cervejas, mates, conversas, em fim, pela amizade!!

A Prof. Marilena e ao bolsista Alex, do Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura pelas medidas de FEG.

Ao Programa de Pós Graduação em Física da Udesc e a CAPES pelo suporte financeiro.

LISTA DE ABRAVIATURAS

a-C - Carbono Amorfo

a-C:H - Carbono amorfo hidrogenado

ta-C - Carbono Amorfo Tetraédrico

PLC – Carbono amorfo polimérico

DLC – Carbono tipo Diamante

ta-C:H - Filme a-C:H tetraédrico

GLCH - Carbono Hidrogenado tipo Grafite

CVD - *Chemical Vapor Deposition*

PVD - *Physical Vapor Deposition*

APCVD - Reatores CVD de Pressão Atmosférica

LPCVD - Reatores CVD de Baixa Pressão

PECVD - Deposição Química de Vapor Assistida por Plasma

RPECVD - Deposição Química de Vapor com Plasma Remoto

DMS - *Diode Magnetron Sputtering*

TMS - *Triode Magnetron Sputtering*

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

UV - Ultravioleta

SUMÁRIO

Capítulo I – Introdução	10
Capítulo II – Fundamentação teórica	15
2.1 O Carbono.....	15
2.2 Variedades alotrópicas do carbono.....	17
2.2.2 Diamante.....	18
2.2.3 Fulereno, nanotubos e grafeno	18
2.3 Carbono amorfo	21
2.3.1 Propriedades estruturais do a-C:H	21
2.4 Técnicas para deposição de filmes.....	23
2.4.1 Sistemas CVD	24
2.4.2 Sistemas PVD	25
2.4.2.1 Deposição via PVD por evaporação	25
2.4.2.2 Deposição via PVD por <i>Sputtering</i>	25
2.4.3 Filmes de a-C:H	26
2.5 Algumas caracterizações para os filmes de a-C:H.....	29
2.5.1 Molhabilidade	30
2.5.1.1 Modelo de Wenzel.....	32
2.5.1.2 Modelo de Cassie e Baxter.....	33
2.5.1.3 Histerese do ângulo de contato	34
2.5.2 Espectroscopia Raman.....	35
2.5.2.1 Interação da luz com a matéria.....	36
2.5.3 Microscopia Eletrônica de Varredura	37
2.5.4 Microscopia Confocal.....	38
Capítulo III – Técnicas experimentais	40
3.1 Deposição Química de Vapor Assistida por Plasma - PECVD.....	40
3.2 Processos para deposição dos filmes a-C:H.....	41
3.3 Técnicas de caracterização.....	43
3.3.1 Ângulo de contato.....	43
3.3.2 Rugosidade, perfilometria e taxa de deposição.....	44
3.3.3 Espectro Raman	47
3.3.4 Incidência da radiação	49
Capítulo IV – Resultados e discussão.....	51
4.1 Caracterização do filme como depositado.....	51
4.1.1 Análise topográfica e perfilométrica.....	51

4.1.2 Molhabilidade	56
4.2 Caracterização do filme depois de irradiado	62
4.2.1 Irradiado Gama	62
4.2.2 Irradiado Alfa	65
4.2.3 Irradiado UV	67
Capítulo V - Conclusão e perspectivas futuras.....	72
6 - Referências bibliográficas	74
Anexo A - Resultados experimentais das caracterizações dos filmes.....	78

RESUMO

Filmes Finos de carbono amorfo hidrogenado (a-C:H) quando crescidos com diferentes parâmetros de deposição têm características como dureza, resistência à abrasão, coeficiente de fricção, inércia química, entre outras, que os qualificam para uso em diferentes áreas do recobrimento de superfícies ao uso como dispositivos para a microeletrônica, células solares e sensores ópticos. Para recobrimento de superfícies sua utilização visa o melhoramento das propriedades mecânicas superficiais do material e uma das investigações necessárias é quanto à molhabilidade da superfície. Neste trabalho foram crescidos filmes de a-C:H que foram analisados em função da pressão de deposição e à exposição a radiação Gama, Alfa e Ultravioleta. Os parâmetros mantidos fixos na série de deposição foram a tensão (em 600V), a temperatura (ambiente) e a proporção de gases utilizada na câmara – 70% de Acetileno (C_2H_2) e 30% de Argônio. As medidas de molhabilidade dos filmes mostraram sua dependência com a pressão de deposição, obtendo filmes hidrofílicos para pressão de 0,1Torr, hidrofóbicos para 0,4 e 0,8 Torr e superhidrofóbicos para 1,2Torr e 1,6Torr. A microscopia eletrônica indicou estruturas hierárquicas na superfície dos filmes superhidrofóbicos. Para estes filmes, na situação sem irradiação, a gota de água se assenta sobre essas estruturas, o que os identifica com o modelo de *Cassie e Baxter*, ao passo que, para as amostras irradiadas a gota penetra nos espaços entre as rugosidades dos filmes, como prevê o modelo de *Wenzel*. Espectroscopia Raman em 1064 nm foi utilizada para investigar a composição dos filmes e as modificações induzidas pela radiação. Os resultados mostram bandas D e G típicas de materiais de carbono amorfo com diferenças na intensidade, posição dos picos e largura a meia altura, indicando que os filmes tem quantidades significativas de hidrogênio e predominância de ligações carbono-carbono do tipo sp^2 , seja em anéis ou cadeias. Os resultados após a incidência de radiação indicam a possibilidade de ter havido desprendimento de hidrogênio, aumentando a afinidade química entre o filme e a água, justificando os resultados associados à transição entre os modelos de molhabilidade de *Cassie e Baxter* e *Wenzel*.

Palavras chave: Carbono Amorfo Hidrogenado, Molhabilidade, Radiação Gama, Alfa e Ultravioleta.

ABSTRACT

Thin Films of amorphous hydrogenated carbon (a-C:H) deposited according to different deposition parameters have characteristics such as hardness, abrasion resistance, coefficient of friction, chemical inertness, among others, that qualify them to be used in different applications such as devices for microelectronics, solar cells and optical sensors. The aim for surface coating is the improvement of mechanical properties of the material and a necessary investigation involves the wettability of the surfaces. In this work, a-C:H films were analyzed as a function of deposition pressure and the exposition to radiation Gama, Alpha and UV. Fixed parameters were the voltage (600V), room temperature and the proportion of gases used in the chamber - 70% acetylene (C_2H_2) and 30% Argon. The wettability measurements of the films showed a dependence on the deposition pressure to give hydrophilic films at 0,1Torr, hydrophobic films at 0.4 and 0.8 Torr and superhidrophobic at 1,2Torr and 1,6Torr. Electron microscopy indicated hierarchical structures on the surface of superhidrophobic films. For these films before irradiation, the drop of water lies on these structures, identifying it to Cassie Baxter's model, while that for the irradiated samples, the drop penetrates into the spaces between the ridges of the film, as envisages the model Wenzel. Raman scattering at 1064 nm was used to investigate the composition of the films and the modifications induced by radiation. The results show typical D and G bands of amorphous carbon material with differences in the intensity of the peak position and half-width, indicating that the films have significant quantities of hydrogen and prevalence of type sp^2 carbon-carbon bonds, in rings or chains. The results after the incidence of radiation indicate the possibility of hydrogen, increasing the chemical affinity between the film and the water, that explains the results associated with the transition between wettability models.

Key-words: Hydrogenated Amorphous Carbon, Wettability, Gamma Radiation , Alfa and Ultraviolet

Capítulo I – Introdução

Filmes finos tem sido objeto de estudo nas últimas décadas por suas diversas aplicações nos campos do desenvolvimento científico e tecnológico. Estes filmes podem ser isolantes, condutores ou semicondutores e têm como características a espessura reduzida, padrões organizacionais complexos e alta densidade de compactação, fazendo deles objetos de grande aplicabilidade. Atualmente, suas principais aplicações são o recobrimento de superfícies e o uso em dispositivos para a microeletrônica, células solares e sensores ópticos (Robertson, 2002; Martins et al., 2007).

Como recobrimento de superfície, sua utilização visa o melhoramento das propriedades mecânicas superficiais do material, como: alta dureza, resistência à abrasão, baixo coeficiente de fricção e inercia química. Estes revestimentos têm sido aplicados sobre ferramentaria como brocas, bits, moldes de injeção, pontas de chaves de fenda e philips e instrumentos de corte (bisturis). Cada tipo de filme utilizado para recobrimento tem uma finalidade, seja proteção contra corrosão, abrasão ou desgaste, estando suas características relacionadas à técnica de deposição, sua composição química e propriedades mecânicas (Martins et al., 2007; Clay et al., 1998; Donnet, 2007).

Outra característica de filmes finos, mais especificamente das superfícies, é a capacidade de reter ou não moléculas de água, denominada molhabilidade da superfície. Assim, são definidos dois estados distintos, caracterizados pelo ângulo de contato que uma gota de água faz com a superfície. Para ângulo menor que 90° , o estado é hidrofílico; se maior que 90° , o estado é hidrofóbico. A diferença entre esses estados está na afinidade que a superfície tem com a água. Superfícies com maior afinidade serão mais molhadas, diminuindo o ângulo de contato enquanto em superfícies com menor afinidade, aumenta o ângulo de contato, induzindo a gota a tomar a forma de uma esfera abalada (Gao, 2009; Wenzel, 1936; Cassie e Baxter, 1944).

Existem superfícies que podem estar nos estados extremos de molhabilidade. Ou seja, pode molhar totalmente - com seu ângulo de contato se aproximando de zero - sendo classificado como superhidrofílico; ou não molhar, quando a gota toma a forma de uma esfera e o ângulo de contato se aproxima de 180° (Drelich et al. 2011; Roach et al. 2007). Na natureza, existem plantas com características superhidrofóbicas e também superhidrofílicas. Pesquisas recentes indicam que diversas plantas que vivem em ambiente com pouca humidade no solo retiram água do ar utilizando as folhas como uma espécie de filtro de humidade. Segundo um estudo de Dawson (2004) as árvores

sequóias (*Sequoia sempervirens*) norte americanas retiram cerca de 30% de seu consumo de água dos nevoeiros utilizando as folhas. Plantas com essa característica possuem folhas com muita afinidade com a água, retraindo a maior quantidade de líquido possível.

Outras plantas com características superhidrofóbicas e pouca afinidade com a água, quando submetidas a molhamento a água não adere, rolando para fora das folhas levando impurezas depositadas pelo ambiente. O caso mais famoso de planta auto limpante é a flor de lótus (*Nelumbo nucifera*), sendo que, na simbologia religiosa do budismo, esta planta é associada à pureza e o renascimento espiritual, sendo o Buda, representado nas estátuas, em meditação na postura lótus (Blossey, 2003; Barthlott e Neinhuis, 2007).

De um modo geral é possível produzir filmes para as mais diversas aplicações. Esses filmes podem ser crescidos em reatores CVD (*Chemical Vapor Deposition*) e PVD (*Physical Vapor Deposition*) (Chapman, 1980).

Reatores CVD depositam filmes a partir da fase vapor utilizando plasma para a geração das espécies depositadas. Esse método é utilizado para depositar filmes semicondutores de Carbono e Silício amorfo que podem ser dopados com boro, fluor, etc (Tatsch, 2015).

Reatores PVD depositam filmes a partir de alvos sólidos, sendo possível crescer também filmes metálicos de ouro, titânio, ferro, etc. Esse método é utilizado para produzir filmes com aplicações no melhoramento das propriedades mecânicas de superfícies (Tatsch, 2015).

Neste trabalho serão crescidos filmes de carbono amorfo hidrogenado (a-C:H) utilizando um sistema PECVD (*Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition*) que é uma técnica pertencente a reatores do tipo CVD. Esses filmes possuem uma mistura de hibridizações do carbono, sp , sp^2 e sp^3 . A concentração de hidrogênio nos filmes de a-C:H pode variar de valores bem próximo de zero até 70%. Filmes com alto teor de hidrogênio são chamados de poliméricos (PLC), enquanto filmes com porcentagens intermediárias de hidrogênio podem ser classificados como carbono tipo diamante (DLC) ou do tipo grafite (GLCH). Os filmes DLC são conhecidos por terem altas concentrações de ligações sp^3 , enquanto os GLCH possuem uma predominância de ligações do tipo sp^2 (Robertson, 2002; Casiragui et al. 2004, Casiragui, et al. 2005).

Filmes com alto teor de ligações sp^3 e baixa quantidade de hidrogênio são os que mais se aproximam das propriedades mecânicas do diamante natural, sendo

caracterizados por alta dureza mecânica, inércia química e transparência óptica. Dessa maneira, os filmes DLC's possuem diversas aplicabilidades nos campos científicos e tecnológicos, tais como: revestimento para proteção de ferramentaria; uso em prótese e implantes biológicos; recobrimento de baixo atrito em discos rígidos e como protetor de janelas ópticas (Robertson, 2002; Clay et al. 1998).

O controle dos parâmetros de deposição permite depositar filmes com diferentes teores de hidrogênio e concentrações de ligações sp^2 e sp^3 . A quantidade de hidrogênio e o tipo de ligação, somadas a temperatura e a energia de dissociação do plasma são os principais fatores que influenciam nas propriedades químicas e estruturais do filme. Dessa maneira, ao caracterizar os filmes, buscando informações sobre essas propriedades, se caracteriza também o reator PECVD do Laboratório de Óptica do Departamento de Física da UDESC.

Em dois trabalhos sobre filmes de a-C:H desenvolvidos anteriormente no laboratório, foram feitos filmes para diferentes valores de pressão, temperatura e tensão de ignição do plasma. Neste trabalho, a partir da análise espectroscópica e curvas de Paschen do plasma, foi feito um trabalho mais sistemático, fixando a temperatura (ambiente) e a tensão (600V) e fazendo variar a pressão de deposição. O gás precursor utilizado foi o acetileno (70%) numa mistura com argônio (30%), que foi adicionado para aumentar a rugosidade dos filmes e a estabilidade do plasma.

Dessa maneira, o objetivo geral desse trabalho é a obtenção e caracterização de filmes a-C:H depositados por descarga luminescente (*glow discharge*) num reator PECVD, sendo avaliadas mudanças estruturais nos filmes em função da pressão de deposição e exposição a radiação Gama, Alfa e Ultravioleta. Essas mudanças podem ser estudadas a partir da análise química e estrutural dos filmes e pelo estudo da topografia da superfície a fim de relacionar os estados de molhabilidade do filme com o padrão de rugosidade e afinidade química da amostra.

Para a caracterização dos filmes foram utilizadas as seguintes técnicas: medida de molhabilidade, espectroscopia Raman, microscopia eletrônica de varredura e a microscopia confocal. A descrição mais detalhada das caracterizações citadas acima, juntamente com uma revisão bibliográfica sobre filmes de carbono e formas de deposição, será descrita no *segundo capítulo* deste trabalho. No *terceiro capítulo* são apresentadas as técnicas experimentais utilizadas, que são: deposição PECVD; tensiômetro óptico para a medida de molhabilidade; espectroscopia Raman; microscopia confocal e o aparato experimental montado para a exposição a radiação. No *quarto capítulo* são apresentados

os resultados para os filmes nas condições como depositado e irradiados, sendo posteriormente feita uma comparação dos resultados. No *quinto capítulo* será feita uma análise geral dos resultados na forma de conclusão e de perspectivas futuras de continuação do trabalho.

Capítulo II – Fundamentação teórica

Neste capítulo será apresentada uma revisão da literatura sobre o carbono e suas formas alotrópicas, filmes finos de materiais carbonosos, métodos de crescimento e as técnicas de caracterização utilizadas neste trabalho: medida de molhabilidade, espectroscopia Raman, microscopia eletrônica de varredura e a microscopia confocal, utilizada para caracterizar a espessura, rugosidade e taxa de deposição.

2.1 O Carbono

Conhecido desde 4.000 a.C., o carbono foi um dos primeiros elementos a ser descoberto e utilizado pela humanidade. O carvão vegetal era utilizado para reduzir minérios de cobre, zinco e estanho na manufatura do bronze e como combustível doméstico. Documentos hindus de 450 a.C. fazem referência ao uso de carvão e areia para a purificação de água (Química Viva, 2015).

O carbono está presente em quase tudo o que conhecemos, desde materiais sintetizados para diversas aplicações da atividade humana até na formação de organismos vivos. É o quarto elemento químico mais abundante no Universo e o 15º na Terra. O isótopo estável leve (^{12}C) é responsável por 98,892% do carbono terrestre e possui uma incomparável capacidade de se associar a outros elementos e a si mesmo, dando origem a diferentes compostos químicos, denominados orgânicos (Química Viva, 2015).

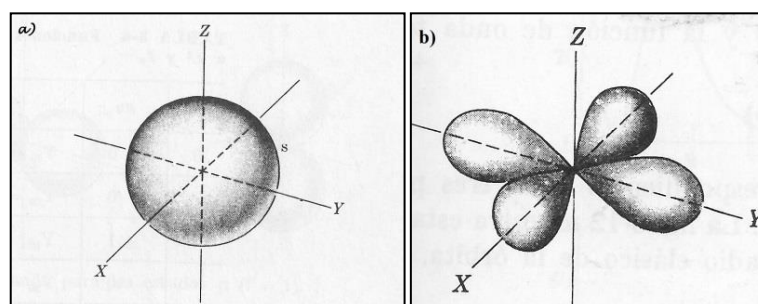
No seu estado fundamental, um átomo de carbono possui seus seis elétrons com configuração eletrônica $1s^2 2s^2 2p_x 2p_y$. A Figura 01 mostra uma representação gráfica da distribuição eletrônica por orbitais, enquanto a Figura 02 mostra a distribuição na forma espacial (López Villanueva, 2003).

Figura 01 - Representação da distribuição eletrônica nos orbitais do átomo de carbono no estado fundamental.

1s	2s	2p _x	2p _y	2p _z
↑ ↓	↑ ↓	↓	↓	

Fonte: produção do próprio autor, 2015 adaptado de López Villanueva, 2003.

Figura 02 - Representação do orbital s (a) e orbitais $2p_x 2p_y$ (b).

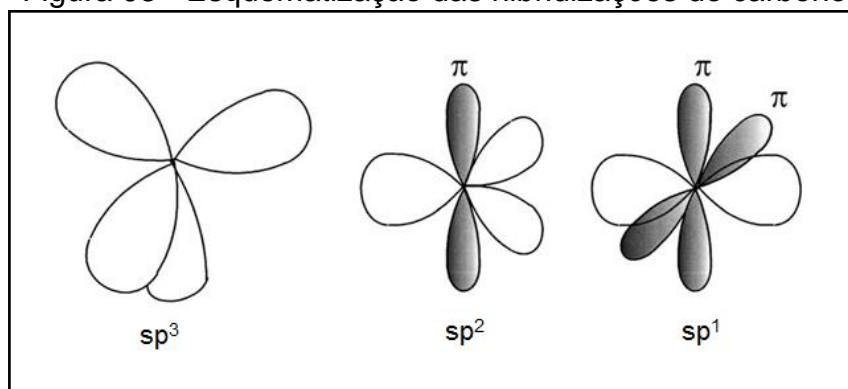


Fonte: produção do próprio autor, 2015, adaptado de Eisberg e Resnick (1979).

Uma análise simplista da distribuição eletrônica indica que existem apenas dois elétrons disponíveis para ligação com outros átomos na camada de valência do carbono. Entretanto, devido ao fenômeno da hibridização, o carbono nas suas diferentes formas alotrópicas ou em ligações com outros átomos é tetravalente, disponibilizando quatro elétrons dos orbitais s e p para se ligarem a outros elementos e a outros átomos de carbono, de forma que seja estabelecido o estado de menor energia envolvendo os átomos presentes.

O carbono forma três diferentes hibridizações: sp^1 , sp^2 e sp^3 . Quando os orbitais do tipo p se sobrepõem em eixos paralelos, dão origem às ligações do tipo π (pi), que são mais fracas que as ligações σ (sigma), originadas da sobreposição de dois orbitais no mesmo eixo. Na configuração sp^1 ou sp , há duas ligações π e duas σ . A hibridização sp^2 possui duas ligações π e três σ , já a configuração sp^3 , também chamada de tetraédrica, possui quatro ligações do tipo σ . A Figura 03 mostra uma representação das hibridizações juntamente com seus orbitais com ligações π e σ (Moore, 1973; Robertson, 2002).

Figura 03 - Esquematização das hibridizações do carbono



Fonte: produção do próprio autor, 2015, adaptado de Robertson, 2002.

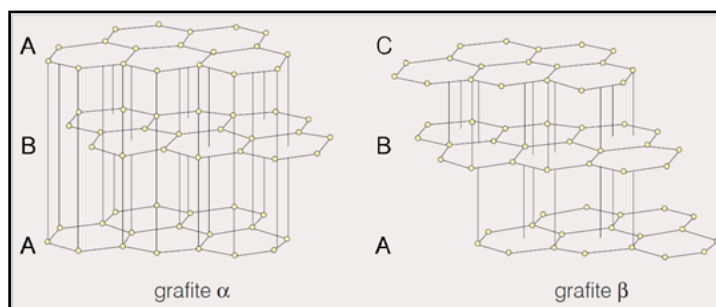
2.2 Variedades alotrópicas do carbono

Átomos de carbono ligados entre si formam naturalmente dois diferentes compostos: grafite e diamante. No grafite, o domínio de ligações é do tipo sp^2 , enquanto o diamante é sp^3 puro. Além desses dois compostos naturais há também os fulerenos, grafeno e nanotubos, que podem ser sintetizados artificialmente. Os fulerenos são átomos de carbono com ligações sp^2 na forma de nano esferas com arranjos hexagonais ou pentagonais. Grafeno são monocamadas de grafite, enquanto os nanotubos são compostos por uma série de monocamadas de grafite (grafeno) enroladas de tal maneira que formam cilindros com diâmetros nanométricos e comprimentos que podem chegar à ordem de micrometros.

2.2.1 Grafite

O grafite pode ser encontrado em duas diferentes formas, α e β , ambas formadas por redes hexagonais planares de átomos de carbono, diferindo somente no arranjo das camadas: sequência ..ABAB.. para a forma α e ..ABCABC... na β (vide Figura 04). Elas podem ser interconvertidas por moagem ($\alpha \rightarrow \beta$) ou por aquecimento acima de 1025°C ($\beta \rightarrow \alpha$). A densidade ideal do grafite é $2,266\text{ g/cm}^3$, mas varia de $2,23\text{ g/cm}^3$, no coque de petróleo, até $1,48\text{ g/cm}^3$, no carvão ativo (Química Nova Na Escola, 1996).

Figura 04 - Estrutura cristalina hexagonal do grafite tipo α e β .



Fonte: Química Nova Na Escola, 1996.

As ligações entre um plano e outro são devido a interações do tipo Van Der Waals e separados por uma distância de $3,35\text{ \AA}$. A ligação dos átomos no plano é do tipo sp^2 . Dos quatro elétrons de cada átomo disponíveis para ligação, três têm hibridização planar do tipo σ , formando a rede hexagonal, sem o átomo central, com ângulo de 120° entre um átomo e outro. O último elétron disponível, não localizado e livre, tem ligação do tipo π . Encontra-se numa configuração perpendicular à rede e fica disponível para fazer ligação com outros átomos (Moore, 1973; Lang et al., 1994).

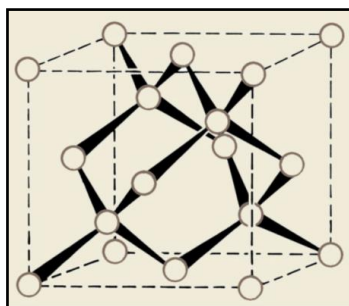
A coesão dos planos hexagonais via forças de Van Der Waals é extremamente fraca se comparada às ligações do tipo σ presentes nos anéis hexagonais planares. Por isso, as monocamadas de grafite deslizam facilmente, quebrando e formando instantaneamente novas ligações de Van Der Waals, o que o torna um ótimo lubrificante sólido.

Uma importante propriedade do grafite é que, devido à formação do orbital do tipo p com ligação π , sua estrutura é altamente anisotrópica com relação à direção paralela e perpendicular ao plano. Ainda, o elétron livre do orbital tipo p pode se mover tornando o grafite condutor de eletricidade, diferente de sua outra forma alotrópica estável, o diamante, que tem baixa condutividade elétrica (Li, 2009; Lang et al., 1994).

2.2.2 Diamante

Um arranjo de átomos de carbono com ligações puramente sp^3 dá origem à estrutura tipo diamante (vide Figura 05). Sua estrutura é tetraédrica e forma uma rede cúbica de face centrada (FCC). Esse arranjo altamente rígido, compacto e sem elétrons livres, faz com que o diamante seja o material com a maior condutividade térmica conhecida. Ainda, é extremamente duro (módulo de Young elevado), possui baixíssimos valores para condutividade elétrica e é translúcido.

Figura 05 - Estrutura cristalina do diamante do tipo cúbica de face centrada.



Fonte: Química Nova na Escola, 1996.

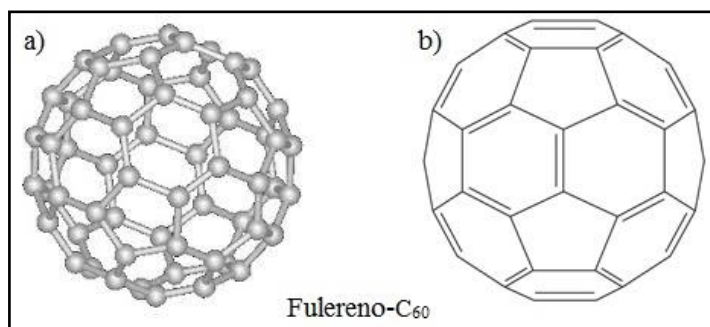
Somam-se a estas propriedades: a não oxidação em condições ambientes, altos valores de pressão e temperatura para sua formação além de estar disponível em pequenas quantidades no planeta Terra, de forma que o diamante é reconhecido como o cristal com o mais alto grau de perfeição, sendo utilizado tanto pela ciência como na indústria, além de ser lapidado e transformado nas joias mais caras conhecidas.

2.2.3 Fullerenos, nanotubos e grafeno

Desta série de alótropos não naturais do carbono, o primeiro a ser sintetizado foi o fullereno. Em 1985, três pesquisadores - Harold W. Kroto, Robert F. Curl e Richard E.

Smalley - mediante análise de espectroscopia de massa, observaram a presença de carbono molecular na faixa de C_{30} a C_{100} . Os clusters de fulereno foram formados espontaneamente da evaporação de carbono durante um processo a plasma, que foi resfriado com gás hélio. Essa estrutura, parecida com os gomos de uma bola de futebol (vide Figura 06), foi inicialmente chamada de buckminsterfulereno (C_{60}), mais tarde tratada apenas de fulereno (Thilgen e Diederich, 2006; Santos et al., 2010).

Figura 06 - Representação do arranjo de sessenta átomos de carbono formando o Fulereno- C_{60} (a). Diagrama mostrando as faces do arranjo na forma de hexágonos (vinte) e pentágonos (doze) (b).

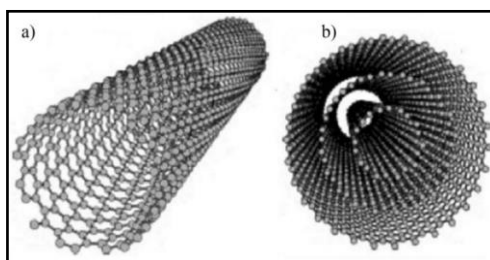


Fonte: produção do próprio autor, 2015, adaptado de Santos et al., 2010.

No início da década de 1990, pesquisadores obtiveram quantidades macroscópicas de fulereno C_{60} via evaporação a plasma com eletrodos de grafite. Cerca de 70% da quantidade produzida foram de C_{60} , 23% de C_{70} e o restante de arranjos maiores. Hoje, há diferentes formas de se obter o fulereno, principalmente via plasma ou redução química. Sendo que as formas mais estáveis são com conjuntos menores de átomos (C_{60} e C_{70}) (Thilgen e Diederich, 2006; Santos et al., 2010).

Em meados de 1991, meses após, a publicação do método de síntese de quantidades macroscópicas de fulerenos, no Laboratório de Pesquisas Básicas da NEC, em Tsukuba, no Japão, o cristalógrafo japonês Sumio Iijima, especialista em ciência do carbono, pesquisando outros possíveis tipos de moléculas de carbono, fez uma modificação no método de síntese; em vez de deixar que os eletrodos de grafite entrassem em contato um com outro, os manteve separados sob exposição de descargas elétricas. Como esperado, fuligem se formou sobre as paredes da câmara de síntese, mas também houve a formação de um depósito negro sobre o eletrodo negativo (cátodo). A análise desse depósito ao microscópio eletrônico revelou a existência do que hoje se denomina nanotubos (vide Figura 07) (Giacalone e Martín, 2000; Santos et al., 2010).

Figura 07 - Representação dos nanotubos de carbono de parede simples (a) e multicamadas (b).



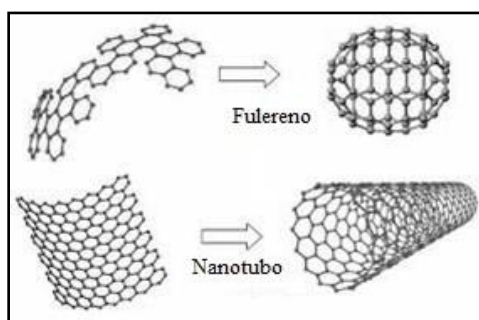
Fonte: produção do próprio autor, 2015, adaptado de Giacalone e Martín, 2000.

Os nanotubos de carbono são tubos cilíndricos de diâmetros nanométricos formados por arranjos hexagonais de átomos de carbono, ‘empacotados’ um dentro do outro. Cada tubo habitualmente consiste de dez a vinte camadas de átomos de carbono com diâmetro externo variando de 1 a 2nm até dezenas de nanômetros. Seu comprimento pode chegar a diversos micrometros. Atualmente, por plasma ou redução química, existem diferentes métodos para a síntese em quantidades macroscópicas de nanotubos, tanto com as extremidades fechadas e/ou abertas (Herbs et al., 2004)

Os nanotubos têm propriedades físicas e químicas únicas, tais como alta resistência mecânica, alta condutividade elétrica e térmica, ampla proporção de superfície por volume, etc. A combinação destas características faz dos nanotubos um nanomaterial com grande potencial para diversas aplicações, especialmente na área de propriedades mecânicas de materiais e biomedicina.

Além dos fulerenos e nanotubos, outra forma alotrópica importante do carbono é o grafeno, que são monocamadas de grafite. Os fulerenos e nanotubos são formados a partir de folhas de grafeno, enroladas na forma de cilindros concêntricos ou com a forma se aproximando de uma esfera oca. Na Figura 08, pode se observar a formação dos nanotubos e fulerenos a partir do grafeno (Zarbin, 2010; Santos et al., 2010).

Figura 08 - Representação das folhas de grafeno formando fulereno e nanotubo.



Fonte: produção do próprio autor, 2015, adaptado de .

2.3 Carbono amorfo

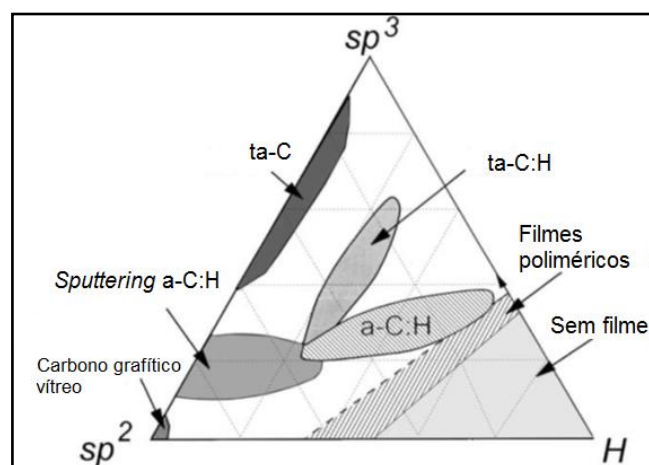
Estruturas amorfas, de um modo geral, são aquelas que não se tem a definição de uma rede cristalina específica. Embora possa haver a formação de pequenos aglomerados cristalinos nos compósitos amorfos, esses aglomerados são de tamanho ínfimo se comparado à estrutura do compósito como um todo, de forma que, mesmo com pequenos *clusters* cristalinos, o material é denominado amorfo.

O carbono, com sua incomparável capacidade de formar materiais a partir de ligações entre átomos de carbono e com outros átomos, forma também o Carbono Amorfo (a-C). A forma mais comum é obtida com a incorporação de hidrogênio sendo chamada de Carbono Amorfo Hidrogenado (a-C:H) e suas propriedades dependem principalmente da quantidade de hidrogênio e fração de hibridização sp^2 e sp^3 dos átomos de carbono no sólido.

2.3.1 Propriedades estruturais do a-C:H

A forma de obtenção de materiais amorfos ou cristalinos é pelo crescimento de filmes finos (películas com dimensões da ordem de nano e micrometros) sobre um substrato base. Esse filme tem diferentes características químicas, ópticas, elétricas e estruturais, tais como aderência ao substrato, tensão interna, densidade, rugosidade, fração de hibridização, quantidade de hidrogênio entre outras. Comumente, os filmes de carbono amorfo e carbono amorfo hidrogenado são classificados de acordo com a fração de hibridização sp^2 e sp^3 e com o teor de hidrogênio, como mostra a Figura 09 (Robertson, 2002).

Figura 09: Diagrama tenário de fases do carbono amorfo. Os vértices correspondem a estruturas grafíticas (sp^2), tipo diamante (sp^3) e puramente hidrogênio (não há formação de filme).



Fonte: produção do próprio autor, 2015, adaptado de Robertson, 2002.

O diagrama tenário do carbono amorfo mostra diferentes estruturas amorfas que podem ser formadas a partir do carbono e hidrogênio. Os filmes de a-C:H podem ser divididos em quatro grupos:

- **Carbono amorfo polimérico – PLC:** são filmes de a-C:H, localizados no diagrama tenário próximo ao vértice do hidrogênio, possuem uma alta fração de hibridização do tipo sp^3 com um alto teor de hidrogênio, o que faz com que o filme seja macio, tenha baixa dureza e alto grau de desordem estrutural (Kahn, 2010; Casiragui, 2005; Robertson, 1999; Schwan, 1996).
- **Filmes de a-C:H com teor intermediário de hidrogênio:** têm um percentual de 20% a 40% de hidrogênio. Mesmo apresentando um conteúdo menor de hibridização sp^3 , esses filmes têm melhores propriedades que os PLC, apresentando dureza mais elevada e melhor ordem estrutura. Isso ocorre porque a maioria das hibridizações sp^3 é do tipo carbono-carbono (C-C) e não com hidrogênio. Esses filmes são classificados como sendo Carbono tipo Diamante (DLC) (Kahn, 2010; Casiragui, 2005; Robertson, 1999; Schwan, 1996).
- **Filmes de a-C:H com baixo teor de hidrogênio:** possuem alta concentração de hibridizações sp^2 (C-C) e conteúdo de hidrogênio inferior a 20%. Esses filmes são comumente chamados de Carbono Hidrogenado tipo Grafite (GLCH) (Kahn, 2010; Casiragui, 2005; Robertson, 1999; Schwan, 1996).
- **Filmes de a-C:H tetraédrico - ta-C:H:** são considerados filmes do tipo DLC e são os que apresentam maior fração de hibridizações sp^3 (C-C) da classe de filmes a-C:H, com conteúdo de hidrogênio próximo a 2% de forma que é o que mais se aproxima das propriedades do diamante natural. Têm baixo grau de desordem estrutural, com alta densidade e modo de elasticidade. Esses cristais de diamante podem ser crescidos com *clusters* nanométricos (Filmes de diamante nanocristalino) e micrométricos (Filmes de diamante microcristalino) (Kahn, 2010; Casiragui, 2005; Robertson, 1999; Schwan, 1996).

Embora os filmes do tipo DLC e GLCH apresentem aglomerados com alta fração de hibridizações sp^3 e sp^2 , continuam sendo considerados amorfos, pois apresentam desordem topológica e estrutural variável. A desordem topológica está relacionada ao tamanho, forma e distribuição dos *clusters* nos filmes. Se o tamanho, forma e distribuição são regulares, diminui o grau de desordem topológica (Robertson, 2002).

A desordem estrutural está relacionada a imperfeições nos *clusters* sp^2 e sp^3 , que podem ser o alargamento de anéis grafíticos, distorção na formação da estrutura cúbica do diamante, diferentes ângulos de ligação entre os átomos e “comprimento” das distorções nas cadeias (Robertson, 2002).

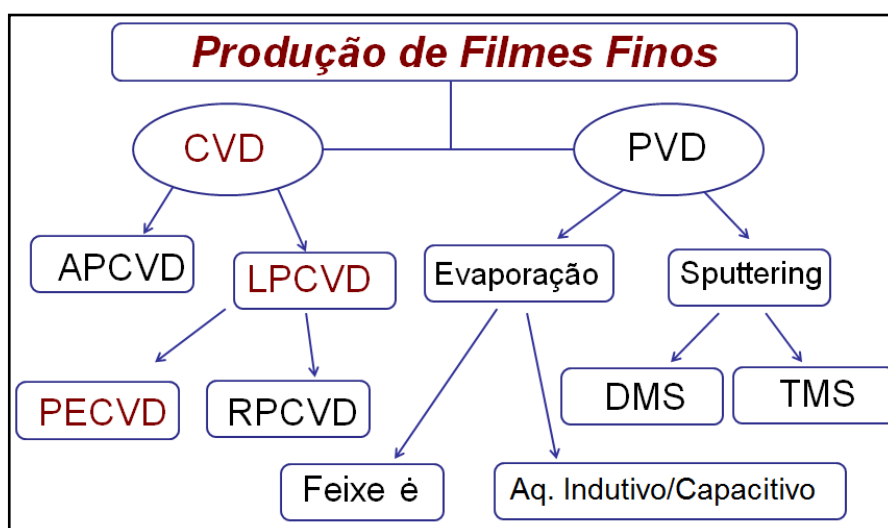
2.4 Técnicas para deposição de filmes

Para a fabricação de filmes finos são utilizadas duas técnicas principais: deposição química na fase vapor, do inglês *Chemical Vapor Deposition* (CVD) e deposição física de vapor, do inglês *Physical Vapor Deposition* (PVD).

No processo via CVD, moléculas de gases precursores são quebradas via plasma e os íons remanescentes são depositados na forma de filme no substrato. Em sistemas PVD, o filme é depositado a partir do processo de *Sputtering*, que é a ejeção de átomos de um alvo sólido, bombardeado com partículas de alta energia.

Os processos CVD e PVD podem ser classificados de acordo com o tipo de fonte para ignição do plasma, forma de obtenção dos átomos/íons depositados e faixa de pressão utilizada no reator. Na classificação dos sistemas CVD, considera-se fatores como pressão de operação, temperatura das paredes do reator e utilização de plasma. A energia pode ser suprida por resistência elétrica, por indução de radiofrequência, por descarga gasosa (plasma) e por fótons. A Figura 10 mostra de forma resumida uma classificação das técnicas utilizadas para a deposição de filmes (Tatsch, 2015).

Figura 10 - Fluxograma mostrando a divisão dos sistemas de deposição de filmes finos.



Fonte: produção do próprio autor, 2015.

2.4.1 Sistemas CVD

Os sistemas CVD mais utilizados são reatores CVD de Pressão Atmosférica (APCVD) e reatores CVD de Baixa Pressão (LPCVD). O sistema LPCVD pode ser subdividido em reatores de Deposição Química de Vapor Assistida por Plasma (PECVD) e Deposição Química de Vapor com Plasma Remoto (RPECVD).

- **Reatores CVD de pressão atmosférica – APCVD**

Estes reatores foram os primeiros a serem utilizados pela indústria microeletrônica. Sua estrutura é simples e permitem deposições com altas taxas. No entanto é susceptível à reações em fase gasosa, necessita de alto fluxo de gases e não apresenta uma boa cobertura de degraus (Tatsch, 2015)..

- **Reatores CVD de baixa pressão – LPCVD**

Os reatores LPCVD apresentam melhores resultados que os reatores APCVD em termos de uniformidade do filme depositado, cobertura de degrau e contaminação por partículas. O processo de deposição ocorre predominantemente no regime limitado pela taxa de reação devido à pressão média utilizada (0.25 - 2.0 torr) e a alta temperatura (550 - 600 °C) (Kern e Schnable, 1979; Tatsch, 2015).

- **Reatores CVD assistida por plasma – PECVD**

A característica fundamental destes reatores é que a energia é suprida tanto termicamente como por uma descarga luminosa (plasma) gerada por um campo de rf. No plasma ocorre a dissociação, a ionização e a excitação dos reagentes. As espécies, com alta energia e muito reativas, são então adsorvidas na superfície do filme. A temperatura de processo é mais baixa que nos processo APCVD e LPCVD permitindo até a deposição de filmes a temperatura ambiente, esses filmes apresentam boa adesão e boa cobertura de degraus (Tatsch, 2015).

- **Reatores CVD com plasma remoto – RPECVD**

Uma variação dos reatores PECVD são os reatores de plasma remoto (RPECVD) nos quais o plasma é gerado em uma câmara separada da câmara de reação onde se encontram os substratos. As espécies excitadas são transferidas para a câmara de reação por difusão. A grande vantagem do sistema é que os substratos não ficam expostos diretamente à radiação do plasma e, portanto não são bombardeados pelos íons de alta energia. Como nos sistemas PECVD a temperatura de processo é baixa (Granneman, 1994; Tatsch, 2015).

2.4.2 Sistemas PVD

Sistemas PVD podem ser subdivididos em processos de *sputtering* e evaporação. Por evaporação, os átomos/íons depositados podem ser obtidos via feixe de elétrons ou aquecimento indutivo/capacitivo. Por *sputtering*; via *Diode Magnetron Sputtering* (DMS) e *Triode Magnetron Sputtering* (TMS).

2.4.2.1 Deposição via PVD por evaporação

Os filmes são obtidos a partir do aquecimento do material fonte em um ambiente de alto vácuo. O material aquecido se evapora e se deposita nos substratos e nas paredes da câmara de processo na forma de filme fino.

- **Evaporação por feixe de elétrons**

Neste tipo de deposição, um feixe de elétrons de alta energia (5 a 30 keV), gerado num ânodo e direcionado por um campo magnético, bombardeia o material a ser evaporado. O feixe de elétrons pode fundir e evaporar qualquer material desde que a ddp que gera o feixe consiga suprir energia suficiente para a evaporação dos átomos da fonte. O material fonte é colocado em um cadinho resfriado. Como o feixe de elétrons é focalizado e varrido de maneira controlada sobre o alvo, apenas o material fonte é fundido, permitindo a obtenção de filmes de alta pureza com alta taxa de deposição (Tatsch, 2015).

- **Evaporação por aquecimento indutivo**

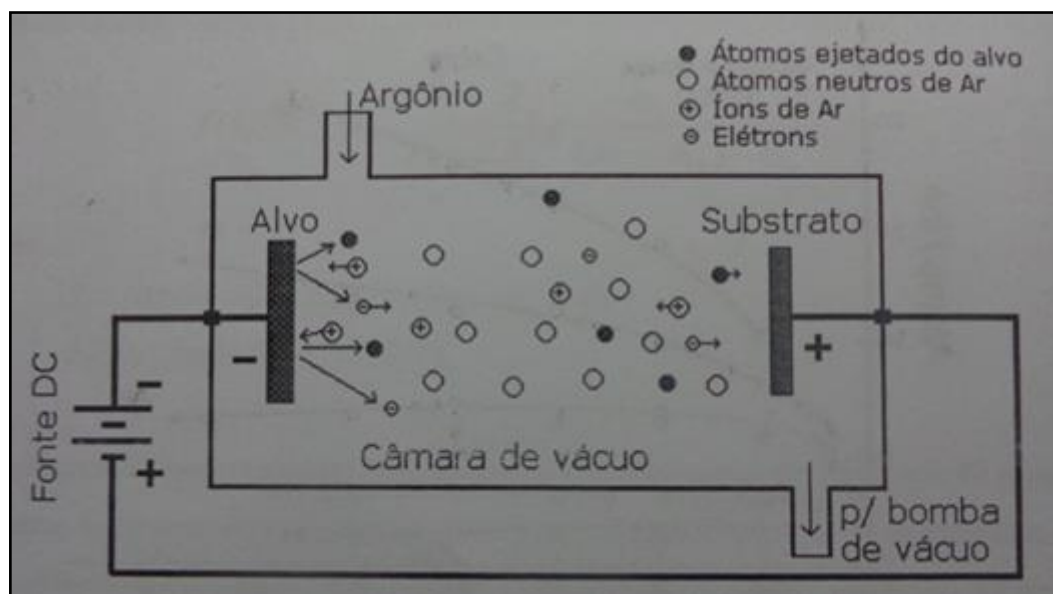
Neste caso, o aquecimento é produzido por uma fonte de rf. O cadinho que suporta o material fonte normalmente é de Nitreto de Boro, envolto por uma bobina resfriada à qual se aplica o sinal de rf. Este sistema não produz radiação ionizante, mas tem a desvantagem do contato direto entre o material fonte e o cadinho, o que pode provocar a contaminação do filme depositado (Tatsch, 2015).

2.4.2.2 Deposição via PVD por *Sputtering*

Sputtering designa o mecanismo de ejeção de material de uma superfície (alvo) pelo bombardeamento de partículas com alta energia. O alvo geralmente é polarizado como sendo o cátodo e, durante o processo, o material ejetado se deposita sobre o substrato e seu suporte com polarização oposta ao do alvo - ânodo. Esta técnica permite a deposição de uma grande variedade de materiais, incluindo Alumínio, ligas de Alumínio, Platina, Ouro, Titânio, Tungstênio, ligas de Tungstênio, Molibdênio, Silício, Óxido de Silício e silicetos. A Figura 11 ilustra o arranjo experimental utilizado para a deposição por

Sputtering. As partículas de alta energia que bombardeiam o alvo são íons de Argônio excitados via plasma DC em ambiente de vácuo (Tatsch, 2015; Fontana, 1997).

Figura 11 - Arranjo mostrando um reator de deposição de filmes finos por *Sputtering*.



Fonte: produção do próprio autor, 2015, adaptado de FONTANA , 1997.

Existem variações de deposição por *Sputtering* derivadas do modelo convencional mostrado na Figura 10, o *Diode Magnetron Sputtering* (DMS) e *Triode Magnetron Sputtering* (TMS). Essas variações de montagem experimental permitem uma melhor taxa de deposição e cobertura de degraus do filme devido ao confinamento do plasma na região próxima ao alvo.

Nos sistemas que utilizam *Magnetrons*, são colocados dois ímãs (DMS) ou três ímãs (TMS) que podem ser fixos ou eletroímãs. O campo magnético desses ímãs aprisiona elétrons secundários próximos à superfície do cátodo aumentando a taxa de ionização do plasma e, conseqüentemente, ocasionando um aumento da quantidade de átomos arrancados do alvo. O uso de *Magnetrons* também faz com que a densidade do plasma fique mais homogênea, diminuindo a tensão de ignição tornando assim o plasma mais estável (Fontana, 1997).

2.4.3 Filmes de a-C:H

Neste trabalho, o sistema de deposição utilizado é o PECVD, portanto, será dado maior ênfase para o crescimento de filmes de a-C:H por processos CVD de baixa pressão. No próximo capítulo será detalhado o sistema PECVD.

Para a formação do filme é necessário uma fonte de átomos e íons de carbono e hidrogênio. Nos sistemas PECVD usa-se plasma para quebrar moléculas de

hidrocarbonetos na fase gasosa. Os sistemas PVD utilizam um alvo sólido composto somente de carbono e hidrogênio é incorporado ao sistema via linha de Hidrogênio (H_2) gasoso.

A fase inicial de nucleação dos Filmes de a-C:H ocorre de duas maneiras: *subimplantação iônica* e *processo químico* envolvendo os componentes que irão formar o filme. A subimplantação iônica é mais presente nos processos PVD via *sputtering*, onde átomos/íons com diferentes energias chegam ao substrato, podendo ou não aderir à superfície. A forma de fixação e ligações com outras espécies advindas do plasma ocorre em três etapas principais:

- **Etapla colisional:** Nesse estágio o átomo/íon que chega à superfície é freado pelo substrato. Esse freamento pode ser devido a colisões com átomos do substrato, por interação eletrostática e térmica (Tatsch, 2015; Fissmer, 2010).
- **Termalização:** Parte da energia da etapa colisional é transferida para a rede na forma de calor, que vai se dissipando até ocorrer equilíbrio térmico com os átomos vizinhos. Esse estágio dura cerca de 10^{-12} s e ocorre localmente, ou seja, a dissipação da energia na forma de calor afeta somente na região de impacto do átomo/íon incidente (Tatsch, 2015; Fissmer, 2010).
- **Relaxação de longa duração:** É neste estágio que ocorre a formação de um nuclídeo do filme, os átomos interagem ocorrendo transformações, de fase sp^2 para sp^3 , reações químicas, difusão, entre outras. O tempo de duração é de 10^{-10} s. O processo químico envolve a criação de íons, interação dos íons/átomos com a rede e reações no interior do filme (Tatsch, 2015; Fissmer, 2010).
- **Criação de íons:** Os íons que são depositados para formar o filme são gerados nos sistemas PECVD, por plasma de hidrocarbonetos na fase gasosa, como o acetileno (C_2H_2), benzeno (C_6H_6), ciclohexano(C_6H_{12}), entre outros. Geralmente adiciona-se ao reator argônio, que é inerte quimicamente e tem peso atômico relativamente maior que os íons formados, funcionando como um catalisador no plasma. Os íons formados podem ser do tipo C_xH_y , C-C, C_x , H^+ , etc (Tatsch, 2015; Fissmer, 2010).
- **Interação dos íons/átomos:** Depois de criados, os íons interagem na superfície do substrato ou ainda na fase gasosa. A recombinação de íons dissociados antes da chegada ao substrato gera íons mais pesados formando filmes poliméricos, que são constituídos de alto teor hidrogênio e carbono com hibridizações sp^2 em cadeias ou em hibridizações sp^3 com terminação de hidrogênio. Quando a interação ocorre na superfície, gera filmes na região central do diagrama tenário do carbono amorfo (a-

C:H e ta-C:H) mais densos e com melhores propriedades mecânicas (Tatsch, 2015; Fissmer, 2010).

- **Reações no interior do filme:** Essa é a fase em que se definem as quantidades de hidrogênio e a proporção de hibridizações sp^2 e sp^3 . O hidrogênio pode ser incorporado ao filme de maneira direta, quando um íon/átomo de hidrogênio tem energia cinética suficiente pra penetrar na rede, ou de forma indireta, quando é adsorvido pela rede. Além dessas maneiras, o hidrogênio pode ser depositado na forma de íon com o carbono (C_xH_y) e quando isso ocorre, a quantidade de hibridizações do tipo sp^2 é maior que sp^3 . Para uma maior quantidade de híbridos sp^3 é necessário que o átomo de hidrogênio substitua a ligação π do carbono. Por exemplo, dois átomos de carbono ligados possuem ligações π e σ , quando o hidrogênio substitui a ligação π o arranjo passa a ter somente ligações σ , formando um híbrido sp^3 – vide Figura 12 (Tatsch, 2015; Fissmer, 2010).

Figura 12 - Formação do híbrido sp^3 depois da incorporação do hidrogênio.



Fonte: produção do próprio autor, 2015.

Se as terminações dos híbridos sp^3 for constituída em grande parte por hidrogênio, o filme não terá as características e propriedades próximas ao diamante. Para que isso ocorra é preciso substituir as terminações de hidrogênio por átomos de carbono, um processo denominado dehidrogenização. Isso pode ser feito pelo bombardeamento de íons de carbono no filme. No bombardeamento pode ocorrer a ejeção do átomo de hidrogênio ou simplesmente um deslocamento por compressão, onde o hidrogênio dá lugar ao íon de carbono, tornando a estrutura mais densa e com propriedades mais próximas às do diamante (Tatsch, 2015; Fissmer, 2010).

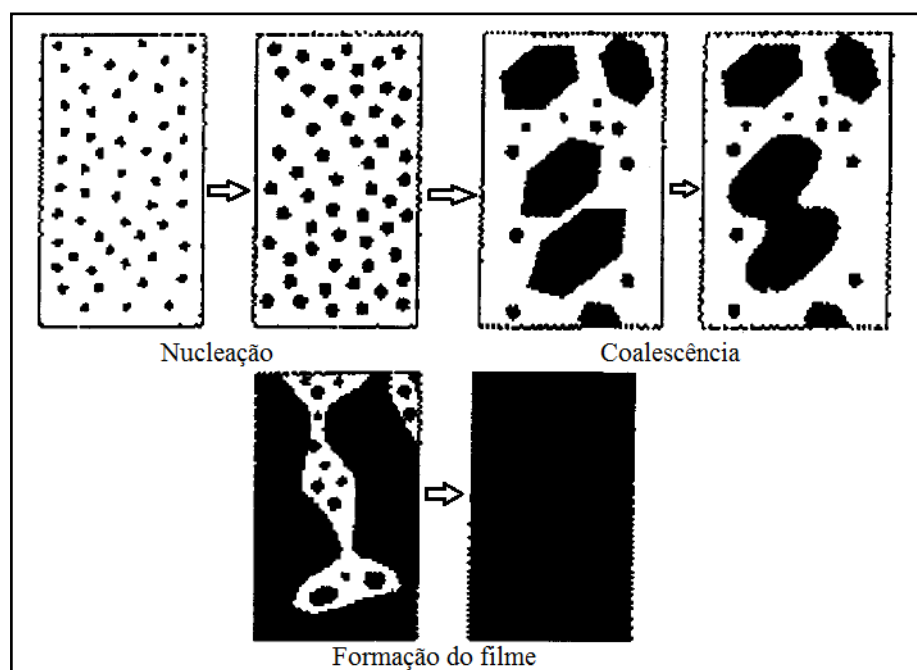
As etapas descritas acima podem ser consideradas como ocorrendo em escala atômica e nanométrica. Por outro lado, o processo macroscópico de formação do filme pode ser dividido em três etapas: nucleação, coalescência e filme contínuo.

A nucleação inicia com a interação dos átomos/íons no substrato formando pequenos aglomerados, chamados núcleos/nuclídeos, espalhados sobre o substrato de forma aleatória. As espécies depositadas podem ser fixadas por adsorção química, quando ocorre transferência de elétrons do substrato pra os íons, ou adsorção física

quando isso não ocorrer e o átomo /íon se deposita sem troca ou compartilhamento de elétrons na superfície (Tatsch, 2015).

Quando os núclídeos começam a ser ligar entre si inicia ocorre a coalescência, resultando em estruturas contínuas. O processo continua, criando aglomerados maiores com canais e buracos de substrato exposto até que esses buracos são fechados e ocorre a formação contínua do filme. A Figura 13 ilustra o processo de formação macroscópica do filme (Tatsch, 2015).

Figura 13 - Etapas do processo de formação do filme: Nucleação, coalescência e filme contínuo.



Fonte: produção do próprio autor, 2015, adaptado de Tatsch, 2015.

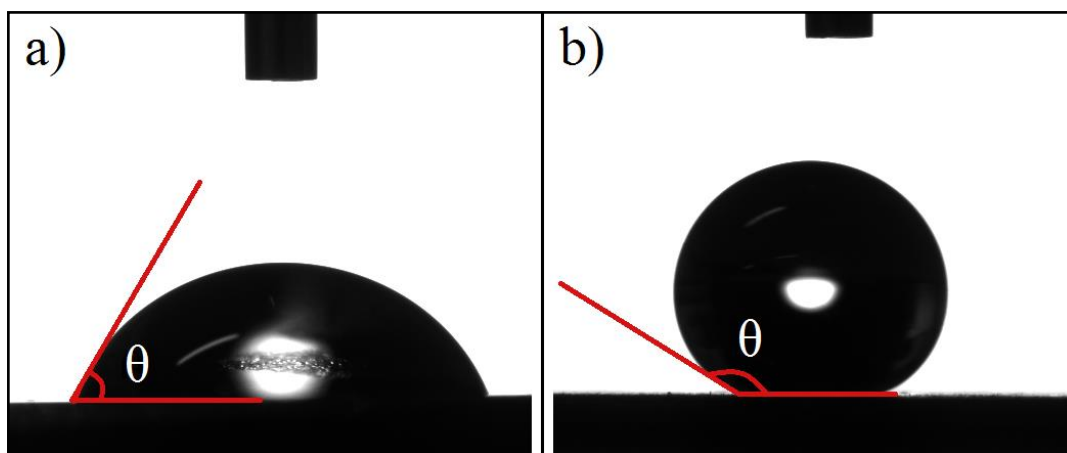
2.5 Algumas caracterizações para os filmes de a-C:H

Filmes de a-C:H podem ser caracterizados por diversas técnicas escolhidas de acordo com o objeto de pesquisa e finalidade do uso, essas técnicas permitem obter dados sobre propriedades mecânicas, ópticas, elétricas e químicas dos filmes. As técnicas utilizadas neste trabalho foram: molhabilidade (energia de superfície), espectroscopia Raman, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia confocal.

2.5.1 Molhabilidade

A principal propriedade obtida via molhabilidade é a estimativa da energia livre de superfície, quando se trata de sólidos, ou tensão superficial para líquidos. Em sólidos, a forma de obtenção dos parâmetros para essa estimativa é a análise do ângulo de contato que a gota de um líquido faz com a superfície, como mostra a Figura 14. Conhecendo esses valores e também a tensão superficial do líquido é possível estimar a energia livre de superfície do sólido.

Figura 14 - O ângulo de contato (θ) é medido como sendo a reta tangente à gota sobre a superfície. Na figura, uma gota de água é colocada sobre um filme de a-C:H com caráter hidrofílico (a) e hidrofóbico (b). Os filmes e as imagens foram feitos no laboratório de óptica da UDESC.

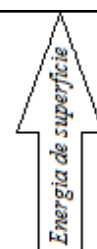


Fonte: produção do próprio autor, 2015.

A molhabilidade de um material se refere à capacidade dele reter ou não moléculas do líquido. Tomando como exemplo a água, dizemos que a superfície é hidrofílica quando a gota se espalha (molha – figura 12.a) ou hidrofóbica (figura 12.b) quando a gota toma a forma de uma esfera, diminuindo a área de contato com o sólido. Segundo a literatura, quanto mais hidrofílico for o sólido, maior será sua energia de superfície. Os estados de molhabilidade e consequentemente a energia de superfície podem ser relacionados com o valor do ângulo de contato da gota como mostra a Figura 15.

Figura 15 - Relação entre os estados de molhabilidade, energia de superfície e o ângulo de contato.

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

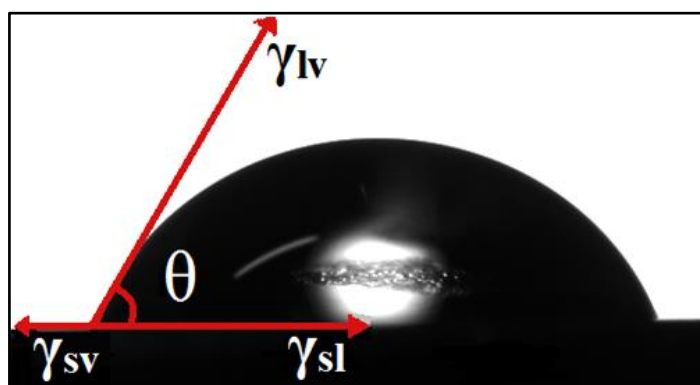


Fonte: produção do próprio autor, 2015, baseado em Roach, 2007 e Drelich, 2011.

Thomas Young, no início do século XIX, foi o pioneiro no estudo da molhabilidade de superfícies. Para modelar o ângulo de contato da gota com o sólido, Young propôs uma equação (2.1) de acordo com o equilíbrio de forças que agem na gota. Essas forças são oriundas das interfaces sólido/líquido (γ_{sl}), sólido/vapor(γ_{sv}) e líquido/vapor (γ_{lv}), que geralmente é o ar ambiente. A equação 2.1 juntamente com a Figura 16 ilustram o modelo de Young (Roura e Fort, 2004; Young, 1805).

$$\gamma_{lv} \cos \theta = \gamma_{sv} - \gamma_{sl} \quad (2.1)$$

Figura 16 - Diagrama mostrando as tensões superficiais com o ângulo de contato da equação de Young.

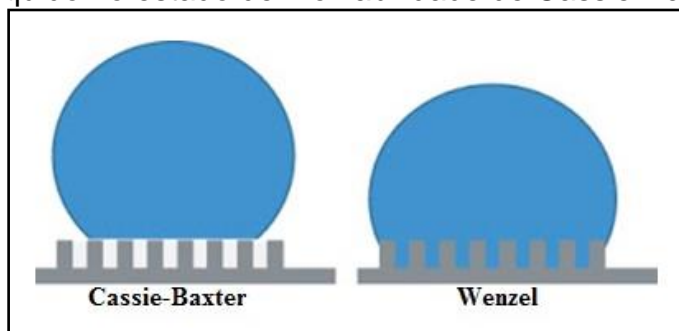


Fonte: produção do próprio autor, 2015.

O ângulo de contato θ na equação de Young é estabelecido quando há equilíbrio entre as tensões superficiais envolvidas. Durante esse processo, tanto a pressão entre as interfaces quanto a temperatura das três fases podem ser consideradas constantes. Sob essas condições forma-se um sistema termodinâmico cujo estado de equilíbrio corresponde à minimização da Energia Livre de Gibbs. Dessa forma, considerando a superfície lisa, é possível analisar a variação da energia livre durante o assentamento da gota no plano XY (superfície sólida), chegando assim à equação de Young.

A partir do modelo de Young, foram propostos outros dois modelos: de Wenzel e de Cassie e Baxter. Esses modelos consideram que a superfície onde será colocada a gota é rugosa, possuindo vales e picos. Quando a gota molha totalmente a amostra (penetra nos vales) se diz que está no estado de Wenzel. Se a gota assentar sobre os picos de rugosidade (não penetra nos vales), está no estado de Cassie-Baxter. A Figura 17 ilustra a diferença dos modelos (Wenzel, 1936; Cassie e Baxter, 1944).

Figura 17: Gota de um líquido no estado de molhabilidade de Cassie-Baxter e Wenzel.



Fonte: próprio autor, 2015, adaptado de Coninck et al. 2011.

2.5.1.1 Modelo de Wenzel

Wenzel, ao considerar superfícies rugosas, propôs que a rugosidade intensifica o estado de molhabilidade do sólido, ou seja, se uma superfície totalmente lisa é hidrofílica e a ela for adicionada uma rugosidade a mesma se tornará mais hidrofílica. Se a superfície é hidrofóbica, com a rugosidade, ficará ainda mais hidrofóbica. Wenzel observou que a área molhável do sólido rugoso é maior que a área molhável do sólido liso. Sendo assim, fez a seguinte aproximação no desenvolvimento da equação:

$$\frac{A_R}{A} = r_w \geq 1 \quad (2.2)$$

Na equação 2.2, A_R é a área real molhada do sólido e A a área aparente (lisa). A razão entre a área real e a aparente é denominada como sendo o parâmetro de rugosidade de Wenzel (r_w) que é sempre maior ou igual a 1, que corresponde ao limite extremo da superfície ser totalmente lisa. A partir desta consideração, Wenzel chegou na seguinte equação:

$$\cos \theta_w = r_w \frac{\gamma_{sv} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lv}} \quad (2.3)$$

A razão $\frac{\gamma_{sv}-\gamma_{sl}}{\gamma_{lv}}$ é igual ao $\cos \theta$ da equação de Young (2.1). Dessa forma, relaciona-se o ângulo de contato aparente (θ_w) do estado de Wenzel com o ângulo de contato real da superfície lisa (θ). Equação 2.4.

$$\cos \theta_w = r_w \cos \theta \quad (2.4)$$

Para r_w igual a um, que corresponde a uma superfície absolutamente lisa, o modelo de Wenzel se iguala ao de Young e não há diferença entre o ângulo real e o aparente. Analisando a equação em termos dos ângulos e fixando o fator de rugosidade, podemos fazer a seguinte consideração: Quando $\theta < 90^\circ$ (superfície hidrofílica), $\cos \theta_w > \cos \theta$, o ângulo aparente é menor que o ângulo real $\theta_w < \theta$. Para $\theta > 90^\circ$ (superfície hidrofóbica), $\theta_w > \theta$. Esses resultados indicam que o fator de rugosidade, de fato, acentua o grau de molhabilidade da superfície, o que está de acordo com a proposição inicial do modelo de Wenzel (Wenzel, 1936; Roach, 2011; Roura, 2004).

2.5.1.2 Modelo de Cassie e Baxter

No seu modelo, Cassie e Baxter consideraram uma superfície ideal composta de pilares com geometria definida para representar os picos da rugosidade do sólido. Propuseram ainda que a gota se assenta sobre os pilares de forma que sua área real seja menor que a área aparente. Isso ocorre porque bolsões de ar ficam aprisionados entre os pilares e a gota, diminuindo a área de contato do líquido com o sólido. A relação entre a razão dessas áreas é:

$$\phi_a = 1 - \phi_s \quad (2.5)$$

Na equação acima, ϕ_a representa a fração de contato da gota com os bolsões de ar e ϕ_s a fração de contato com o sólido. Ainda, considerando que os pilares tenham diferentes formas em suas terminações (plano, cone, parábola, etc), Cassie-Baxter associaram um padrão de rugosidade (r_s) e calcularam a partir da equação de equilíbrio da energia livre, a seguinte relação para o ângulo de contato aparente (θ_{cb}):

$$\cos \theta_{cb} = r_s \phi_s \cos \theta + \phi_s - 1 \quad (2.6)$$

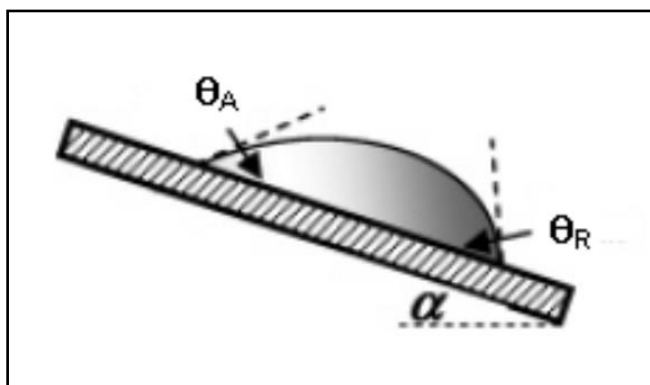
Analisando a equação de Cassie-Baxter (2.6), quando $\theta > 90^\circ$, e considerando $r_s = r_w$ se observa que $\theta_{cb} > \theta_w > \theta$. Ou seja, a superfície torna-se mais hidrofóbica que nos estados anteriores. Fazendo uma análise da equação 2.6 em termos da fração de

contato do líquido com o sólido (θ_s), ao fixar valores para r_s e θ , observa-se que quanto menor for θ_s maior será θ_{cb} . O modelo de Cassie-Baxter indica que as superfícies tornam-se superhidrofóbicas quando existe um padrão de distribuição e forma dos pilares (r_s e θ_s). Esses padrões permitem que bolsões de ar fiquem aprisionados entre a gota e o sólido, causando o efeito da superhidrofobicidade (Cassie e Baxter, 1944; Roach, 2011; Roura, 2004).

2.5.1.3 Histerese do ângulo de contato

Essa caracterização surgiu da necessidade de avaliar a dinâmica da gota quando forçada a um rolamento. Até então, os modelos consideravam apenas o método da gota séssil, acomodada numa superfície horizontal. É chamada de histerese do ângulo de contato a medida dos ângulos de recuo (θ_R) e avanço (θ_A) de uma gota submetida a um rolamento. Seu grau de histerese é avaliado em termos do ângulo de inclinação (α) chamado de ângulo de deslizamento, que é o ângulo entre a base da amostra e a horizontal. Esse ângulo é medido na iminência de rolamento ou deslizamento da gota, como mostra a Figura 18 (Extrandd, 1998).

Figura 18 – Diagrama mostrando os ângulos de recuo (θ_R), avanço (θ_A) e o ângulo de deslizamento α .



Fonte: produção do próprio autor, 2015, adaptado de EXTRAND, 2002.

O ângulo de deslizamento pode ser relacionado aos ângulos de avanço e de recuo por meio da seguinte relação:

$$\sin \alpha = C \cdot \gamma_{lv} (\cos \theta_A - \cos \theta_R) \quad (2.7)$$

Onde C é uma constante que inclui a aceleração da gravidade, a massa específica e a conformação geométrica da gota, enquanto que γ_{lv} é a tensão superficial do líquido.

Muitos trabalhos relacionados ao desenvolvimento de superfícies superhidrofóbicas apresentam medidas do ângulo de contato de deslizamento como argumento para indicar o quão baixa é a histerese de ângulo de contato. O argumento, neste caso, é que se a histerese de ângulo de contato é baixa, o ângulo, de recuo (θ_R) e o de avanço (θ_A) possuem valores muito próximos e a gota gota tende a rolar/deslizar como uma esfera em um plano inclinado. Por isso quanto menor o ângulo de deslizamento α na Figura 16, menor é a histerese de ângulo de contato. Isso indica que a gota não adere à superfície, sendo removida facilmente para pequenos ângulos de inclinação da amostra (Extrand, 1998, Elsherbini e Jacobi, 2006; Öner e McCarthy, 2000).

2.5.2 Espectroscopia Raman

O chamado Espalhamento Raman é interpretado como sendo o espalhamento inelástico da luz pela matéria, foi proposto e primeiramente observado pelo físico indiano Chandrasekhar Venkata Raman. Em 1928, juntamente com Kariamanickam Srinivasa Krishnan, Raman publicou um artigo na revista *Nature* no qual descreve o princípio físico e a técnica utilizada para realizar a medida de espalhamento da luz. Por seus estudos da dispersão da luz e por descrever o fenômeno de espalhamento inelástico da luz na matéria, o prêmio Nobel de Física do ano de 1930 foi concedido ao Professor Raman (Official Nobel Prize Biography, 2015).

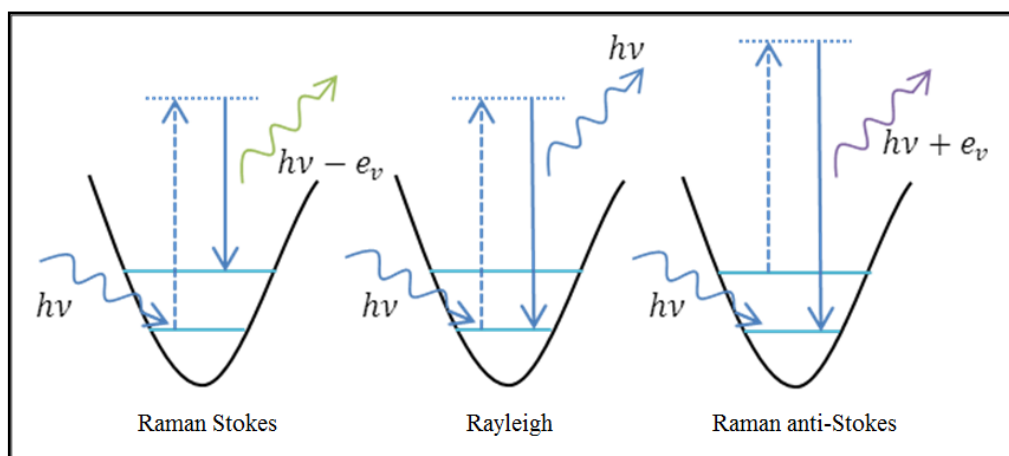
Na sua formulação original, Raman utilizou a própria luz do sol como fonte de luz a ser espalhada pela amostra. Hoje, espectrômetros Raman utilizam lasers com diferentes comprimentos de onda a fim de acessar diferentes modos vibracionais (espalhamento) de sólidos e líquidos. Essa, por ser uma técnica não invasiva, é uma das mais importantes quando se estuda a composição química de materiais e é utilizada em larga escala tanto na indústria quanto na ciência (Faria, 1997).

Sua utilização para caracterizar filmes de a-C:H é identificar a organização estrutural e topológica de aglomerado de hibridizações do tipo sp^2 dos átomos de carbono. Após a geração do espectro pelo equipamento, é possível inferir, pela posição, largura e intensidade dos picos (bandas no caso de carbono amorfo) o grau de amorfismo do filme, tamanho de aglomerados gráficos, formação de hibridizações sp^2 em anéis ou cadeias lineares, defeitos nos aglomerados, entre outras propriedades (Faria, 1997; Ferrarri e Robertson 2001; Robertson, 2002).

2.5.2.1 Interação da luz com a matéria

Quando consideramos a luz como sendo uma onda eletromagnética interagindo com a matéria, parte dessa radiação é refletida e parte é transmitida para o interior do material. A interação do campo elétrico \vec{E} da onda eletromagnética com a nuvem eletrônica dos átomos constituintes da molécula induz uma alteração no momento de dipolo do mesmo, fazendo com que a nuvem eletrônica da molécula polarizada vibre com a frequência da radiação incidente, levando os elétrons a estados excitados de energia (Faria, 1997; Ferrarri e Robertson 2001; Robertson, 2002).

Essa interação pode ser tipo elástica (espalhamento Rayleigh) ou inelástica (espalhamento Raman). No espalhamento Rayleigh, o fóton incidente na interação com a matéria gera um fóton espalhado com a mesma energia do incidente. No espalhamento Raman ocorre perda ou ganho de energia no espalhamento. Quando o fóton espalhado tem energia menor que o incidente é dito que o espalhamento Raman é do tipo Stokes, do contrário, do tipo anti-Stokes. A Figura 20 ilustra os modos de espalhamento dos fótons. Figura 20 - Modos de espalhamento da luz. Elástico (Rayleigh) e Inelástico (Raman).



Fonte: produção do próprio autor, 2015, adaptado de Robertson, 2004.

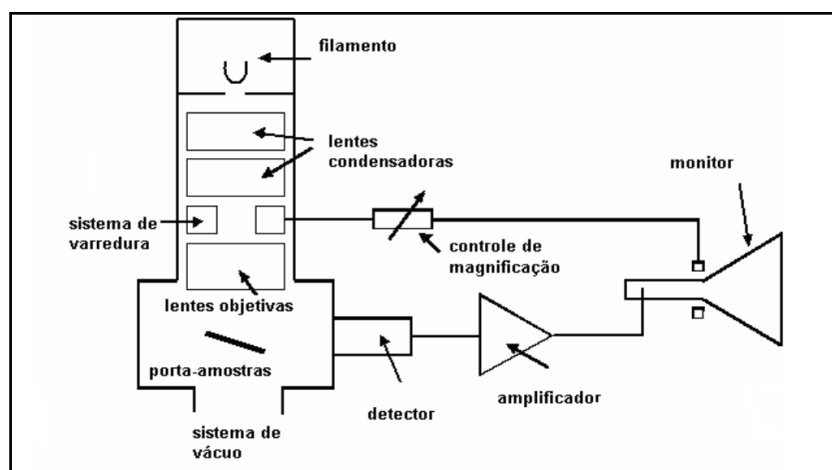
Espectrômetros Raman ao utilizarem lasers com comprimento de onda bem definido, excitam moléculas na amostra fazendo com que elas acessem diferentes modos vibracionais e estados excitados de energia. Para voltar a sua condição de equilíbrio, as moléculas emitem fótons com diferentes frequências que dependem do estado excitado que acessou. Essa variação de energia do fóton espalhado é devido à excitação eletrônica, vibracional ou rotacional. Os fótons espalhados são captados por sistemas de detectores e classificados por intensidade (número de fótons espalhados) e deslocamento Raman (cm^{-1}). O deslocamento Raman é a diferença entre a energia do fóton incidente e o espalhado (Chu e Li, 2006; Ferrarri e Robertson 2001; Robertson, 2004).

2.5.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

Essa técnica, desenvolvida para obter aumentos de imagem que podem chegar a 300.000 vezes, permite analisar a estrutura micro e nanométrica de amostras. Seu princípio de funcionamento é análogo à microscopia óptica. Na microscopia óptica, utilizam-se fótons de luz visível para iluminar a amostra e a partir daí construir uma imagem. Na microscopia eletrônica utiliza-se um feixe de elétrons para fazer a varredura da amostra. Utilizando o princípio de De Broglie para o comprimento de onda associado à matéria ($\lambda p = h$), é possível concluir que um elétron, por possuir momento (p) maior que um fóton de luz visível, tem comprimento de onda menor, possibilitando assim uma melhor resolução espacial.

A composição mais utilizada dos equipamentos de MEV (vide Figura 22) é a geração do feixe de elétrons dentro de uma coluna de vácuo por efeito termiônico ou emissão eletrostática (FEG) em pontas ou filamentos de Tungstênio ou Hexaboreto de Lantânio (LaB₆). Na ponta é aplicada uma alta diferença de potencial que pode variar de 0,5kV a 30kV, gerando um feixe de elétrons que é colimado e quando penetra na amostra gera elétrons secundários, elétrons retroespalhados, elétrons Auger, raios-x Bremsstrahlung, raios-x característicos e radiação eletromagnética na região do infravermelho. Esses elétrons e fótons espalhados pela amostra são coletados por detectores adequados e convertidos em um sinal de vídeo.

Figura 22 - Diagrama mostrando a composição básica de um Microscópio Eletrônico de Varredura.



Fonte: próprio autor, 2015, adaptado de Mezari, 2013.

O feixe de elétrons é defletido por um sistema de bobinas e varre ponto a ponto uma área da superfície da amostra, em linhas sucessivas e transmite o sinal do detector a

uma tela catódica cuja varredura está sincronizada com aquela do feixe incidente. O sinal de imagem resultante da interação do feixe incidente com a superfície é recolhido pelo detector e utilizado para modular o brilho do monitor, reproduzindo a superfície da amostra em tons que vão do cinza claro (maior intensidade) até o preto (menor intensidade).

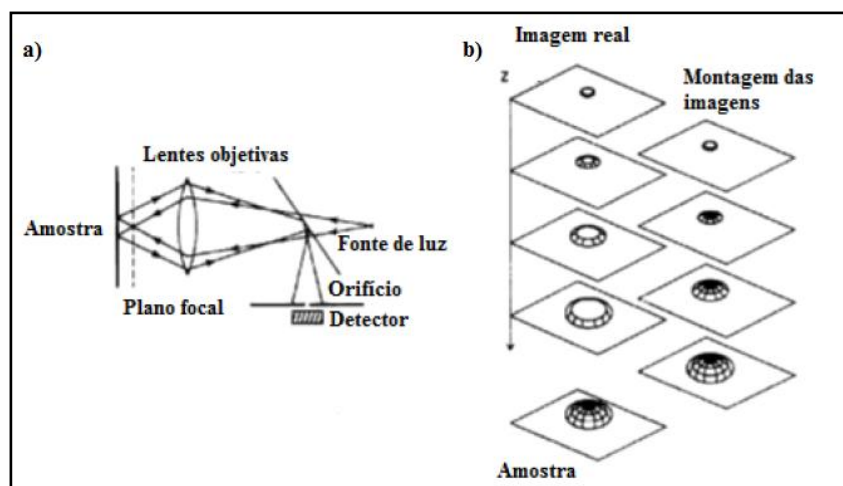
2.5.4 Microscopia Confocal

Um dos métodos utilizados para obter parâmetros de rugosidade é a Microscopia Confocal. Essa técnica é de não contato com a amostra, pois utiliza a luz visível para obtenção de imagens da superfície analisada. Diferentemente da Microscopia Eletrônica de Varredura que varre a área da amostra no plano horizontal (XY), a Microscopia Confocal varre a área no eixo Z (vertical), possibilitando a construção de uma figura em 3D juntamente com parâmetros de rugosidade: rugosidade por área, por linha (perfil), distância média dos picos de rugosidade, altura média dos picos, entre outros.

Esse tipo de microscopia varre a amostra obtendo dezenas e até centenas de imagens variando seu ponto de foco, cuja variação que pode ser interpretada também como sendo a distância entre um plano focal (imagem) e outro, é da ordem de nanômetros a micrometros. Essa distância chamada também de passo (step) pode ser mudada utilizando diferentes lentes objetivas no equipamento.

Para a construção da imagem (vide Figura 23) o equipamento utiliza uma espécie de filtro, que é um pequeno orifício interposto entre a amostra e o detector, permitindo que somente as regiões com foco mais nítido (região de maior intensidade de luz) sejam utilizadas para a composição da imagem tridimensional após a varredura.

Figura 23 - Diagrama ilustrando a formação de uma imagem (a) e da montagem tridimensional após o processo de varredura (b) na Microscopia Confocal.



Fonte: produção do próprio autor, 2015, adaptado de Mezari, 2013.

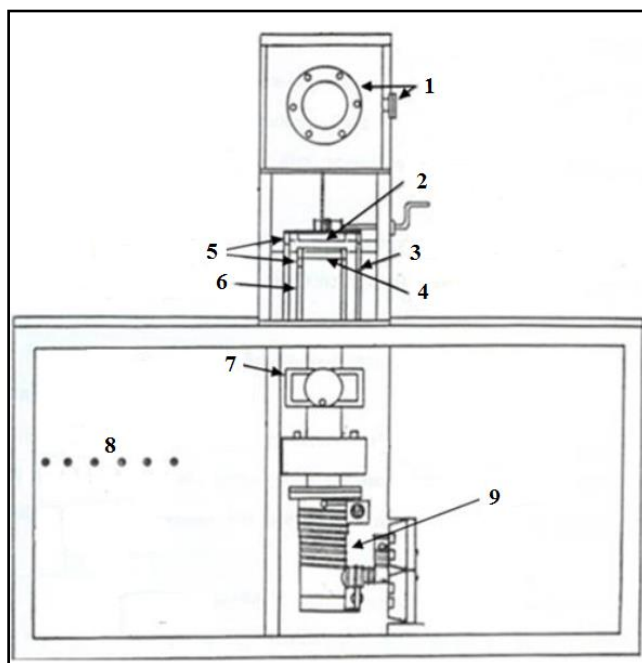
Capítulo III – Técnicas experimentais

Neste capítulo será descrita a técnica experimental utilizada para o crescimento de filmes a-C:H, seus parâmetros de deposição, bem como as técnicas utilizadas para a caracterização dos mesmos, antes e após a exposição a radiações gama, alfa e ultravioleta (UV).

3.1 Deposição Química de Vapor Assistida por Plasma - PECVD

A técnica utilizada para a obtenção dos filmes neste trabalho foi a PECVD, que faz parte dos sistemas CVD. Essa técnica, também conhecida por descarga luminescente (*glow discharge*), permite crescer filmes de a-C:H a partir da ionização de gases precursores de hidrocarbonetos. Basicamente, uma descarga elétrica é aplicada entre dois eletrodos do reator que contem o(s) gás(es). Essa descarga gera o plasma que dissocia e ioniza as moléculas, formando diferentes formas de íons de carbono e hidrogênio que serão depositados na forma de filme no substrato. A Figura 24 abaixo mostra um esquema com a composição do sistema de deposição via PECVD. Esse sistema encontra-se montado no Laboratório de Óptica da UDESC.

Figura 24 - Sistema de deposição via PECVD do Laboratório de Óptica.



Fonte: produção do próprio autor, 2015 adaptado de Ferreira, 2011.

A numeração na Figura 24 se refere aos componentes do sistema de deposição, que são:

- 1) Janelas ópticas em vidro do reator;
- 2) Porta substrato;

- 3) Suporte do porta substrato;
- 4) Eletrodo na forma de grade em aço inox;
- 5) Isolantes de teflon;
- 6) Suporte dos eletrodos;
- 7) Válvula gaveta;
- 8) Registros para liberação de gás;
- 9) Bomba difusora Airco Temescal.

Além dos componentes citados acima e mostrados na figura, o sistema também possui uma bomba mecânica de vácuo *Edwards E2M18*, dois medidores de pressão *Edwards* para vácuo primário e alto vácuo do tipo *Pirani* e *Penning*, uma fonte de tensão de corrente contínua *MDX-1K* e um controlador de fluxo *MKS* de 4 canais.

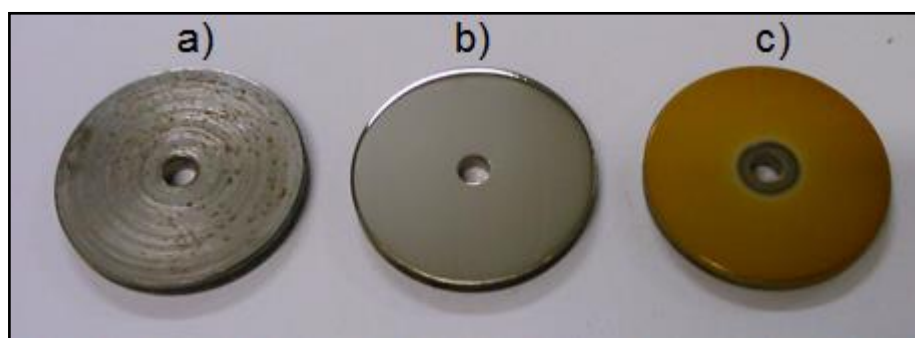
Esse sistema permite depositar filme de carbono amorfo e também de qualquer outro tipo, desde que o material depositado possa ser obtido a partir de um gás precursor. Em outra linha de pesquisa do Laboratório de Óptica, utilizando o gás Silano (SiH_4), também são depositados filmes de silício amorfo hidrogenado.

3.2 Processos para deposição dos filmes a-C:H

Os substratos utilizados neste trabalho foram obtidos a partir de uma barra de aço carbono com classificação SAE¹ 1020 de uma polegada. Essa barra foi usinada, produzindo discos de 2,5mm de espessura que foram lixados com granulações 100, 200, 400, 600 e 1200. Após o lixamento, os substratos foram polidos utilizando pano com uma solução de alumina de 0,3 μm , para então serem lavados com água deionizada e colocados num banho em acetona para limpeza com ultrassom. Após o ultrassom, os discos foram novamente lavados com água deionizada e secados com secador elétrico. A Figura 25 mostra três substratos de aço: um cru após a usinagem; um lixado, polido e pronto para ser colocado na câmara e outro após a deposição com o filme de a-C:H.

¹ A classificação dos aços segundo as normas da SAE (*Society of Automotive Engineers - EUA*) é a mais utilizada em todo o mundo para aços-carbono, aços sem adição de elementos de liga, além dos que permanecem em sua composição no processo de fabricação. A classificação 1020 indica que possui em sua composição aproximadamente 0,2% de carbono.

Figura 25 – Substrato de aço após a usinagem (a), depois de passar pelo processo de lixamento, polimento e limpeza (b) e com filme de a-C:H depositado (c).



Fonte: produção do próprio autor, 2015.

Além dos quatro substratos de aço utilizados em cada deposição, foi utilizado também um substrato de silício monocristalino. A escolha da deposição sobre aço para irradiação e caracterização foi definida a partir de testes realizados antes do início das séries de deposições. Durante esses testes, não obtivemos as bandas características do carbono amorfo no espectro Raman do filme depositado sobre o silício, apenas uma grande fluorescência para baixos deslocamentos Raman, com um pico bem definido em 521cm^{-1} . Verificamos que esse pico é do silício e que o espalhamento Raman do carbono amorfo possui uma intensidade muito baixa se comparada ao do silício, e, portanto, tendo seu sinal ofuscado devido a alta intensidade do espectro do silício. Mesmo aumentando ou diminuindo a potência do laser, modificando a distância focal, entre outros parâmetros do espectrômetro, não foi possível obter espectros dos filmes depositados sobre o silício.

Em cada deposição foram utilizados quatro substratos de aço e um de silício. Após serem colocados no porta substrato e o sistema ser selado e evacuado, inicia-se o processo de deposição. A Tabela 01 mostra os parâmetros utilizados nas deposições, sendo que, foi escolhida a variação da pressão de trabalho como parâmetro variável, mantendo o tempo, a tensão e a temperatura como parâmetros fixos em todas as deposições.

Tabela 01 - Parâmetros de deposição.

Pressão de base	$2,0 \times 10^{-5}$ Torr
Pressão de trabalho	0,1 – 0,4 – 0,8 – 1,2 e 1,6 Torr
Gases	Argônio (30%) e Acetileno/ C_2H_2 (70%)
Tempo de deposição	60 minutos
Tensão de deposição	600V
Distância entre os eletrodos	20mm
Temperatura	Ambiente da câmara de deposição

Fonte: produção do próprio autor, 2015.

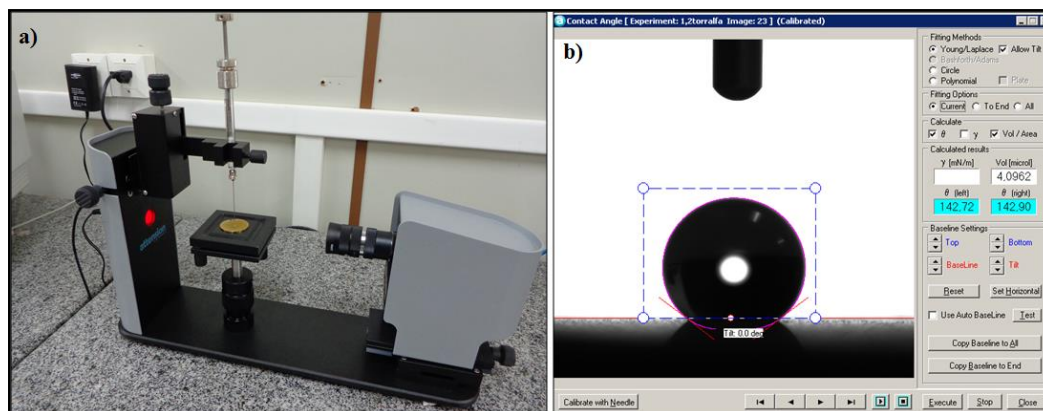
3.3 Técnicas de caracterização

Os filmes, depois de depositados, foram caracterizados antes e após a irradiação quanto a seu estado de molhabilidade e ângulo de contato; rugosidade, perfilometria e taxa de deposição (Microscopia Confocal); características químicas e estruturais (Espectroscopia Raman) e mapeamento da superfície (Microscopia Eletrônica de Varredura).

3.3.1 Ângulo de contato

O estado de molhabilidade foi caracterizado utilizando um tensiômetro óptico da *KSV Instruments*, modelo *Attension CAM 101* (ver Figura 26a). Esse equipamento permite obter uma série de imagens a partir do gotejamento de um líquido na superfície do filme, as imagens são posteriormente analisadas pelo software do tensiômetro retornando dois valores de ângulo de contato, o direito e o esquerdo (ver Figura 26b), sendo utilizada a média aritmética para expressar o valor do ângulo de contato da medida.

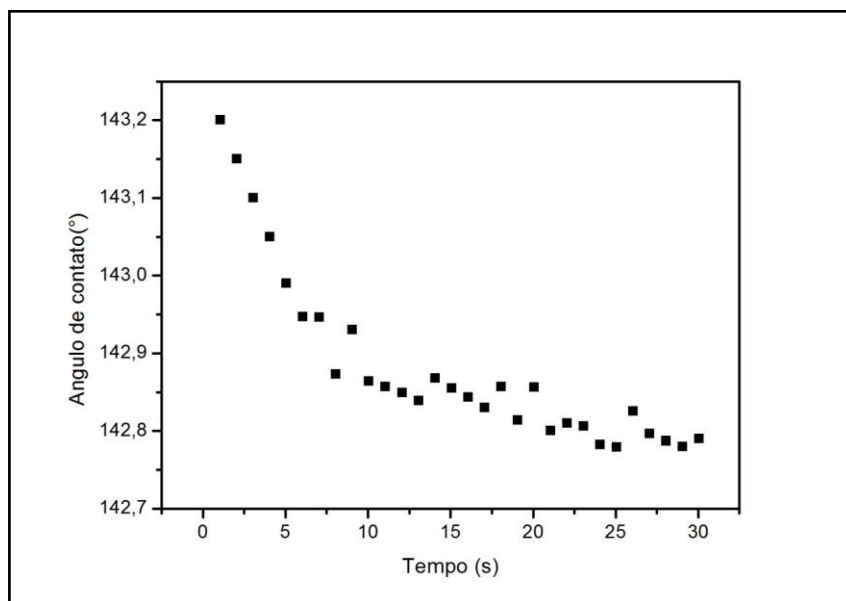
Figura 26: Tensiômetro Óptico (a) e interface do software mostrando os ângulos de contato esquerdo e direito da gota.



Fonte: produção do próprio autor, 2015.

Para a caracterização do estado de molhabilidade de uma amostra, foram depositadas quatro gotas em diferentes regiões do filme e, para cada gota, foram obtidas 30 imagens com intervalo de 1 segundo entre elas. Esse parâmetro se manteve fixo para todas as medidas e, somente o valor do ângulo da última imagem foi considerado no cálculo do valor médio das quatro medidas de ângulo de contato obtidas em cada amostra. A escolha do número de imagens foi a partir da observação do assentamento da gota na superfície do filme na qual, para valores acima de 30 imagens, não identificou uma redução significativa no ângulo de contato, estabilizando após 30 segundos aproximadamente, como mostra a Figura 27.

Figura 27 - Assentamento da gota em função do tempo na superfície de um filme depositado a 1,2Torr.



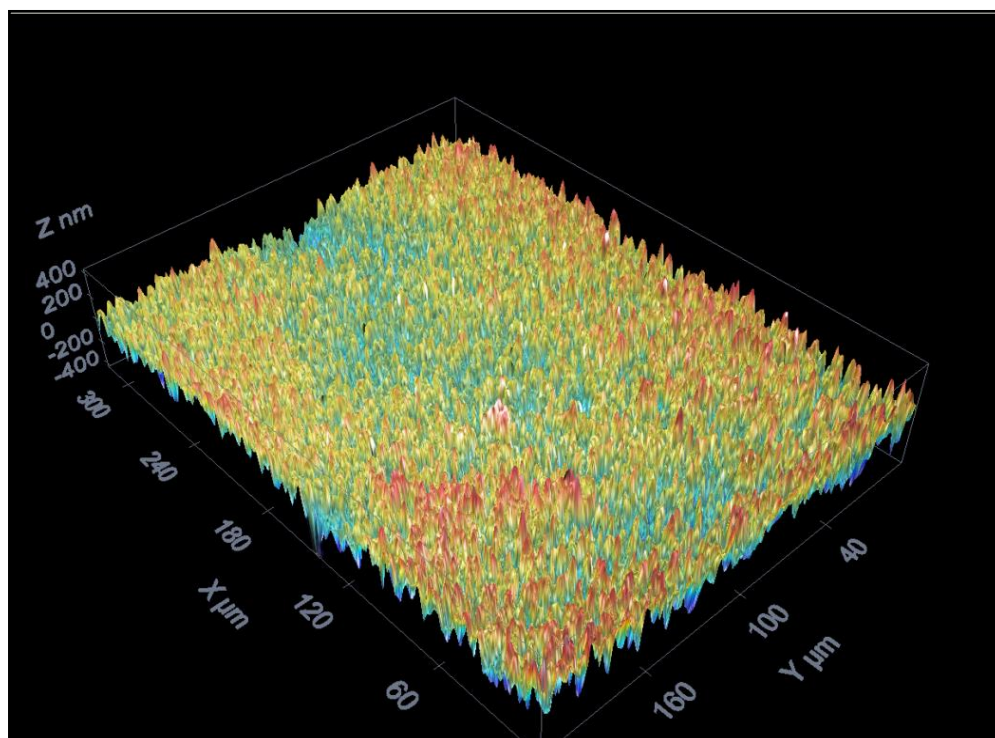
Fonte: produção do próprio autor, 2015.

3.3.2 Rugosidade, perfilometria e taxa de deposição

Essas caracterizações foram obtidas a partir da microscopia confocal, utilizando um equipamento *Leica DCM 3D* operando com uma objetiva de 40X. Para cada valor de rugosidade e espessura (perfilometria) foram feitas cinco medidas em diferentes regiões do filme e utilizada a média aritmética desses valores para obter a rugosidade e a espessura do filme. A taxa de deposição foi calculada fazendo a razão entre a espessura e o tempo de deposição em minutos.

A rugosidade medida foi a da área (S_a) que, para a ocular de 40X é de $318.31 \times 238,63 \mu\text{m}^2$ e não a do perfil (R_a) valor esse encontrado utilizando perfilômetros de contato. O software também calcula o valor de R_a , mas se optou por utilizar o valor da rugosidade S_a , devido ao número maior de picos e vales observados pelo software para o cálculo do valor médio, considerando assim que este parâmetro daria maior precisão ao resultado. A Figura 28 mostra a topografia da superfície depois de uma medida de rugosidade feita num filme a-C:H depositado a 0,1Torr.

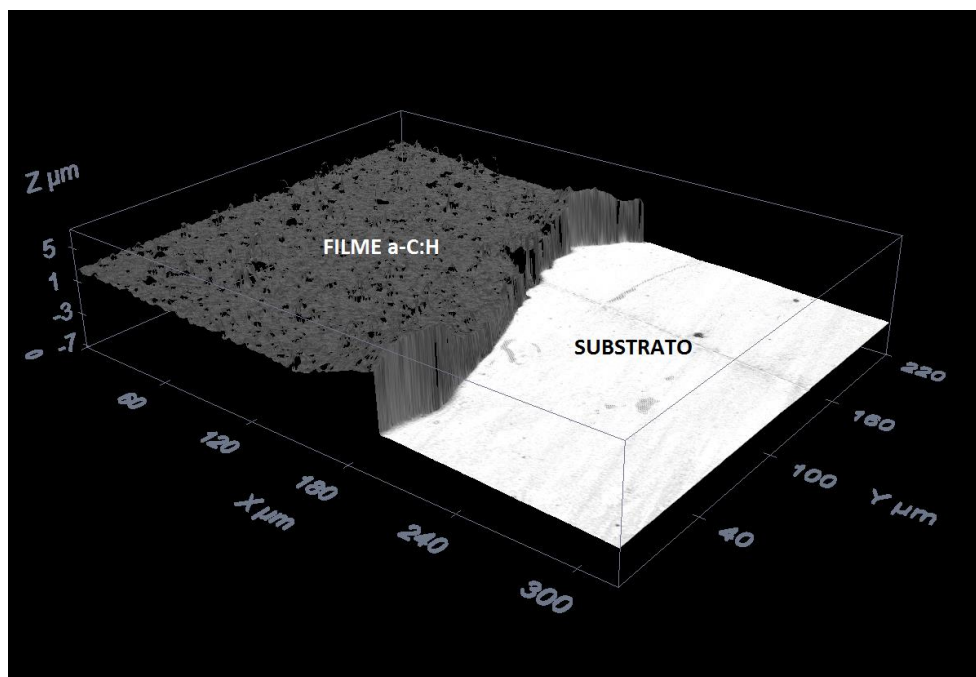
Figura 28 - Imagem em 3D construída a partir de uma objetiva de 40X mostrando a topografia da superfície do filme. Tons avermelhados são picos, os azulados, vales.



Fonte: produção do próprio autor, 2015.

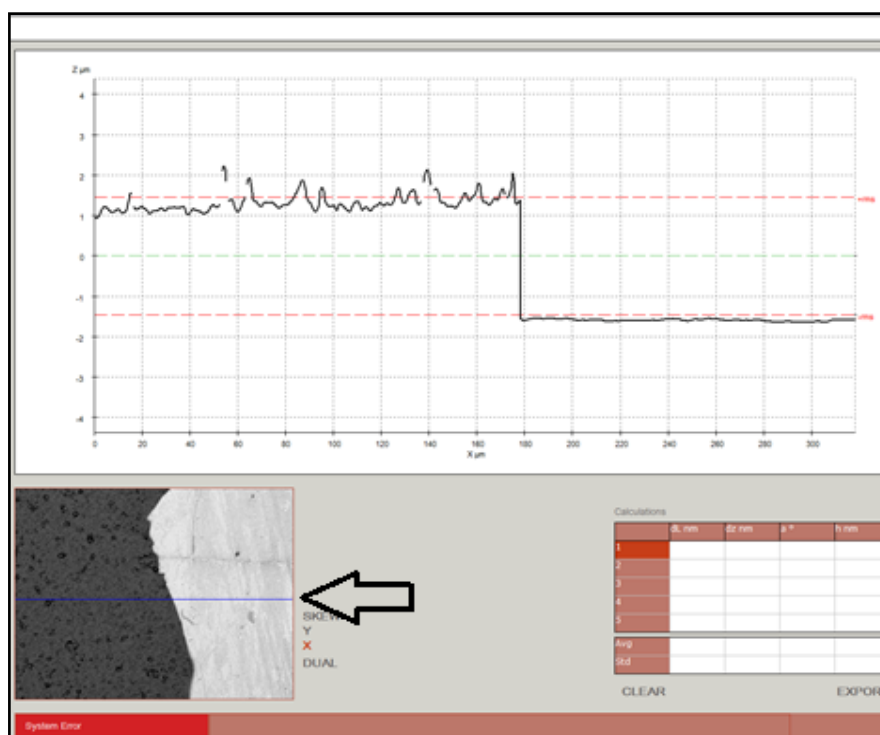
A espessura do filme foi obtida a partir da análise do perfil de imagens geradas pelo equipamento. Para tal medida, foram feitos degraus nos filmes, removendo o e expondo o substrato. Ao serem levados ao microscópio, foi possível observar a interface filme/substrato como mostra a Figura 29. Foram feitas quatro imagens da interface em cada amostra e, quatro medidas do perfil para cada imagem, totalizando dezesseis valores para cada amostra, a média aritmética desses valores foi utilizada para definir a espessura do filme. A Figura 30 mostra o perfil de uma linha da interface filme/substrato.

Figura 29 - Imagem da interface substrato/filme com degrau feito na amostra com a região mais clara sendo o substrato e a mais escura o filme de a-C:H



Fonte: produção do próprio autor, 2015.

Figura 30 - Imagem da tela do software mostrando o perfil de uma linha (linha azul indicada pela seta) da interface filme/substrato. A altura do degrau e consequentemente a espessura do filme é a distância entre as linhas vermelhas tracejadas no gráfico.

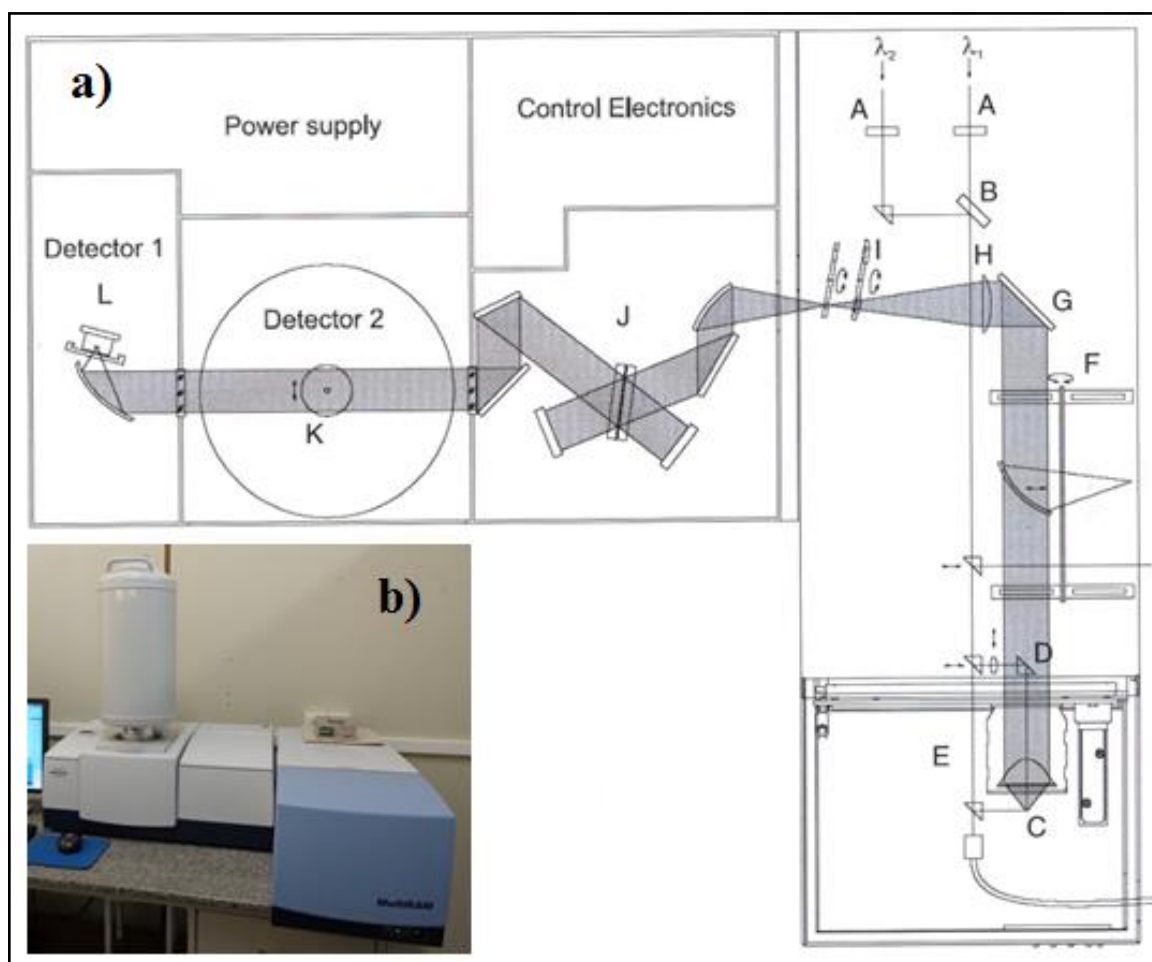


Fonte: produção do próprio autor, 2015.

3.3.3 Espectro Raman

Para a caracterização com espectroscopia Raman o equipamento utilizado foi um *FT-Raman Spectroscopy* modelo *MultiRam* da fabricante *Bruker*. Seu sistema utiliza um laser de diodo bombeado (*Diode Pumped Solid State-DPSS*) de Nd:YAG (*Neodymium-doped Yttrium Aluminium Garnet*) com comprimento de onda próximo ao infravermelho em 1064nm. Possui dois detectores para análise e seleção dos fótons espalhados, um de Germânio de alta sensibilidade resfriado com nitrogênio líquido e outro de InGaAs (*Indium gallium arsenide*). A Figura 31a mostra o arranjo interno dos componentes e do caminho óptico do equipamento e a Figura 31b o *FT-Raman*.

Figura 31 - Arranjo do sistema óptico interno do FT-Raman (a) e equipamento FT-Raman sobre a bancada (b).



Fonte: produção do próprio autor, 2015, adaptado de Bruker, 2010.

Na Figura 31 as letras de A a L indicam a localização dos componentes ópticos do sistema FT-Raman. A Tabela 02 explicita quais são esses componentes.

Tabela 02 – Componentes ópticos do FT-Raman

Componente		Componente	
A	Polarizadores	G	Espelho
B	Espelho dielétrico	H	Lente
C	Amostra	I	Filtro
D	Espelho	J	Divisor de Feixe
E	Espelho	K	Detector de Germânio
F	Filtro de Frequência	L	Detector de InGaAs

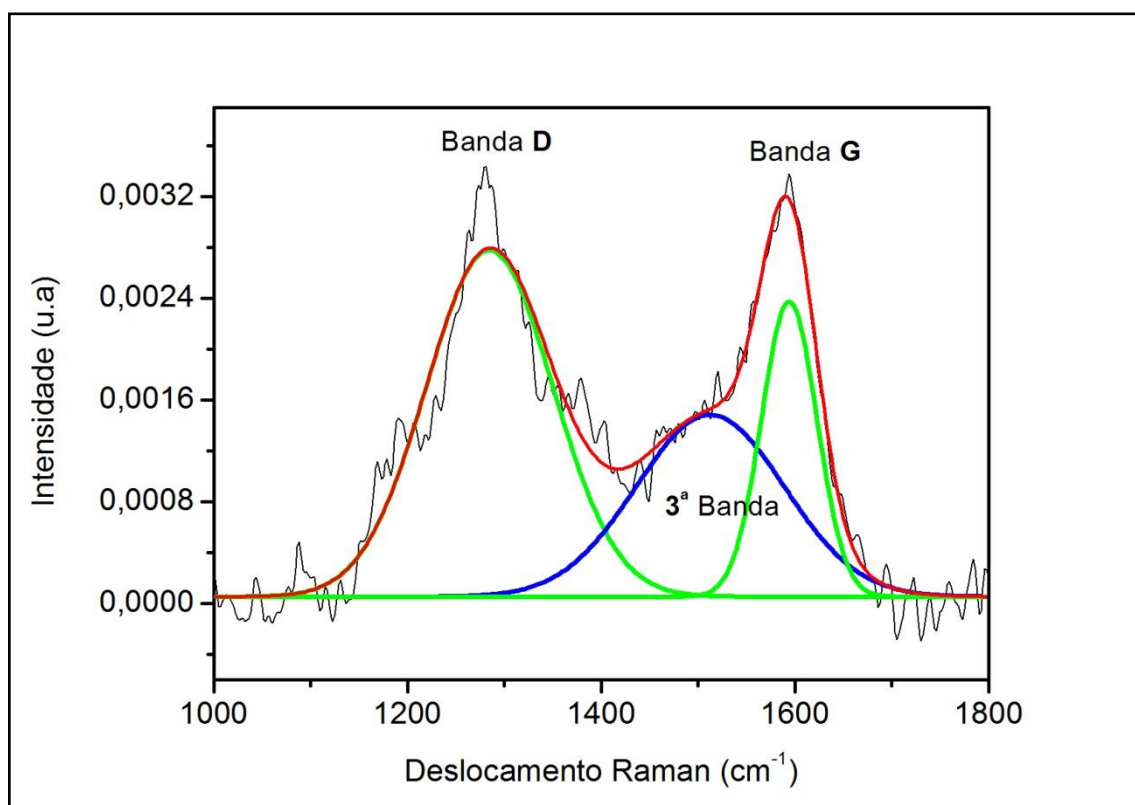
Fonte: produção do próprio autor, 2015 baseado em Bruker, 2010.

Para a obtenção dos espectros Raman, é possível variar alguns parâmetros, como: potência do laser, número de varreduras, resolução espectral, distância entre a amostra e a objetiva do laser e abertura do filtro óptico. Após diversos testes com os parâmetros acima citados, foram definidos valores fixos para a resolução em 4cm^{-1} , 3000 varreduras e abertura do filtro em 5,0mm. A potência do laser variou em 250mW, para os filmes depositados a 0,1Torr, 200mW para 0,4Torr e 180mW para 0,8Torr, 1,2Torr e 1,6Torr. Não foi possível manter fixo o valor para a potência do laser, pois o sinal de interferometria aumenta ou diminui conforme varia a espessura dos filmes. Como era de esperar, a potência influencia somente a intensidade do sinal (número de fótons espalhados), não interferindo na posição das bandas no espectro.

Depois de realizada a medida e obtido o espectro Raman (Intensidade x Deslocamento Raman) foi preciso tratar esses resultados visando a obtenção dos dados referentes as bandas características dos filmes a-C:H. Primeiramente limitou-se a área de análise do espectro, pois o deslocamento Raman de primeira ordem das bandas D e G do carbono amorfo estão centradas próximo a 1300 e 1600cm^{-1} e a faixa total do espectro gerado vai de 200 a 4000cm^{-1} . Dessa maneira escolheu-se trabalhar na faixa de 1000 a 2000cm^{-1} . O software PeakFit foi utilizado para construção do gráfico e obtenção dos dados referentes às bandas D e G – intensidade, largura a meia altura (FWHM) e posição das bandas. No PeakFit, primeiramente foi feita a correção da linha de base para em seguida fitar o espectro utilizando 3 gaussianas (ver Figura 32) que se ajustam ao gráfico definindo as duas bandas comumente relacionadas aos filmes de a-C:H e uma terceira

banda que, numa revisão da literatura, indicou divergências quanto a sua origem. Vale destacar que, sem essa terceira curva não é possível ajustar o espectro de maneira correta, observando uma discordância muito grande na posição e largura das bandas do fitting em relação ao espectro original.

Figura 32 – Espectro Raman obtido de um filme depositado a 0,4Torr não irradiado mostrando o ajuste com correção da linha de base a partir de três gaussianas, representando as bandas D e G e também a 3ª Banda, linha azul, utilizada para adaptar corretamente o ajuste ao espectro. A curva de tendência, linha vermelha, é a soma das três gaussianas sobrepostas.



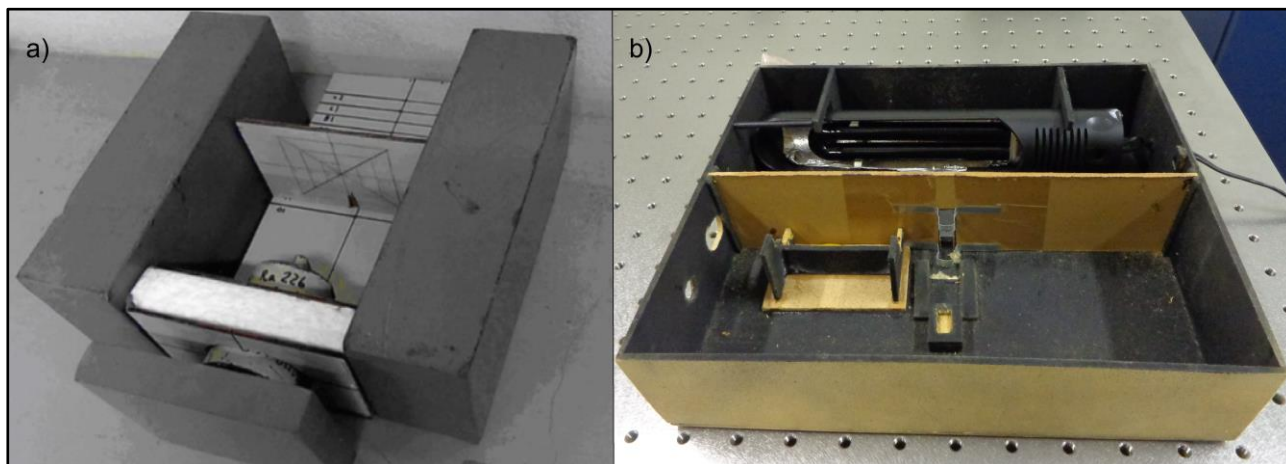
Fonte: produção do próprio autor, 2015.

3.3.4 Incidência da radiação

Foram utilizados três diferentes tipos de radiação para a exposição das amostras. Uma fonte de Rádio (²²⁶Ra) que emite Gama de Baixa Atividade (GBA) com intensidade de 0,9 µCi, energia de 186,21 keV e tempo de meia vida de 1602 anos; uma fonte de partículas alfa de Amerício (²⁴¹Am) com atividade de 4,0 mCi, energia de 5,5 MeV e tempo de meia vida de 432,2 anos e uma lâmpada de *Luz Negra* da marca XELUX modelo PL-9W/BLB que emite UVA próximo a faixa de comprimento de onda da luz visível (320 – 420nm) com espectro de energia na faixa de 2,94eV a 3,86eV.

Para as exposições foram fixados dois parâmetros, o tempo, em 30 minutos e a distância da fonte a amostra. Nas fontes de GBA e partículas alfa a distância foi de 2,0cm; na fonte de Ultravioleta 5,0cm. A Figura 34 mostra o aparato experimental utilizado para a exposição à GBA e partículas alfa(a) e radiação Ultravioleta (b).

Figura 34 – Aparato experimental montado para fixação da amostra e das fontes de GBA e partículas alfa (a) e radiação UV(b).



Fonte: produção do próprio autor, 2015.

Capítulo IV – Resultados e discussão

Nesse capítulo serão apresentados e discutidos os resultados da caracterização das amostras obtidas nos estados *como depositadas* e *irradiadas*. Num primeiro momento serão discutidos os resultados da análise topográfica e perfilométrica, para em seguir fazer a análise do estado de molhabilidade e espectroscopia Raman para os filmes *como depositados* e *irradiados*. Esses resultados serão expostos no corpo do texto utilizando imagens e gráficos. No Anexo A esses valores são expostos na forma de tabela.

4.1 Caracterização do filme como depositado

Nesta sessão serão apresentados os resultados da caracterização do filme como depositado. Primeiramente serão mostradas as análises relacionadas à Rugosidade, Perfilometria, Taxa de Deposição e Microscopia Eletrônica. Em seguida, será discutida a Molhabilidade para então fazer a análise química e estrutural a partir da espectroscopia Raman.

4.1.1 Análise topográfica e perfilométrica

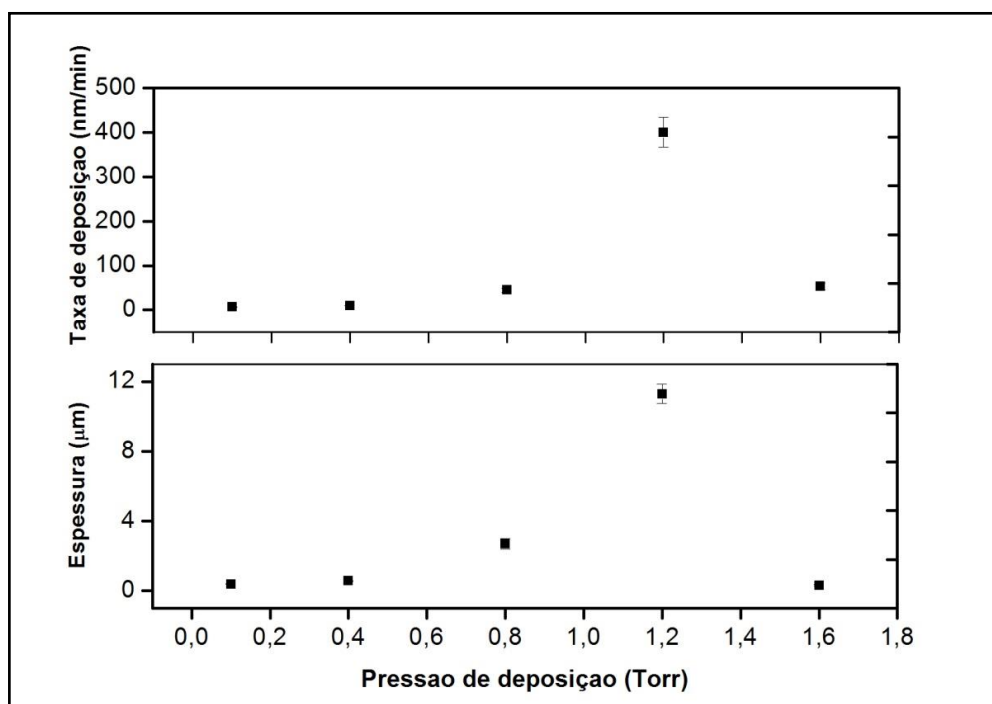
Para avaliar a topografia dos filmes foram utilizados dois equipamentos: o Microscópio Confocal e o Microscópio Eletrônico de Varredura. Com a microscopia Confocal avaliamos a rugosidade, a espessura, e, conseqüentemente, a taxa de deposição. Utilizando o MEV obtivemos imagens com diferentes aumentos, permitindo avaliar o tamanho e a forma dos aglomerados no filme.

4.1.1.1 Microscopia Confocal

Utilizando o Confocal obtivemos a espessura dos filmes, o que permitiu calcular a taxa de deposição. Em seguida, foram feitas imagens de diferentes regiões da amostra de forma a obter a rugosidade dos filmes. No *Item 3.3.2* foi descrito o método experimental utilizado para essas medidas.

Como mostra a Figura 35, a espessura e taxa de deposição crescem com a pressão de trabalho até 1,2 Torr, quando atingem seus valores máximos, sofrendo então uma redução para a pressão de 1,6Torr.

Figura 35 – Gráfico mostrando a variação da espessura e da taxa de deposição dos filmes de a-C:H em função da pressão de deposição.



Fonte: produção do próprio autor, 2015.

A taxa de deposição está relacionada, entre outros fatores, à energia cinética das espécies geradas pelo plasma. As espécies que chegam ao substrato podem diferir na energia cinética conforme a pressão de trabalho e a ddp aplicada nos eletrodos. Depois de gerada, cada espécie tem que percorrer um caminho até chegar ao substrato. Dessa maneira, estão sujeitas a colisões com outras espécies do ambiente.

Na colisão entre duas espécies pode ocorrer redução ou, em situações menos comuns, ganho de energia. De uma maneira geral o aumento no número de colisões diminui a energia da espécie. Como o número de colisões depende do livre caminho médio, quanto menor a pressão maior é a energia cinética das espécies que chegam ao substrato.

Segundo Chapman (1980) partículas com alta energia podem arrancar espécies em processo de acomodação no substrato. Dessa maneira a taxa de deposição tende a ser menor para pressões mais baixas, corroborando os resultados expostos na Figura 35.

Relacionando o aumento da espessura com a energia cinética das espécies. Podemos inferir que a diminuição da energia cinética leva a uma maior taxa de deposição. Porém, nas deposições realizadas para este trabalho existe um valor limite, indicado pela queda na taxa de deposição a 1,6Torr.

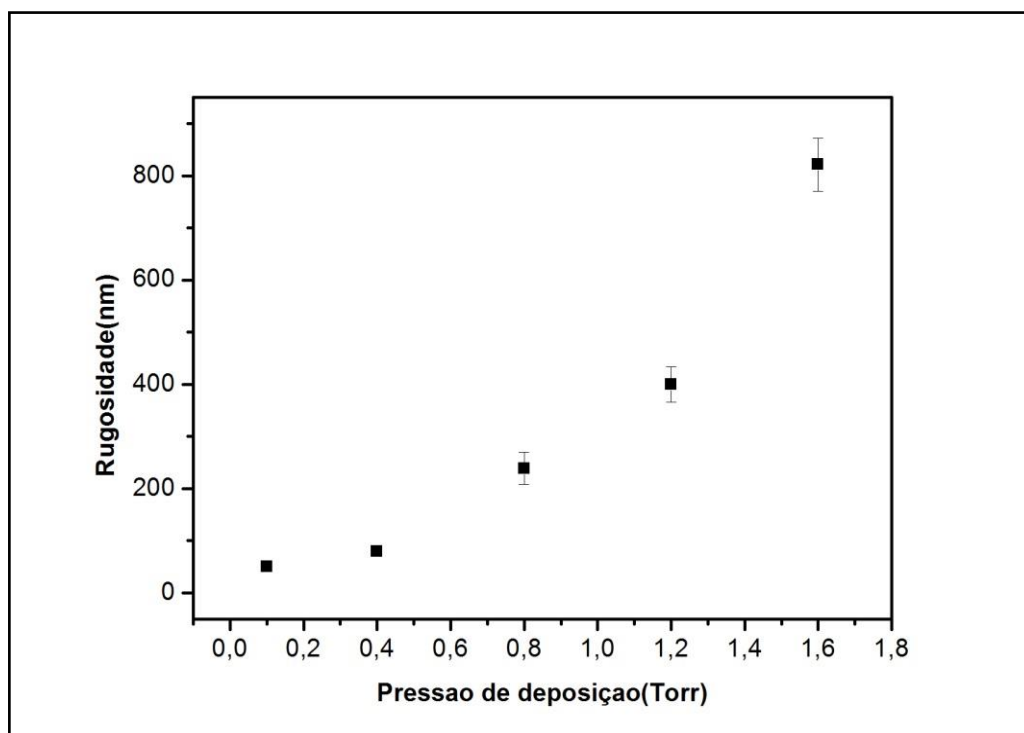
É importante ressaltar que houve dificuldades na estabilidade do plasma durante a deposição com 1,6Torr pela ocorrência de arcos voltaicos (*sparks*). Além disso, ocorreu

também uma diminuição significativa da corrente no plasma em função do tempo de deposição. Sendo necessário, nos últimos quinze minutos elevar a ddp de 600V para 615 e 630V, a fim de manter a corrente próxima num valor próximo ao inicial. A observação na variação da corrente do plasma, associada à elevada pressão, podem justificar a diminuição da taxa de deposição nessas condições.

No intuito de avaliar o processo a baixas pressões, foi feita uma tentativa de deposição a 0,05Torr. Porém, a espessura do filme foi muito pequena (da ordem de 20 a 40nm) e mesmo aumentando o tempo de deposição não foi possível obter um filme com espessura suficiente que pudesse ser analisado no espectrômetro Raman. Esses resultados indicam os limites de pressão de trabalho para a deposição de filmes a-C:H com ddp de 600V que o sistema PECVD do Laboratório de Óptica da Udesc suporta. Entre 0,1Torr e 1,6Torr foi possível obter filmes com o plasma homogêneo e razoavelmente estável, indicando assim, a possibilidade de reprodução das condições de deposição em trabalhos futuros.

Avaliando os resultados de rugosidade expostos na Figura 36. Percebemos que ela aumenta com a pressão.

Figura 36 – Rugosidade dos filmes em função da pressão de deposição.



Fonte: produção do próprio autor, 2015.

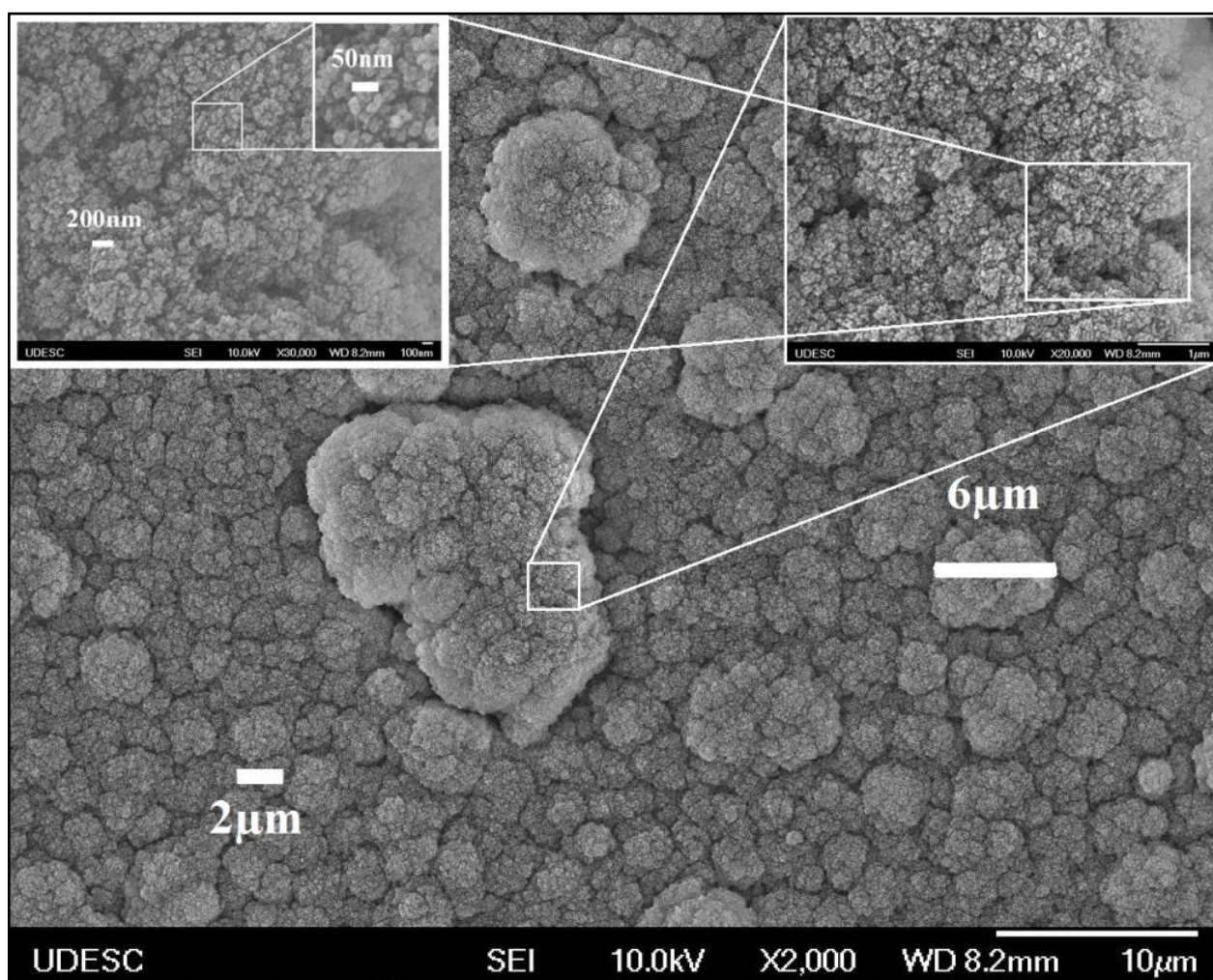
A rugosidade de uma superfície está relacionada ao tamanho, forma e disposição das imperfeições na amostra. Para filmes de a-C:H as imperfeições se devem à formação dos aglomerados que compõem o filme. Esses aglomerados, formados a partir das etapas

descritas no *Item 2.4.3*, dependem basicamente de dois fatores: das espécies geradas pelo plasma e de sua energia ao chegar ao substrato.

Essas estruturas podem se arranjar de forma mais compacta, indicando um filme mais denso e duro, ou na forma de *couve flor*, que são estruturas hierárquicas formadas a partir da sobreposição de *nano clusters*. Para compreender o aumento na rugosidade foi preciso avaliar a forma e distribuição dos aglomerados. Dessa maneira, utilizando a microscopia eletrônica de varredura, conseguimos encontrar diferenças significativas entre os filmes, possibilitando a compreensão do aumento da rugosidade com a pressão.

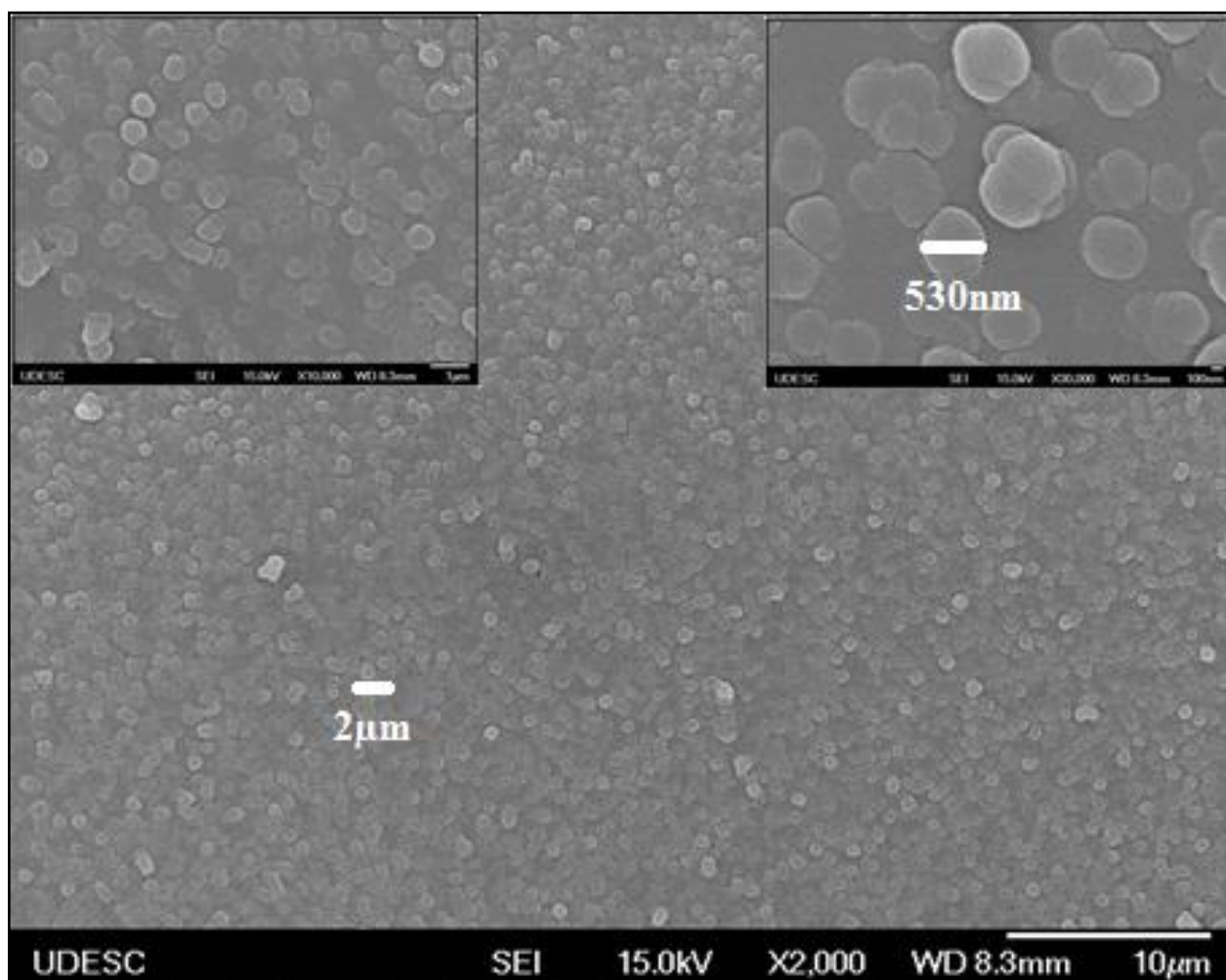
A Figura 37 mostra uma análise de MEV de um filme depositado a 1,2Torr com aglomerados com forma esférica com dimensões da ordem de 2 a 6 μ m. Já a Figura 38 mostra um filme depositado a 0,01Torr com estruturas da ordem de 500nm.

Figura 37 – Compilação dos resultados de MEV de um filme depositado a 1,2Torr mostrando a evolução do tamanho dos aglomerados e mantendo o mesmo padrão de organização. A maior imagem tem ampliação de 2.000X, a superior direita 20.000X e a superior esquerda 30.000X.



Fonte: produção do próprio autor, 2015.

Figura 38 – MEV de um filme depositado a 0,1Torr mostrando poucos espaços entre os aglomerados.



Fonte: produção do próprio autor, 2015.

Nas estruturas hierárquicas, os *clusters* nanométricos se aglomeram formando estruturas maiores, da ordem de micrometros, que podem ser chamados de aglomerados. Nesses aglomerados, (vide Figura 37) quando observados com mais aumento, se identificam *clusters* da ordem de nanômetros com o mesmo padrão de organização dos aglomerados. Ainda, na Figura 37, é possível observar traços mais escuros identificados como locais de vacância entre os aglomerados e/ou *clusters*. Isso pode ser visto tanto para a imagem com ampliação de 2.000X quanto para as imagens de 20.000X e 30.000X.

Na Figura 38, que mostra um filme depositado a 0,01Torr, é possível observar que os espaços entre os aglomerados são reduzidos. Outro resultado importante é a não existência da formação de estruturas hierárquicas. Na Figura 38. A imagem maior tem ampliação de 2.000X a superior esquerda 10.000X e a superior direita 30000X.

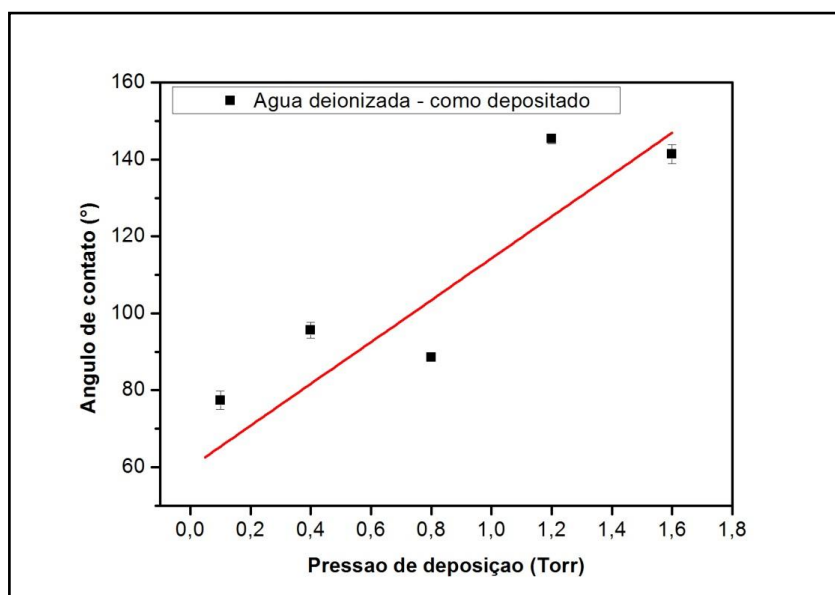
A comparação dos resultados do MEV das Figuras 37 e 38 com os valores de rugosidade obtidos a partir do Microscópio Confocal (Figura 36), indica discrepâncias importantes. Percebe-se que a Microscopia Confocal não consegue identificar o diâmetro da base dos aglomerados maiores. Sendo assim, não há relação entre o valor da rugosidade que mede e as dimensões do aglomerado, uma vez que a rugosidade é calculada a partir da linha média entre os picos e vales, resultando em valores menores que os dos aglomerados.

4.1.2 Molhabilidade

O estado de molhabilidade dos filmes é definido por duas características da superfície: o padrão de rugosidade e a afinidade química do filme com a água. Os resultados de MEV permitiram identificar o padrão de rugosidade enquanto a análise Raman mostrou de forma não detalhada a composição química das amostras. A partir dessas duas caracterizações, é possível interpretar os resultados obtidos para o ângulo de contato dos filmes.

Assim como os resultados de rugosidade, o ângulo de contato também cresceu conforme o aumento da pressão de deposição. Na Figura 39 é possível observar que para a pressão de 0,1Torr, o ângulo de contato é de $77,4 \pm 2,1^\circ$, caracterizando o filme como hidrofílico. Para 0,4 e 0,8Torr os ângulos de contato estão próximo a 90° , no limiar da transição no estado de molhabilidade, de hidrofílico ($\theta < 90^\circ$) para hidrofóbico ($\theta > 90^\circ$). Para as deposições a 1,2Torr e 1,6Torr os ângulos de contato são superiores a 140° , caracterizando assim o estado superhidrofóbico.

Figura 39 – Evolução do ângulo de contato em função da pressão de deposição.



Fonte: produção do próprio autor, 2015.

Esse aumento no ângulo de contato está relacionado, principalmente, a forma como os aglomerados são formados e distribuídos no filme. Segundo Roach (2007), superfícies hidrofóbicas tornam-se superhidrofóbicas quando existem estruturas com padrões de rugosidade bem definidos, na forma de pilares, estruturas hierárquicas e/ou fractais.

Neste caso, o que difere o estado de molhabilidade é a afinidade química do sólido com o líquido. O mesmo ocorre para superfícies hidrofílicas, onde a rugosidade pode torná-la superhidrofílica. Dessa maneira, a rugosidade irá contribuir para um molhamento ou não molhamento extremo das superfícies.

Nos filmes depositados a 0,1Torr, 0,4Torr e 0,8Torr não foi observado com o MEV a presença de estruturas hierárquicas ou na forma de pilares. Já para os filmes depositados a 1,2Torr e 1,6Torr, que são superhidrofóbicos, encontramos estruturas hierárquicas.

Ainda nos filmes superhidrofóbicos, foi possível observar que a gota de água rolava facilmente da superfície, enquanto que, em filmes com ângulo de contato mais baixo, e sem a formação de estruturas hierárquicas, a gota estava aderida à superfície. Com a observação da aderência da gota no filme foi possível inferir que os filmes depositados a altas pressões possuem baixa histerese, enquanto as outras amostras possuem maior histerese.

Segundo o modelo de *Cassie e Baxter*, descrito no *Item 2.5.1*, quando a gota não molha os vales entre os picos da superfície, sua área de contato com o filme é menor. Diminuindo a interação entre o líquido e o material e tornando a superfície mais hidrofóbica. A baixa histerese (gota rolando) observada nos filmes depositados a altas pressões está relacionada a pouca interação do filme com a água, característica do estado de *Cassie e Baxter*, quando ocorre a diminuição da área de contato real da gota com o filme.

Nos filmes depositados a pressões menores a gota está no estado proposto por *Wenzel*, ou seja, molha os vales da amostra. A penetração ou não da água nos vales, está relacionada ao padrão de rugosidade e a energia superficial da água e do filme. Além disso, o padrão de rugosidade dos filmes superhidrofóbicos favorece o não molhamento, enquanto os outros filmes possuem um padrão de rugosidade que permite esse molhamento.

A interação química entre a gota e a superfície depende do tipo de terminação atômica das espécies que compõem o filme. Segundo Ferrari e Robertson (1999), podemos inferir sobre mudanças microestruturais nos filmes de a-C:H observando a

posição, largura e intensidade relativa das bandas D e G nos espectros Raman. Essas análises serão apresentadas na sequência.

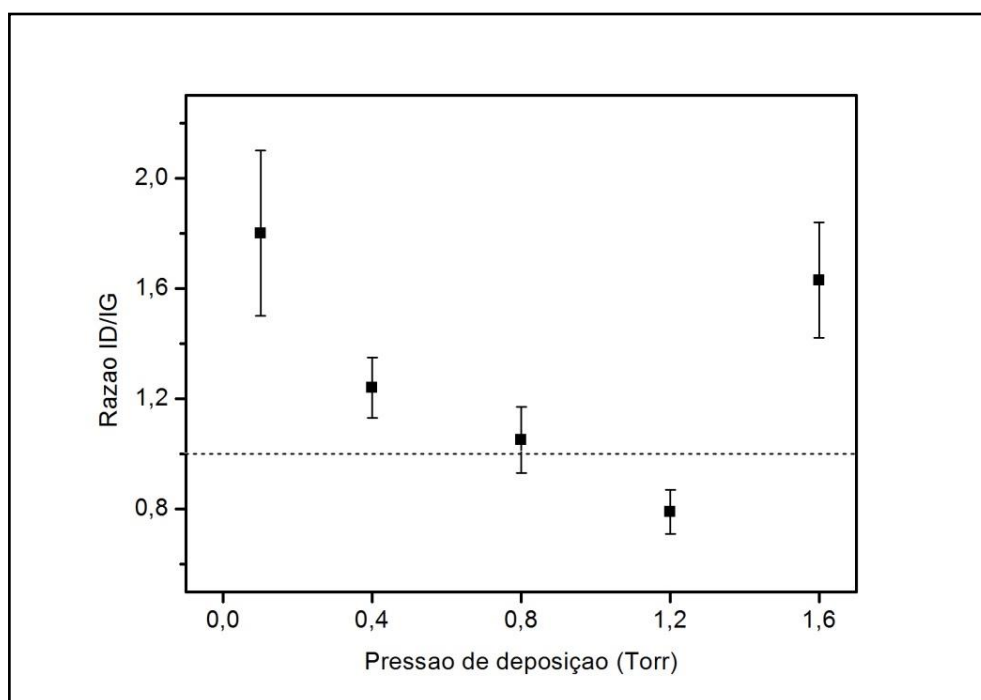
4.1.3 Espectroscopia Raman

As análises com espectroscopia Raman serão apresentadas em termos da Razão ID/IG, FWHM e posição do centro das bandas D e G. A partir do resultado da Razão ID/IG podemos inferir sobre a quantidade de ligações do tipo sp^2 e sp^3 e o tamanho dos aglomerados de grafite nos filmes. Com a análise da FWHM podemos determinar o grau de amorfismo das amostras. Já o deslocamento na posição das bandas indica uma mudança na quantidade de hidrogênio presente nos filmes. (Ferrari, 1999; Chu, 2005).

4.1.3.1 Razão ID/IG

A Figura 40 mostra os valores da Razão ID/IG para os filmes *como depositados*. Para valores menores que um (1,0) a intensidade da banda D tem menor intensidade que a G e para valores maiores que um (1,0), a banda D é mais intensa que a G. Na figura, essa inversão na intensidade das bandas está representada pela linha tracejada.

Figura 40 – Razão das intensidades das Bandas D e G em função da pressão de deposição.



Fonte: produção do próprio autor, 2015.

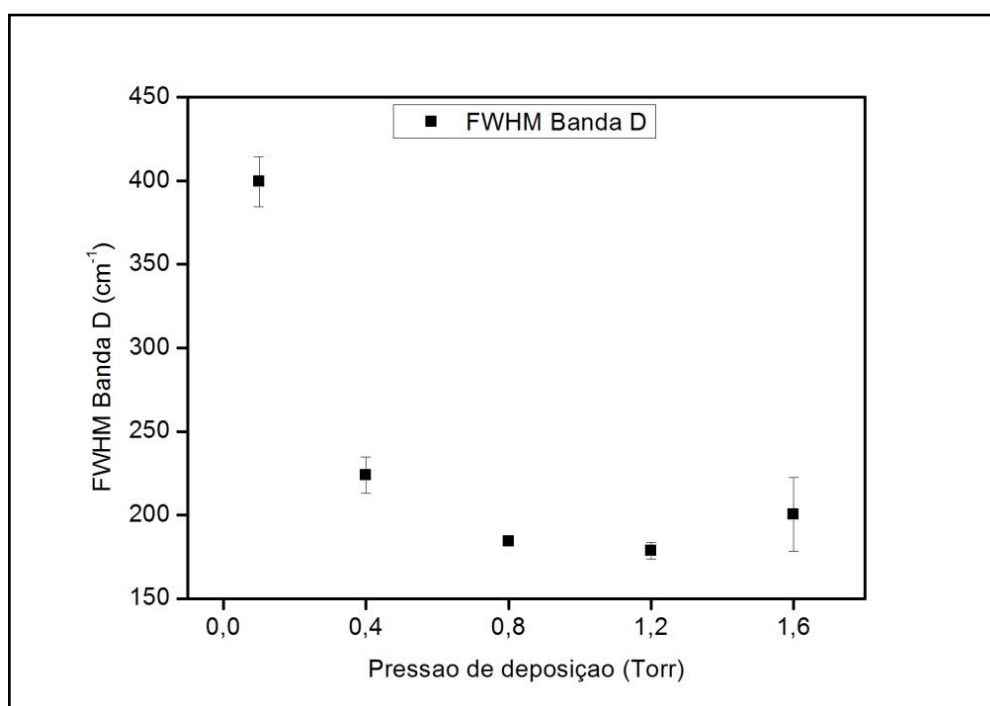
Dessa maneira, a Razão ID/IG maior que um (1,0), encontrada nos filmes depositados a 0,1, 0,4 e 1,6Torr, indica uma predominância de ligações sp^2 carbono-carbono. Essas medidas da quantidade relativa de ligações sp^2 e sp^3 deveriam ser corroboradas com análise de XPS (*X-Ray Photoelectron Spectroscopy*), que mostra na forma de espectro a banda ou pico característico das ligações sp^2 e sp^3 .

4.1.3.2 FWHM

A largura a meia altura (FWHM), juntamente com a posição das bandas, estão relacionadas à desordem estrutural e topológica dos aglomerados. A desordem estrutural está relacionada ao tamanho, forma e distribuição dos aglomerados. Se esses parâmetros são regulares, o grau de desordem diminui, sendo observada pela redução da FWHM da banda G. Já a desordem topológica, indicada pela banda D, está relacionada a imperfeições nos aglomerados, que podem ser o alargamento de anéis grafíticos (incorporação de mais átomos), ângulo de ligação entre os átomos e “comprimento” das distorções nas cadeias (Casiraghi, 2005; Barbarossa, 1999; Chu, 2005).

Para os filmes de carbono amorfo hidrogenado, geralmente o valor da FWHM da banda D é maior que a FWHM da banda G. A Figura 41, que mostra a FWHM da Banda D em função da pressão de deposição, indica que o filme depositado a 0,1Torr, com FWHM próximo a 400cm^{-1} , possui maior desordem topológica se comparada aos demais filmes. Por outro lado, o filme depositado a 1,2Torr apresenta menor desordem.

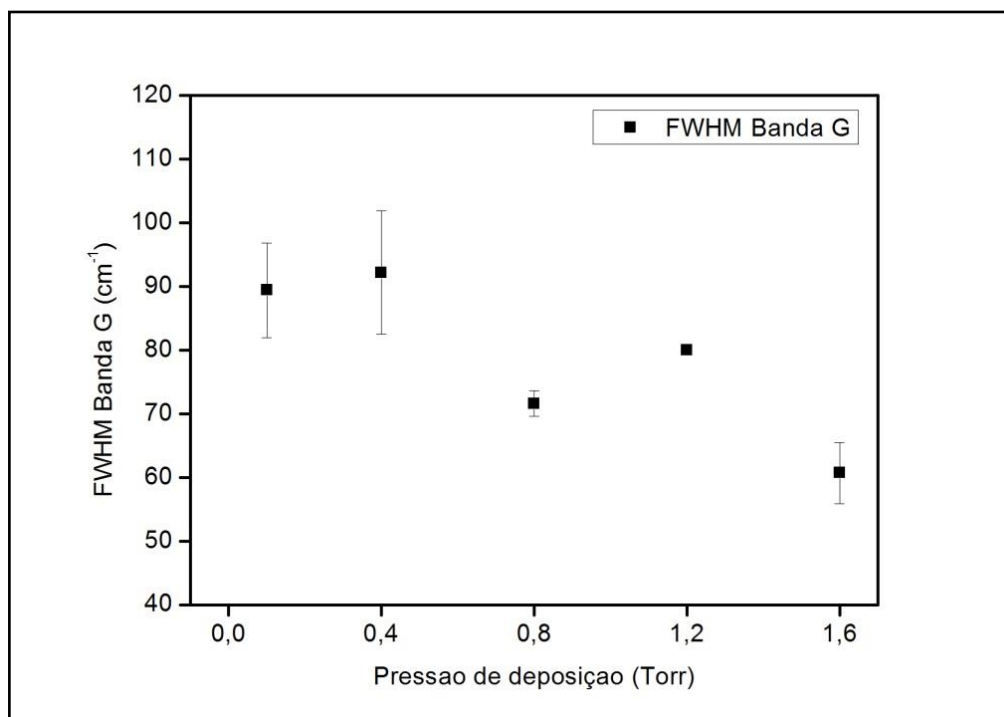
Figura 41 – FWHM da Banda D em função da pressão de deposição.



Fonte: produção do próprio autor, 2015.

A Figura 42 mostra a FWHM da Banda G. Podemos observar que há uma tendência de queda no valor da FWHM em função da pressão. Para o filme depositado a 0,1Torr temos FWHM próximo a 90cm^{-1} , enquanto o filme depositado a 1,6Torr foi encontrado um valor de $\sim 60\text{cm}^{-1}$.

Figura 42 – FWHM da Banda G em função da pressão de deposição.



Fonte: produção do próprio autor, 2015.

Na Figura 42 ainda é possível observar que o filme depositado a 0,1Torr possui organização estrutural muito próxima a do filme depositado a 0,4Torr. Resultado esse não observado para a FWHM da banda D. Que, para o filme depositado a 0,1Torr apresentou a banda D com quase o dobro da largura do filme depositado a 0,4Torr.

Esses resultados estão de acordo com a literatura. De fato, o filme pode ter desordem topológica, devido à desordem nas ligações dos átomos nos aglomerados, e ordem estrutural. Devido à boa organização do tamanho, forma e distribuição desses aglomerados.

Ainda, percebemos que, tanto para a Banda D, quanto para a Banda G, há uma tendência a uma maior ordem topológica e estrutural com o aumento da pressão de deposição. Isso pode ser observado a partir da análise do gráfico, que mostra uma diminuição da FWHM das bandas D e G em função do aumento da pressão de deposição.

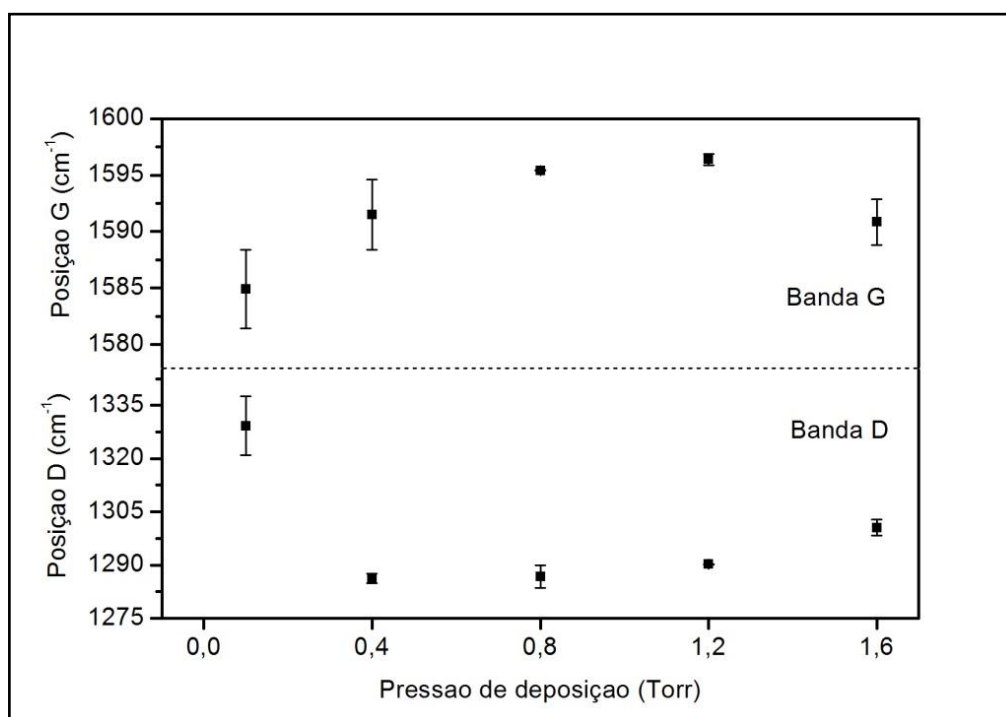
4.1.3.2 Centro das bandas D e G

A posição do centro da Banda D, para filmes de a-C:H está geralmente entre 1200 e 1400cm^{-1} e a Banda G pode variar entre 1550 e 1650cm^{-1} . Os fatores que deslocam sua

posição no espectro são: o comprimento de onda do laser de excitação e mudanças na microestrutura do filme. Um deslocamento para maiores comprimentos de onda da Banda G indica a diminuição dos aglomerados grafíticos e da quantidade de hidrogênio, enquanto o deslocamento para menores comprimentos de onda pode indicar um aumento da quantidade de Hidrogênio e dos aglomerados. (Kahn, 2010; Casiragui, 2005; Robertson, 1999; Schwan, 1996).

A Figura 43 mostra que na deposição de 0,1Torr a Banda D o deslocamento máximo ocorreu para maiores comprimentos de onda e para a Banda G para menores comprimentos. Observando a posição para as outras deposições, o comportamento das bandas foi de afastamento seguido de aproximação. Fazendo uma análise em termos da banda G, podemos inferir que os filmes depositados a 0,1Torr e 1,6Torr possuem maior quantidade de hidrogênio. Por sua vez, filmes depositados a pressões intermediárias tiveram uma diminuição dos aglomerados grafíticos e também da quantidade de hidrogênio.

Figura 43 – Posição do centro das Bandas D e G em função da pressão de deposição.



Fonte: produção do próprio autor, 2015.

De acordo com Buijnsters (2009), a quantidade de hidrogênio em filmes de a-C:H pode ser avaliada pela fotoluminescência do espectro. Quanto maior a fotoluminescência, maior a quantidade de hidrogênio no filme. Isso foi observado para o filme depositado a 1,6Torr. De fato, a comparação do espectro obtido com espectros mostrados no trabalho de Chu (2005) e Casiragui (2009) indica um alto teor de hidrogênio, caracterizando as

ligações como do tipo polimérico (PLC). No filme depositado a 0,1Torr não foi possível observar uma alta fluorescência.

Esse resultado é apoiado pelas medidas de microscopia eletrônica de varredura, que mostra um filme mais denso que o depositado a pressões maiores. Ainda, segundo Robertson (2002) filmes grafíticos e do tipo DLC são mais densos que filmes do tipo PLC. Por sua vez, filmes depositados a 0,4, 0,8 e 1,2Torr não possuem muitas diferenças estruturais, sendo classificados como filmes de a-C:H predominantemente grafíticos com teor intermediário de hidrogênio, fato normal para filmes depositados com sistemas CVD.

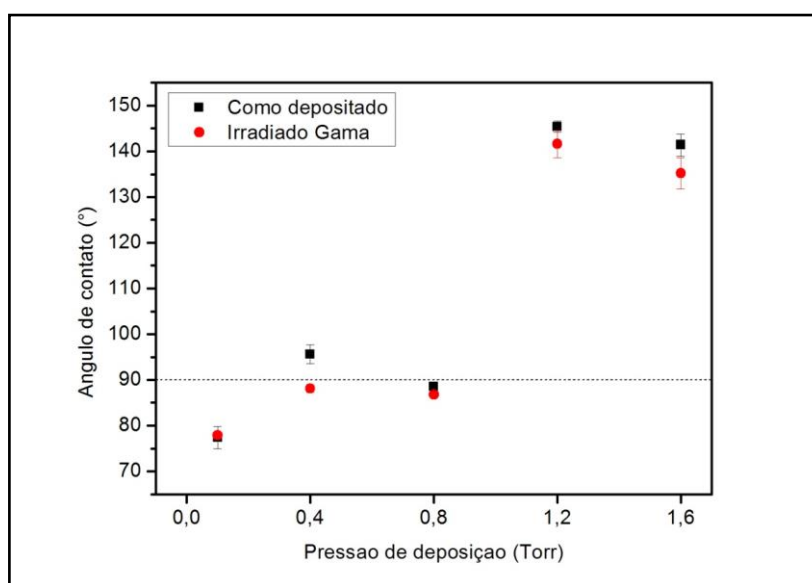
4.2 Caracterização do filme depois de irradiado

A caracterização depois da irradiação foi somente de Raman e ângulo de contato. Sendo que, os parâmetros de topografia não se alteram com a incidência de radiação. Ocorrendo somente mudanças no tipo de ligação das espécies que compõem o filme - Carbono e Hidrogênio.

4.2.1 Irradiado Gama

A Figura 44 mostra o ângulo de contato em função da pressão de deposição, antes e após a irradiação com gama. Observando os valores dos ângulos antes e após a exposição percebemos que o ângulo de contato diminui, ou, considerando o erro da medida, permanece praticamente o mesmo.

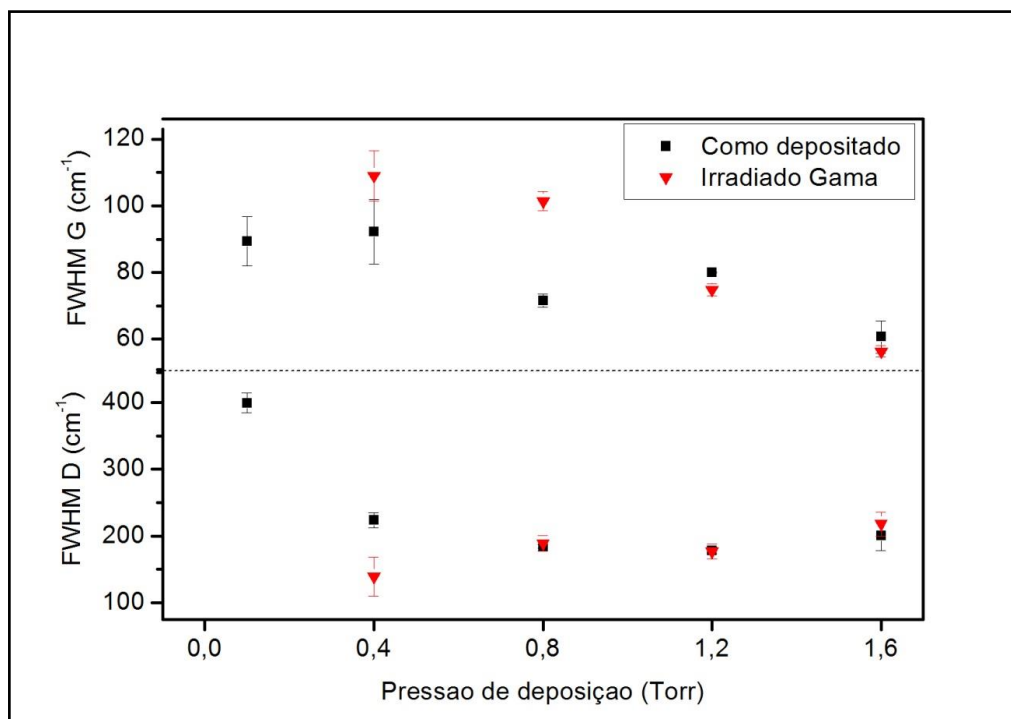
Figura 44 – Ângulo de contato com a água em função da pressão de deposição, antes e após a irradiação com gama.



Fonte: produção do próprio autor, 2015.

Para compreender os resultados de molhabilidade, precisamos analisar e comparar os resultados de Raman antes e após a irradiação. Na Figura 45, que mostra a FWHM das bandas D e G, percebemos que, para a Banda D apenas o filme depositado a 0,4Torr teve uma mudança considerável na FWHM, diminuindo a largura dessa banda. Para a banda G, houve um alargamento da banda no filme depositado a 0,8Torr, os demais, praticamente mantiveram os mesmos valores.

Figura 45 – FWHM das Bandas D e G em função da pressão de deposição, antes e após a exposição a radiação gama.

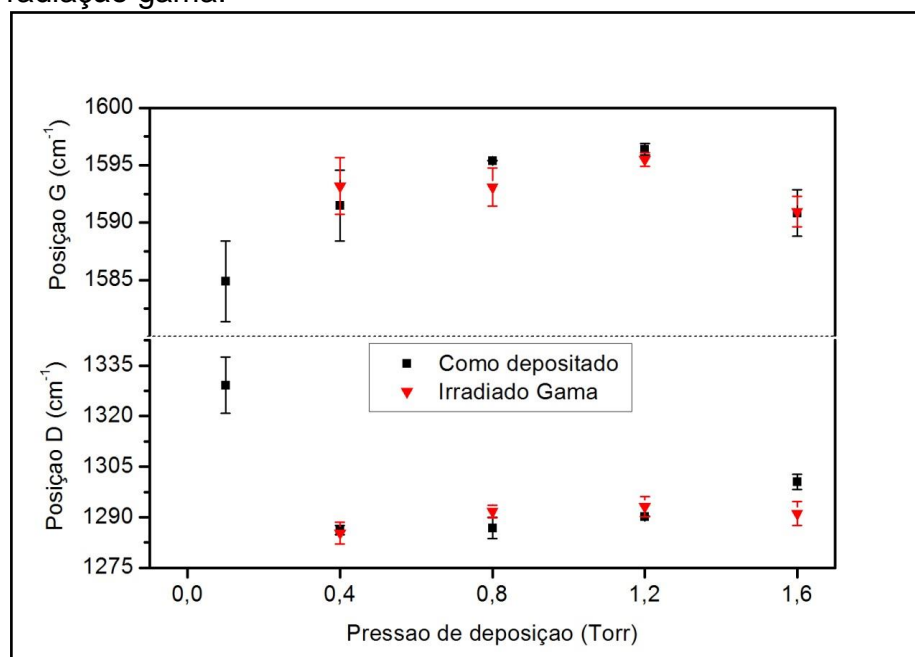


Fonte: produção do próprio autor, 2015.

A diminuição da FWHM da banda D, observada no filme depositado a 0,4 Torr, indica que a incidência da radiação provocou mudanças estruturais nos filmes, essas mudanças, sensíveis ao espectrômetro Raman, indica uma diminuição na desordem topológica do filme. Porém, o oposto ocorre com a largura da banda G, para o filme depositado a 0,8Torr. Nessa pressão, a radiação provocou um aumento da largura da banda G, indicando um aumento da desordem estrutural.

A Figura 46 mostra os resultados para a posição das bandas D e G. Podemos observar que a irradiação não provocou mudanças significativas nesses parâmetros.

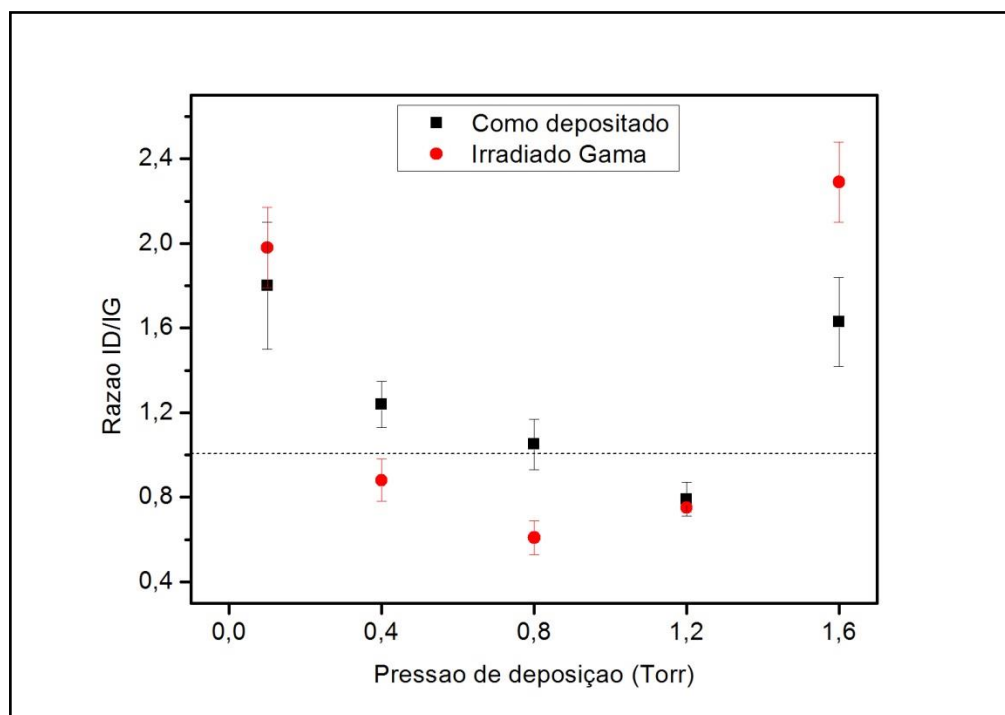
Figura 46 – Posição do centro das bandas D e G em função da pressão de deposição e exposição à radiação gama.



Fonte: produção do próprio autor, 2015.

A razão ID/IG antes e após a irradiação com gama pode ser visto na Figura 47. Ela mostra que nos filmes depositados a 0,4 e 0,8Torr ocorreu uma inversão na intensidade das bandas após a exposição à radiação, a banda G, inicialmente menos intensa, passou a ter maior intensidade.

Figura 47 – Razão ID/IG em função da pressão de deposição, antes e após a irradiação com gama.

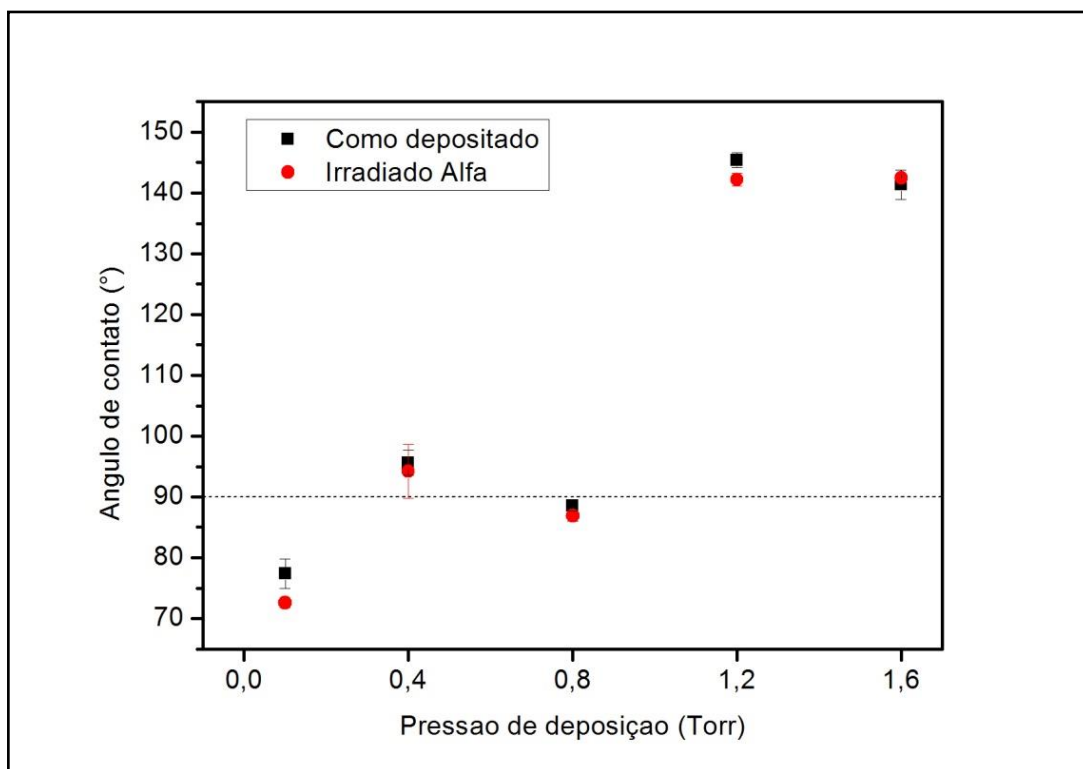


Fonte: produção do próprio autor, 2015.

4.2.2 Irradiado Alfa

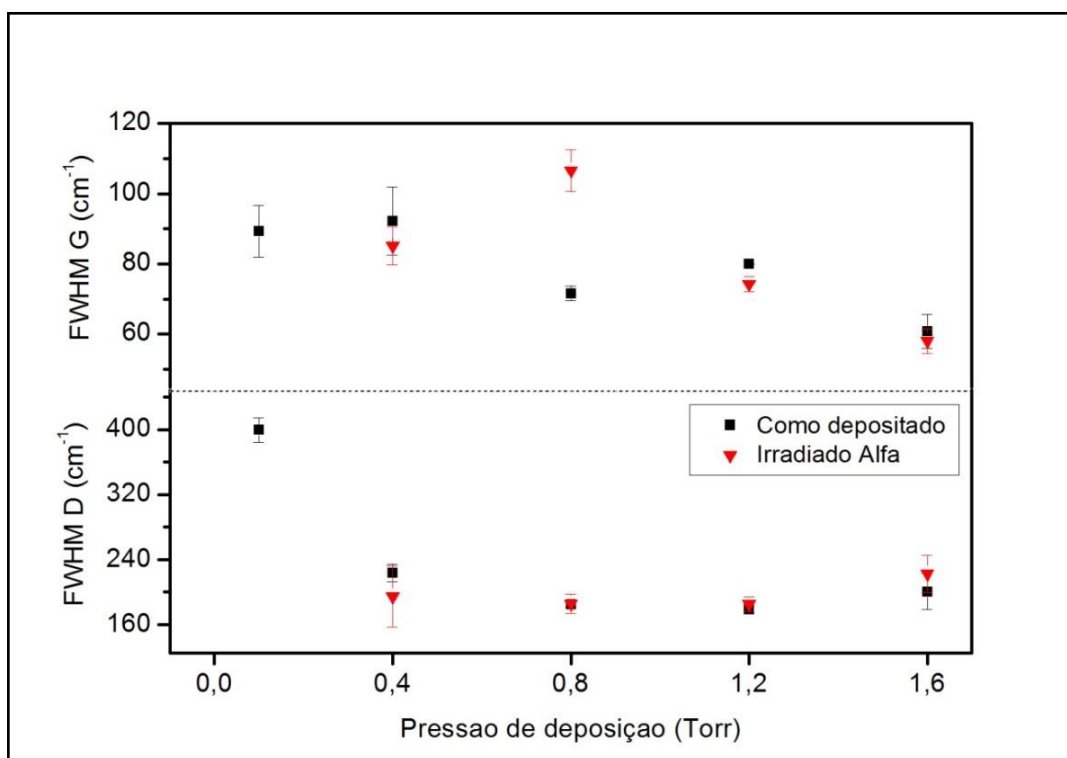
Os filmes irradiados com Alfa foram os menos sensíveis a mudanças na sua microestrutura, sendo que, a única deposição que percebemos uma mudança considerável é para 0,8Torr, que teve um alargamento da banda G (vide Figura 49) e uma diminuição da Razão ID/IG, conforme mostra a Figura 51. No restante dos filmes, considerando a barra de erro, os valores de ângulo de contato (vide Figura 48) e Raman, permaneceram praticamente inalterados.

Figura 48 – Ângulo de contato em função da pressão de deposição, antes e após a irradiação com alfa.



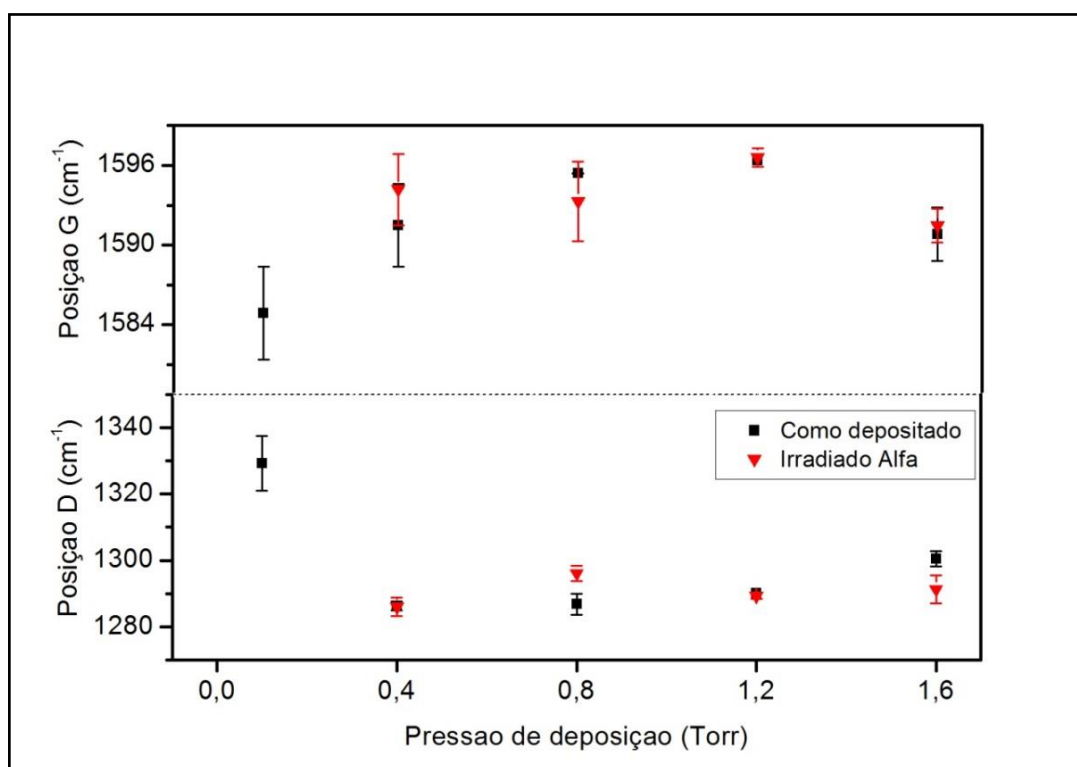
Fonte: produção do próprio autor, 2015.

Figura 49 – FWHM das bandas D e G em função da pressão de deposição, antes e após a irradiação com alfa.



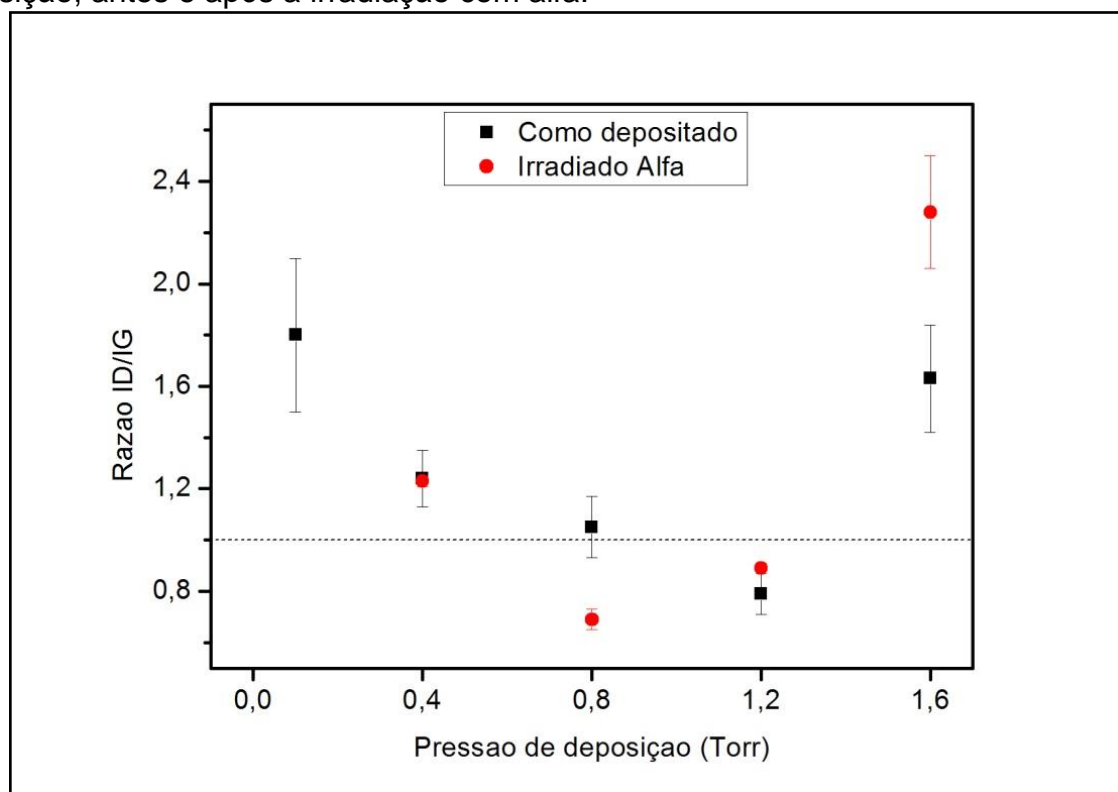
Fonte: produção do próprio autor, 2015.

Figura 50 – Posição das bandas em função da pressão de deposição, antes e após a irradiação com alfa.



Fonte: produção do próprio autor, 2015.

Figura 51 – Razão ID/IG das intensidades das bandas D e G em função da pressão de deposição, antes e após a irradiação com alfa.

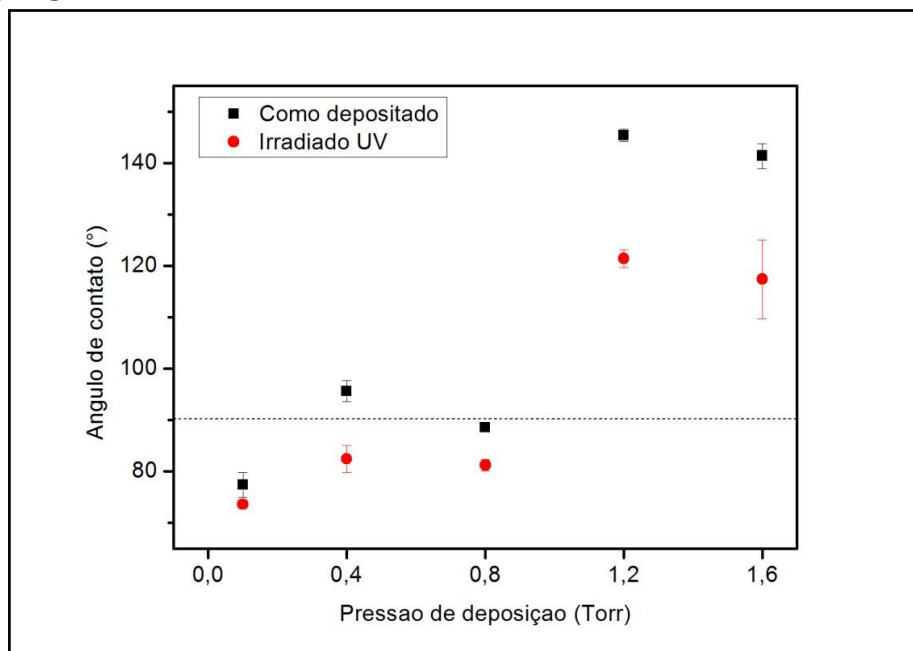


Fonte: produção do próprio autor, 2015.

4.2.3 Irradiado UV

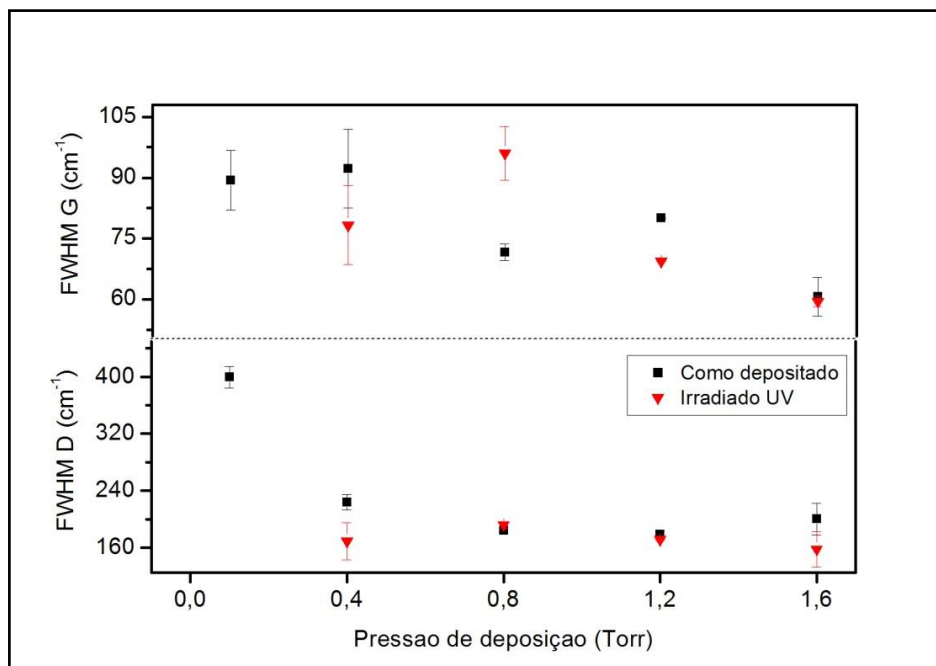
A radiação ultravioleta foi a que causou maior queda no ângulo de contato dos filmes. O fato de a gota sofrer um maior assentamento após a exposição indica que ocorrem mudanças na microestrutura da superfície do filme. O fato da razão ID/IG (vide Figura 55) diminuir consideravelmente para os filmes depositados a 0,8Torr e 1,6Torr indica que pode ter ocorrido o desprendimento de hidrogênio da amostra e, conseqüentemente, uma mudança estrutural nas ligações entre os átomos de carbono, que após a irradiação e o desprendimento de hidrogênio, se reorganizaram formando uma camada com mais afinidade com a água.

Figura 52 – Ângulo de contato em função da pressão de deposição, antes e após a irradiação com UV.



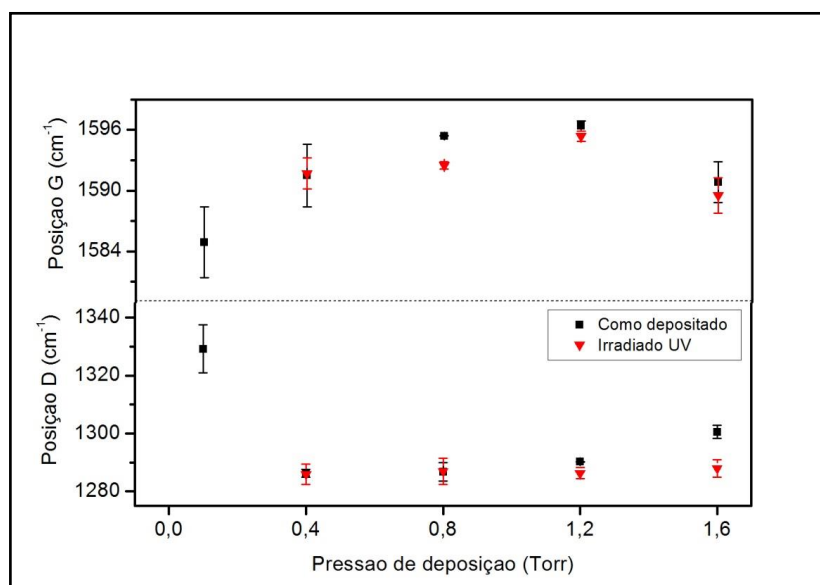
Fonte: produção do próprio autor, 2015.

Figura 53 – FWHM das bandas D e G em função da pressão de deposição, antes e após a irradiação com UV.



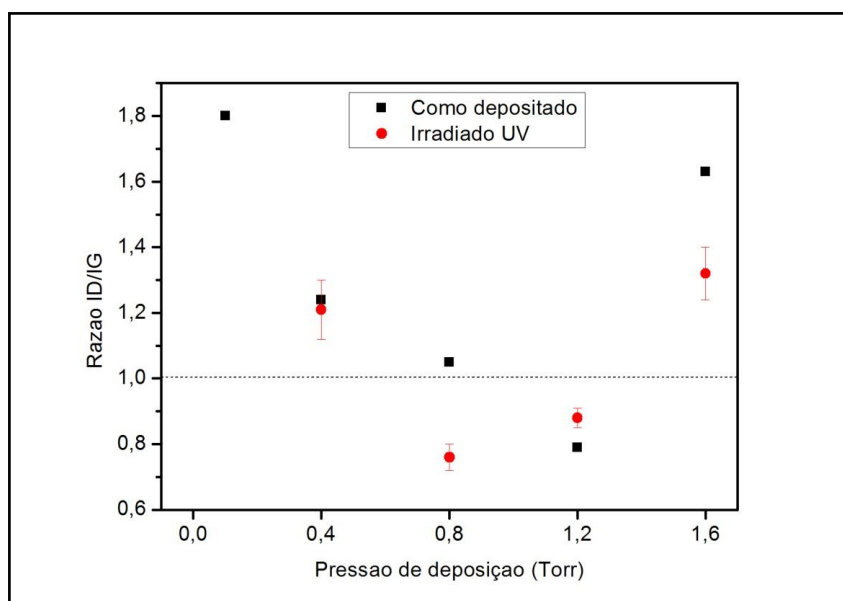
Fonte: produção do próprio autor, 2015.

Figura 54 – Posição das bandas D e G em função da pressão de deposição, antes e após a irradiação com UV.



Fonte: produção do próprio autor, 2015.

Figura 55 – Razão ID/IG das intensidades das bandas D e G em função da pressão de deposição, antes e após a irradiação com UV.



Fonte: produção do próprio autor, 2015.

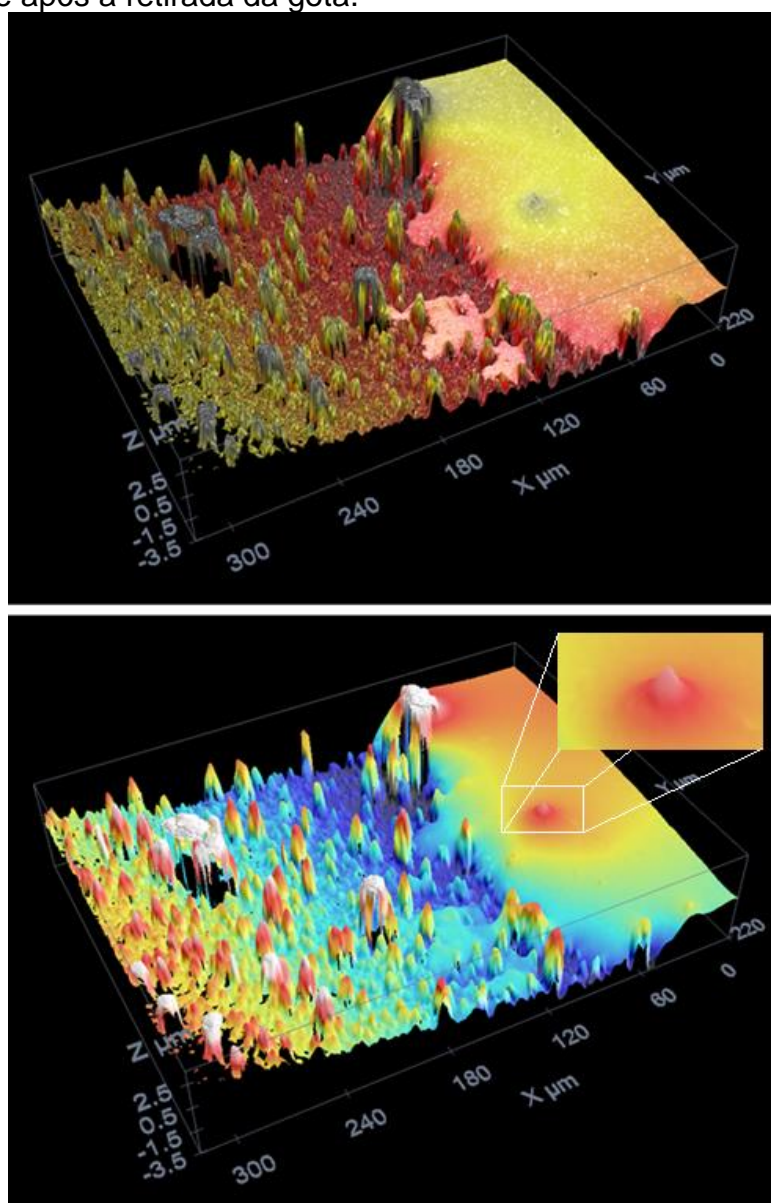
Observou-se ainda na remoção da gota após as medidas de molhabilidade dos filmes superhidrofóbicos (1,2Torr e 1,6Torr) uma mudança significativa na histerese do ângulo de contato após a irradiação com Gama, Alfa e UV.

Nas amostras *como depositadas*, a gota tomava a forma de uma esfera abaloada e era facilmente removida da superfície, rolando para fora do filme ou sendo removida com o auxílio de uma ponta de papel toalha. Ainda, depois da retirada, a região do filme onde

estava à gota não tinha nenhum “molhamento”, ou seja, a água era removida totalmente, caracterizando baixa histerese.

Após as irradiações, durante a retirada da gota se observou que, mesmo não diminuindo consideravelmente o ângulo de contato, a gota estava aderida ao filme, não sendo totalmente removida como anteriormente, indicando um aumento da histerese. Dessa maneira, numa tentativa de observar a forma de molhamento do filme, uma amostra depositada a 1,6Torr e irradiada com Gama foi levada ao microscópio Confocal, de modo que imagens da topografia com diferentes filtros ópticos podem ser vistas na Figura 56.

Figura 56 – Imagens obtidas com diferentes filtros ópticos mostrando o molhamento da superfície do filme após a retirada da gota.



Fonte: produção do próprio autor, 2015.

Nestas imagens, podemos distinguir a região *molhada* da *não molhada* pela presença ou não dos picos de rugosidade. Na região aparentemente plana da imagem a água penetrou entre os picos de rugosidade, caracterizando esse tipo de assentamento como o proposto no modelo de *Wenzel*. Esse tipo de molhamento é evidenciado pelo afloramento de um pico de rugosidade destacado na imagem inferior, e também pelo contorno dos picos pela água, observado mais nitidamente na interface sólido/líquido da imagem superior.

Após a exposição à radiação não foi observada uma mudança no padrão de rugosidade. Portanto, o fato de a gota aderir na amostra somente depois das irradiações pode ser atribuído a mudanças nas terminações atômicas do filme. Como as ligações do hidrogênio com carbono são mais fracas que ligações do tipo carbono-carbono, a incidência de radiação pode estar provocando o desprendimento de hidrogênio ou de outra espécie não detectável, induzindo um aumento no potencial de interação entre as moléculas de água e o filme irradiado. Dessa maneira, essas modificações a nível atômico levam a uma mudança no modelo de molhabilidade de *Cassie e Baxter* (como depositado) para *Wenzel* (irradiado) e do estado superhidrofóbico para hidrofóbico.

Capítulo V - Conclusão e perspectivas futuras

Este trabalho tem por objetivo caracterizar filmes de a-C:H depositados via PECVD e expostos a radiação. O parâmetro variável nas deposições é a pressão de trabalho, tendo como valores limites 0,1Torr e 1,6Torr, com outros três valores intermediários.

Os resultados de molhabilidade mostraram que há uma tendência de crescimento do ângulo de contato com o aumento da pressão, partindo de um valor mínimo aproximado de 77° para o filme depositado a 0,1Torr e chegando a um máximo de ~145° para 1,6Torr. Dessa maneira, a variação da pressão gerou filmes com estado de molhabilidade hidrofílico, hidrofóbico e superhidrofóbico, com características no assentamento da gota que os associam aos modelos de *Wenzel* e *Cassie e Baxter*.

Para os filmes no estado superhidrofóbico – 1,2Torr e 1,6Torr – foi possível observar, analisando os resultados de MEV, a presença de estruturas hierárquicas. Esses resultados, somados a observação da baixa histerese, reforçam a indicação de que o assentamento da gota na superfície segue o modelo de *Cassie e Baxter*. Nesse modelo não ocorre o molhamento dos vales da amostra, ficando a gota sobre os picos de rugosidade. Um resultado interessante a respeito da molhabilidade dos filmes superhidrofóbicos foi observado após a incidência de radiação. Esses filmes passaram do modelo de *Cassie e Baxter* para *Wenzel*, possivelmente devido ao desprendimento de hidrogênio ou outras espécies do filme.

Nos filmes hidrofóbicos e hidrofílicos não foi observada a presença de estruturas hierárquicas. A histerese, em comparação com os filmes superhidrofóbicos, foi maior. Dessa maneira, podemos relacionar o modelo de *Wenzel* ao estado de molhabilidade destes filmes.

Os resultados de Raman mostraram que os filmes são essencialmente grafíticos, com predominância de ligações sp^2 em anéis ou cadeias, variando a organização estrutural e topológica, e a concentração de hidrogênio. O filme depositado a 1,6Torr é do tipo polimérico, com alta concentração de hidrogênio e predominância de ligações sp^2 em cadeias.

Como perspectiva para a continuação deste trabalho, há a necessidade de caracterização dos filmes com XPS para avaliar a fração de hibridização sp^2 e sp^3 do carbono. Outra caracterização importante é a utilização da técnica de RBS para estimar a quantidade de hidrogênio das amostras. Não menos importante é a obtenção de valores

experimentais para a histerese do ângulo de contato antes e após a irradiação, medida esta que pode ser feita com um tensiômetro óptico que faça a análise do ângulo de contato de recuo e avanço da gota submetida a rolamento.

Outro trabalho a ser feito é obter valores experimentais dos parâmetros de rugosidade que retornam valores da distância, altura e largura do topo dos picos. Esses parâmetros podem ser relacionados com as equações dos modelos de molhabilidade – *Wenzel* e *Cassie e Baxter* – na tentativa de calcular o valor teórico do ângulo de contato. Também necessária é a investigação da energia superficial dos filme,. com o uso de diferentes líquidos no cálculo do ângulo de contato.

6 - Referências bibliográficas

BARTHLOTT, W.; NEINHUIS, C. **Characterization and Distribution of Water-repellent, Self-cleaning. Plant Surfaces.** *Planta*, v. 202, pp. 1–8, 1997.

BLOSSEY, R. **Self-cleaning surfaces — virtual realities.** *Nature Materials*, v. 2, pp. 301-306, 2003.

BUIJNSTERS, J. G. R.; GAGO, I.; JIMÉNEZ, M.; CAMERO, F. AGULLÓ-RUEDA, C.; GÓMEZ-ALEIXANDRE, C. **Hydrogen Quantification In Hydrogenated Amorphous Carbon Films By Infrared, Raman, And X-Ray Absorption Near Edge Spectroscopies.** *Jornal Applied Physics*, vol. 105, 2009.

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

CASIRAGHI, C.; FERRARI, A. C.; OHR, R.; CHU, D.; ROBERTSON, J. **Surface properties of ultra-thin tetrahedral amorphous carbon films for magnetic storage technology.** *Diamond and Related Materials*, v. 13, pp. 1416-1421, 2004.

CASSIE, A.; BAXTER, S. **Wettability of Porous Surfaces,** *Faraday Soc*, vol. 40, pp. 546-551, 1944.

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

CHU, P. K.; LI, L. **Characterization of amorphous and nanocrystalline carbon films.** *Materials Chemistry and Physics* VOL. 96, pp. 253–277, 2006.

CLAY, K. J.; SPEAKMAN, S. P.; MORRISON, N. A.; TOMOZEIU, N.; MILNE, I.; KAPOOR, A. **Material properties and Tribological Performance of rf-PECVD Deposited DLC coatings.** *Diamond and Related Materials*, v. 7, pp. 1100-1107, 1998.

CONINCK, J.; DUNLOP, F.; HUILLET, T. **Metastable wetting.** *Journal of Statistical Mechanics*, 2011.

DAWSON, T. **Foliar water uptake: a common water acquisition strategy for plants of the redwood forest.** *Oecologia*. 2009 vol. 161(3), pp. 449–459. Published online 2009.

DONNET, C.; ERDEMIR, A. **Tribology of diamond-like carbon films: fundamentals and applications.** Springer, London (2007).

DRELICH, J.; CHIBOWSKI, E.; MENG, D. D.; TERPILOWSKIC, K. **Hydrophilic and superhydrophilic surfaces and materials.** *Soft Matter*, v. 7, pp. 9804–9828, 2011.

EISBERG, R.; RESNICK, R. **Física quântica: átomos, moléculas, sólidos, núcleos e partículas.** Rio de Janeiro, pp. 928, 1979.

EXTRAND, C. W. **A Thermodynamic Model for Contact Angle Hysteresis.** *Journal of Colloid and Interface Science* 207, 11, 1998.

EXTRAND, C. W. **Model for Contact Angles and Hysteresis on Rough and Ultraphobic Surfaces.** *Langmuir* 18, 7991, 2002.

- ELSHERBINI, A. I.; JACOBI, A. M. **Retention forces and contact angles for critical liquid drops on non-horizontal surfaces.** *Journal of Colloid and Interface Science*, 2006
- 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*, vol. 20, pp. 319-323, 1997.
- FERRARI, A. C.; ROBERTSON, J. **Resonant Raman spectroscopy of disordered amorphous and diamond like carbon.** *Physical Review B*, vol. 64 pp. 075414, 2001.
- FERREIRA, L. L. **Modificação Da Molhabilidade De Filmes Carbono Amorfo Hidrogenado Por Processos Ópticos.** Dissertação de Mestrado apresentada no Programa de Pós Graduação em Física da Universidade do Estado de Santa Catarina, 2011.
- FISSMER, S. F. **Utilização da Técnica Magnetron Sputtering para Deposição de Filmes de DLC Incorporados com Nanopartículas de Prata.** Dissertação apresentada no Programa de Pós Graduação em Física do Instituto Tecnológico de Aeronáutica, 2010.
- FONTANA, **Estudo da Deposição de Filmes de Ti e TiN e Desenvolvimento do Sistema Modificado Triodo-Magnetron-Sputtering.** Tese de Doutorado apresentada no Programa de Pós Graduação em Física da Universidade Federal de Santa Catarina, 1997.
- GAO, L.; MCCARTHY, T. J. **Wetting and Superhydrophobicity.** *Langmuir* PP. 14100–14104, 2009.
- GIACALONE, F.; MARTÍN, N. **Fullerene Polymers: Synthesis and Properties** *Chemical Reviews*. pp. 5136–5190, 2000.
- HERBST, H. M.; MACEDO, F. I. M.; ROCCO, M. A. **Tecnologia dos Nanotubos De Carbono: Tendências e Perspectivas de Uma Área Multidisciplinar.** *Química Nova*. vol. 27, No. 6, 986-992, 2004.
- HOFELMANN, K. C. G. **Espectroscopia Raman por Transformada de Fourier e análise de molhabilidade nos filmes finos de carbono amorfo hidrogenado (a-C:H).** Dissertação de Mestrado apresentada no Programa de Pós Graduação em Física da Universidade do Estado de Santa Catarina, 2013.
- KERN, W., E SCHNABLE, G.L. **Low-pressure chemical vapor deposition for very large-scale integration processing-A review.** *IEEE Trans. Electron Devices* vol. 26, pp. 647,1979.
- LANG, L.; DOYEN-LANG, S.; CHARLIER, A.; CHARLIER M. F. **Dynamical study of graphite and graphite intercalation compounds.** *Physical Review B* pp. 5672, 1994.
- LI, Q. **Superhard Monoclinic Polymorph of Carbon.** *Physical Review Letters* vol. 102, 2009.
- MARTINS, P. R.; DULLEY, D.; AZEVEDO, R. M.; JÚNIOR, O. S. **Nanotecnologia, sociedade e meio ambiente em São Paulo**, 155 p., (2007).
- MOORE, A.W. **Physics and Chemistry of Carbon.** V. 11, edited by P.L. Walker, 1973

OFFICIAL NOBEL PRIZE BIOGRAPHY. **Sir Venkata Raman**. Disponível em <<http://biography.yourdictionary.com/sir-chandrasekhar-venkata-raman>> Acesso em Abril de 2015.

ÖNER, D.; MCCARTHY, T. J. **Ultrahydrophobic Surfaces**. Effects of Topography Length Scales on Wettability. *Langmuir* 16, 7777, 2000.

PARRA, B. S.; GENNARI, R. C.; MELCHIADES, F. G.; BOSCHI, A. O. **Rugosidade Superficial de Revestimentos Cerâmicos**. *Cerâmica Industrial*, v.11, n.2, pP.15-18, 2006.

QUÍMICA VIVA. **As variedades Alotrópicas do Carbono**. Conselho Regional de Química. São Paulo.

ROACH, P.; SHIRTCLIFFE, N. J.; NEWTON, M. I. **Progress in superhydrophobic surface development**. *Soft Matter*, 2011.

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

ROBERTSON, J. **Mechanism of sp^3 bond formation in the growth of diamond-like carbon**. *Diamond and Related Materials*, v. 14, pp. 942 – 948, 2005.

ROURA, P.; FORT, J. **Local Thermodynamic Derivation of Young's Equation**. *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 272, pp. 420-429, 2004.

SANTOS, L. J.; ROCHA, G.; ALVES R. B.; FREITAS, P. R. **Fulereno[C60]: Química E Aplicações**. *Química Nova*. vol. 33, No. 3, pp. 680-693, 2010.

TATSCH, P. J. **Deposição de Filmes Finos**. *V Oficina de Microeletrônica*. Disponível em <<http://www.ccs.unicamp.br/cursos/fee107/download/cap11.pdf>> Acesso em Abril de 2015.

THILGEN, C.; DIEDERICH, F. **Structural Aspects of Fullerene Chemistry A Journey through Fullerene Chirality**. *Chemical Reviews*. pp. 5049–5135, 2006.

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

YOUNG, T. **An Essay On The Cohesion of Fluids**, *Phil. Trans. R. Soc. London*, vol. 95, pp. 65-87, 1805.

ZARBIN, J. G. A.; OLIVEIRA, M. M. **Nanoestruturas de Carbono (Nanotubos, Grafeno): Quo Vadis?**. *Química Nova*. vol. 36, No. 10, pp. 1533-1539, 2013.

Anexos

Anexo A - Resultados experimentais das caracterizações dos filmes.

Pressão de deposição	Ângulo de contato			
	<i>Como depositado</i>	<i>Irradiado Gama</i>	<i>Irradiado Alfa</i>	<i>Irradiado UV</i>
<i>0,1Torr</i>	$77,4 \pm 2,4^\circ$	$77,9 \pm 0,29^\circ$	$72,6 \pm 0,82^\circ$	$73,6 \pm 0,87^\circ$
<i>0,4Torr</i>	$95,6 \pm 2,0^\circ$	$88,1 \pm 0,80^\circ$	$94,2 \pm 4,4^\circ$	$82,4 \pm 2,6^\circ$
<i>0,8Torr</i>	$88,5 \pm 0,86^\circ$	$86,8 \pm 0,60^\circ$	$86,9 \pm 0,89^\circ$	$81,2 \pm 1,1^\circ$
<i>1,2Torr</i>	$145,4 \pm 1,2^\circ$	$141,6 \pm 3,0^\circ$	$142,2 \pm 1,1^\circ$	$121,4 \pm 1,7^\circ$
<i>1,6Torr</i>	$141,4 \pm 2,4^\circ$	$135,2 \pm 3,4^\circ$	$142,5 \pm 0,60^\circ$	$117,4 \pm 7,7^\circ$

Pressão de deposição	Rugosidade (nm)	Espessura (nm)	Taxa de deposição (nm/min)
<i>0,1Torr</i>	$50,4 \pm 9,1$	$394,5 \pm 10,9$	$6,6 \pm 0,19$
<i>0,4Torr</i>	$79,7 \pm 8,4$	$575,2 \pm 15,4$	$9,6 \pm 0,27$
<i>0,8Torr</i>	$238,5 \pm 30,9$	$2700 \pm 301,2$	$45,0 \pm 5,0$
<i>1,2Torr</i>	$400,1 \pm 33,8$	$11300 \pm 559,7$	$400,1 \pm 33,8$
<i>1,6Torr</i>	$821,3 \pm 51,2$	$3220 \pm 561,2$	$53,7 \pm 7,6$

Pressão de deposição	Resultados de Espectroscopia Raman – RAZÃO ID/IG			
	<i>Como depositado</i>	<i>Irradiado Gama</i>	<i>Irradiado Alfa</i>	<i>Irradiado UV</i>
<i>0,1Torr</i>	$1,8 \pm 0,3$	$1,98 \pm 0,19$	-	-
<i>0,4Torr</i>	$1,24 \pm 0,11$	$0,88 \pm 0,10$	$1,23 \pm 0,02$	$1,21 \pm 0,09$
<i>0,8Torr</i>	$1,05 \pm 0,12$	$0,61 \pm 0,08$	$0,69 \pm 0,04$	$0,76 \pm 0,04$
<i>1,2Torr</i>	$0,79 \pm 0,08$	$0,75 \pm 0,02$	$0,89 \pm 0,03$	$0,88 \pm 0,03$
<i>1,6Torr</i>	$1,63 \pm 0,21$	$2,29 \pm 0,19$	$2,28 \pm 0,22$	$1,32 \pm 0,08$

Pressão de deposição	Resultados de Espectroscopia Raman – FWHM (cm ⁻¹)							
	<i>Como depositado</i>		<i>Irradiado Gama</i>		<i>Irradiado Alfa</i>		<i>Irradiado UV</i>	
	Banda D	Banda G	Banda D	Banda G	Banda D	Banda G	Banda D	Banda G
<i>0,1Torr</i>	399,5 ± 14,9	89,4 ± 7,4	-	-	-	-	-	-
<i>0,4Torr</i>	223,8 ± 11,1	92,2 ± 9,7	139,2 ± 29,2	109,0 ± 7,5	194,3 ± 37,6	85,2 ± 5,4	168,9 ± 26,1	78,3 ± 9,7
<i>0,8Torr</i>	184,4 ± 2,9	71,6 ± 2,0	189,2 ± 11,9	101,4 ± 2,9	185,5 ± 11,9	106,6 ± 5,9	192,1 ± 4,7	96,1 ± 6,6
<i>1,2Torr</i>	178,5 ± 4,9	80,0 ± 0,2	176,8 ± 11,1	74,8 ± 1,7	185,1 ± 9,2	74,2 ± 2,12	171,6 ± 1,1	69,3 ± 0,2
<i>1,6Torr</i>	200,3 ± 22,1	60,7 ± 4,8	217,9 ± 17,9	56,4 ± 1,7	222,3 ± 22,8	58,0 ± 3,5	157,7 ± 24,7	59,5 ± 1,3

Pressão de deposição	Resultados de Espectroscopia Raman – Posição das bandas (cm ⁻¹)							
	<i>Como depositado</i>		<i>Irradiado Gama</i>		<i>Irradiado Alfa</i>		<i>Irradiado UV</i>	
	Banda D	Banda G	Banda D	Banda G	Banda D	Banda G	Banda D	Banda G
<i>0,1Torr</i>	1329,2 ± 8,3	1584,9 ± 3,5	-	-	-	-	-	-
<i>0,4Torr</i>	1286,2 ± 1,3	1591,5 ± 3,1	1285,3 ± 3,2	1593,2 ± 2,5	1286,0 ± 2,7	1594,2 ± 2,7	1285,9 ± 3,5	1591,7 ± 1,5
<i>0,8Torr</i>	1286,8 ± 3,2	1595,4 ± 0,02	1291,7 ± 1,8	1593,1 ± 1,7	185,5 ± 11,9	1593,3 ± 3,0	1286,9 ± 4,5	1592,5 ± 0,4
<i>1,2Torr</i>	1290,2 ± 0,08	1596,4 ± 0,5	1293,1 ± 2,9	1595,5 ± 0,6	185,1 ± 9,2	1596,6 ± 0,7	1286,2 ± 1,9	1595,3 ± 0,5
<i>1,6Torr</i>	1300,5 ± 2,3	1590,8 ± 2,0	1291,1 ± 3,6	1590,9 ± 1,3	222,3 ± 22,8	1591,5 ± 1,3	1287,9 ± 3,0	1589,5 ± 1,7