

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL**  
**INSTITUTO DE FÍSICA**  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Estudo das Modificações Microestruturais e Mecânicas de Filmes  
de a-C:H, a-C:N:H e a-C:F:H Irradiados Com Íons de N<sup>+</sup> e Xe<sup>++</sup>

Tese de Doutorado

**José Ricardo Galvão**

Porto Alegre, 2007

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL**  
**INSTITUTO DE FÍSICA**  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Estudo das Modificações Microestruturais e Mecânicas de Filmes  
de a-C:H, a-C:N:H e a-C:F:H Irradiados Com Íons de N<sup>+</sup> e Xe<sup>++</sup> †

**José Ricardo Galvão**

*Tese elaborada sob orientação do Prof. Dr. Fernando Cláudio Zawislak e co-orientação do Prof. Dr. Carlos Mauricio Lepienski, apresentada ao Instituto de Física da UFRGS como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Ciências.*

Porto Alegre, fevereiro de 2007

---

† Trabalho parcialmente Financiado por FINEP, CAPES e CNPq.

à minha família  
à Pricila

## Agradecimentos

Ao professor Fernando C. Zawislak pela orientação, sugestões, discussões, pela oportunidade de realizar esse trabalho e por todo o apoio durante minha estadia aqui em Porto Alegre.

Ao professor Carlos M. Lepienski, pela co-orientação, pelo auxílio nas medidas de nanoindentação e por ter me apoiado no momento em que decidi vir fazer o doutorado nessa instituição.

Ao amigo Daniel L. Baptista pelas ajudas e discussões. Sua ajuda foi fundamental durante todo o trabalho.

Ao professor Moni Behar, ao engenheiro Agostinho, e aos técnicos: Clodomiro, Ivo Bello (*in memoriam*), Manuel, Paulo Borba e Péricles (Péco) pelas ajudas com a parte instrumental e pelo bom convívio.

A professora Naira M. Balzaretto do Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados do IF-UFRGS pelas discussões e ajuda com as medidas de Raman.

Ao professor Fernando L. Freire Jr e aos colegas Marcelo e Carlos do Laboratório Van de Graaff da PUC do Rio de Janeiro pelas ajudas com a deposição dos filmes. Especialmente ao Marcelo, pelas várias discussões.

Ao colega Eugenio R. Gonzales do Departamento de Eletrônica Quântica do IFGW da Unicamp pela disponibilidade e auxílio com as medidas de espectrofotometria.

Ao professor Paulo F. P. Fichtner pelas ajudas com as análises de TEM.

Ao amigo Augusto de Mattos pelas ajudas com a preparação de amostras para TEM.

Ao professor Henri Boudinov e ao técnico Leandro, pelas medidas de perfilometria.

A professora e colega Irene T. S. Garcia da Universidade Federal de Pelotas pelas discussões.

Aos amigos e colegas do Laboratório de Implantação Iônica (alunos de iniciação científica, mestrado e doutorado) pelo ótimo convívio durante esses quatro anos.

Aos meus pais, José e Neiva e aos meus irmãos, Roberto e Rodolfo pela ajuda e apoio em todos os momentos.

A Pricila pelo carinho, apoio e compreensão.

## RESUMO

Nesse trabalho foram estudados os efeitos da irradiação iônica em filmes de carbono amorfo hidrogenado, sem (a-C:H) e com a presença de N e F (a-C:N:H e a-C:F:H, respectivamente). Os filmes foram crescidos através da técnica de Deposição Química na Fase Vapor Assistida por Plasma. Após a deposição, os filmes foram irradiados com  $N^+$  a 400 keV e  $Xe^{++}$  a 800 keV. Esses íons e suas energias foram escolhidos de modo que nas irradiações com  $N^+$  e  $Xe^{++}$  predomine o poder de freamento eletrônico e nuclear, respectivamente.

Alterações nas propriedades estruturais, ópticas e mecânicas foram investigadas através das técnicas de perfilometria, espectroscopia Raman, espectroscopia na região do infravermelho próximo, visível e ultravioleta, nanoindentação e técnicas de análise por feixe de íons (análises por retroespalhamento de Rutherford e análise por reação nuclear).

Os resultados revelam que a irradiação causa um decréscimo na concentração atômica de H em todas as amostras, e na concentração de F nas amostras de a-C:F:H. Não foram verificadas alterações na concentração de N nos filmes de a-C:N:H. Os espectros Raman e as medidas do *gap* de Tauc revelam que a irradiação provoca um decréscimo na concentração de estados  $sp^3$ , devido à conversão  $C-sp^3 \rightarrow C-sp^2$ . Após as máximas fluências de irradiação, independente do íon precursor, todos os filmes apresentam uma estrutura amorfa rígida, composta com 95 a 100 % de estados  $sp^2$ .

Geralmente, como prevê o modelo de “clusters”, fases  $sp^2$  são planares e apresentam baixos valores de dureza. Ao contrário, nossos resultados mostram que após as maiores fluências de irradiação todos os filme combinam boas propriedades mecânicas e tensão interna nula. A rigidez da estrutura resulta do elevado grau de distorção angular nas ligações carbono  $sp^2$ , o que permite a formação de anéis não hexagonais, como pentágonos e heptágonos, possibilitando a formação de sítios curvos, criando uma estrutura tridimensional. Além disso, com a redução dos estados  $sp^3$  obtivemos estruturas não usuais. Filmes de carbono amorfo tipicamente apresentam elevados valores de dureza e tensão interna compressiva, o que limita a espessura máxima do filme, prejudica sua adesão sobre determinados substratos e torna o filme suscetível à falhas mecânicas por delaminação. Através da irradiação iônica foi possível a formação de novas fases metaestáveis combinando elevada dureza e tensão interna nula, ou seja, uma nova classe de materiais com grande potencial tecnológico.

## ABSTRACT

In this work, the effect of ion irradiation in amorphous hydrogenated carbon films, without (a-C: H) and with the presence of N and F (a-C: N: H and a-C: F: H, respectively) was studied. The films were deposited by the Plasma Enhanced Chemical Vapor technique. After deposition they were irradiated with 400 keV  $N^+$  and 800 keV  $Xe^{++}$ , energies at which electronic and nuclear stopping powers respectively predominate, at fluences ranging from  $1 \times 10^{14}$  to  $3 \times 10^{16}$  ions  $cm^{-2}$ .

Density and atomic composition of the samples before and after irradiation were investigated by profilometry and ion beam analysis techniques (Rutherford backscattering spectrometry and nuclear reaction analysis). The carbon structure of the films was probed by micro-Raman analysis. Hardness and elastic modulus measurements were performed via nanoindentation technique. The intrinsic stress variation was measured through the flexion method.

The results show that the irradiation produce hydrogen loss in all the samples, and loss of F in the a-C:F:H samples. The concentration of N in the a-C:N:H samples is not modified during the irradiations. The Raman and Tauc gap measurements showed that high fluences of irradiation lead to an increase in the number and/or size of the  $sp^2$ -C sites, due to the  $C-sp^3 \rightarrow C-sp^2$  conversion. After the maximum fluencies of irradiation, for both ions, all the films present a rigid amorphous structure with 95 to 100% of  $sp^2$  phase. In general,  $sp^2$  phases are organized in planar form and show low hardness, as predicted by the clusters model. In contrast, our results show that after the irradiation process all films are hard and present null intrinsic stress. The rigidity of the structure is attributed to the creation of a three-dimensional  $sp^2$  structure. The generated high degree bond angle distortions by the ion irradiation induce the formation of non-hexagonal carbon rings, such as pentagons and heptagons, allowing therefore the formation of curved  $sp^2$  structures. The formation of new amorphous carbon phases, which combine relatively high hardness and null intrinsic stress, was possible through ionic irradiation, creating a new class of materials with great technological potentialities.

# Sumário

<b>Introdução .....</b>	<b>1</b>
<b>Capítulo 1 - As Diferentes Formas do Carbono .....</b>	<b>3</b>
1.1 - O Elemento Carbono .....	3
1.2 - Configurações Eletrônicas do Carbono .....	3
1.3 - As Formas do Carbono .....	5
1.4 - O Carbono Amorfo .....	8
1.5 - Otimização das Propriedades do a-C:H .....	9
1.6 - Mecanismos de Crescimento dos Filmes de Carbono Amorfo .....	11
1.7 - Modelo de <i>Clusters</i> .....	15
<b>Capítulo 2 - Modificação de Materiais por Feixe de Íons .....</b>	<b>18</b>
2.1 - Introdução .....	18
2.2 - Interação de Íons com a Matéria .....	18
2.3 - Seção de Choque de Freamento em Materiais Compostos .....	21
2.4 - Alcance dos Íons na Matéria .....	22
2.5 - Simulação .....	23
2.6 - Danos e Modificações Induzidas por Irradiação Iônica .....	24
<b>Capítulo 3 - Materiais e Métodos .....</b>	<b>28</b>
3.1 - Obtenção das Amostras .....	28
3.1.1 - Preparação dos Substratos .....	28
3.1.2 - Deposição dos Filmes pela Técnica de PECVD .....	29
3.2 - Irradiação das Amostras .....	32
3.3 - Caracterização das Amostras .....	33
3.3.1 - Técnicas de Análise por Feixe de Íons .....	33
3.3.2 - Medidas da Espessura .....	41
3.3.3 - Espectroscopia Raman .....	42
3.3.4 - Espectroscopia na Região do NIR-VIS-UV .....	48
3.3.5 - Nanoindentação .....	49
3.3.6 - Tensão Interna .....	54

<b>Capítulo 4 - Resultados .....</b>	<b>56</b>
4.1 - Composição e Densidade dos Filmes Como Depositados .....	56
4.2 - Composição e Densidade dos Filmes Irradiados .....	56
4.2.1 - Concentração de Hidrogênio .....	57
4.2.2 - Concentração de Nitrogênio .....	62
4.2.3 - Concentração de Flúor .....	63
4.2.4 – Espessura e Densidade .....	64
4.3 - Espectroscopia Raman .....	67
4.4 - Propriedades Ópticas .....	76
4.5 - Propriedades Nanomecânicas.....	84
4.6 - Tensão Mecânica.....	86
<b>Capítulo 5 - Discussão .....</b>	<b>89</b>
5.1 - Estrutura e Propriedades dos Filmes como Depositados .....	89
5.2 - Alterações nas propriedades dos filmes irradiados com $N^+$ .....	92
5.3 - Alterações nas propriedades dos filmes irradiados com $Xe^{++}$ .....	94
5.4 - Modelo de Recombinação Molecular para a Emissão de H.....	96
5.5 - Comparação entre os Efeitos das Irradiações com $N^+$ e $Xe^{++}$ nos Três Filmes ....	101
<b>Capítulo 6 - Conclusões.....</b>	<b>104</b>
<b>Referências Bibliográficas .....</b>	<b>108</b>
<b>Anexo A - Microscopia Eletrônica de Transmissão.....</b>	<b>113</b>

## Introdução

Materiais baseados em carbono amorfo hidrogenado (a-C:H) apresentam diversas propriedades interessantes como alta dureza, baixo coeficiente de atrito além de serem quimicamente inertes e transparentes na região do infravermelho. Filmes de carbono amorfo têm recebido grande atenção nas últimas décadas, tanto na pesquisa básica [1] quanto na indústria, onde são usados como revestimento de proteção para discos rígidos de computador [2], componentes automotivos [3], lâminas de barbear [4], implantes cirúrgicos [5], entre outras aplicações. As propriedades dos filmes de a-C:H estão intrinsecamente associadas a sua estrutura atômica, e podem ser controladas em função das técnicas e parâmetros utilizados durante sua deposição [6]. Filmes de carbono amorfo usualmente são crescidos através das seguintes técnicas: *plasma enhanced chemical vapor deposition* (PECVD), *dc* e *rf sputtering*, *laser ablation* e *filtered cathodic vacuum arc* [7].

Segundo Robertson [7] a rede atômica do carbono amorfo pode ser descrita por sítios de carbono  $sp^2$  (anéis grafiticos planares) interligados por hibridização  $sp^3$ . As ligações  $sp^3$  justificam os elevados valores de dureza que esses materiais apresentam. De acordo com a técnica e com os parâmetros de deposição é possível controlar a razão do número de estados  $sp^2$  e  $sp^3$  e a concentração de hidrogênio, alterando de forma controlada as propriedades do filme depositado. Filmes de a-C:H podem ser depositados por *sputtering* ou PECVD com diferentes razões  $sp^2/sp^3$  [6]. Dependendo das condições de deposição eles podem ser *diamond-like* (filmes ricos em estados  $sp^3$ ) ou grafiticos (filmes ricos em estados  $sp^2$ ). Filmes de a-C:H contendo aproximadamente 50% at de H e com grandes frações de átomos de carbono com hibridização  $sp^3$  possuem uma estrutura polimérica.

Filmes de carbono amorfo tipicamente apresentam elevada tensão interna compressiva [8], o que limita a espessura máxima do filme, prejudica sua adesão sobre determinados substratos e torna o filme suscetível à falhas mecânicas por delaminação. Além disso, a estabilidade térmica dos filmes de a-C:H degrada para temperaturas superiores a 400 °C [9, 10].

Na tentativa de sintetizar novas fases rígidas e não tensionadas de carbono amorfo são encontrados trabalhos da literatura onde são incorporados determinados elementos na estrutura do filme, ou durante o seu crescimento ou através da técnica de implantação iônica. A incorporação de Si estabiliza as ligações carbono- $sp^3$  e melhora a estabilidade térmica dos filmes de a-C:H [11]. A incorporação de nitrogênio resulta numa redução na tensão interna

compressiva característica dos filmes de a-C:H sem que haja um decréscimo significativo na dureza do filme [12]. A incorporação de flúor em filmes de carbono amorfo (a-C:F:H) também tem recebido interesse [13]. Com relação às características elétricas, filmes de a-C:F:H são materiais de baixa constante dielétrica, encontrando aplicações como intercamadas na tecnologia de integração do silício e escala ultralarga (*ultralarge scale integration* - ULSI) [14].

O presente trabalho vem dando continuidade a uma linha de pesquisa do Laboratório de Implantação Iônica do IF-UFRGS na investigação dos efeitos da irradiação iônica em estruturas carbonáceas. Através da irradiação iônica é possível modificar as propriedades mecânicas, tribológicas, térmicas, elétricas e ópticas de sólidos. A irradiação iônica de materiais à base de carbono pode representar uma poderosa ferramenta na síntese de novas fases de carbono amorfo. Sua principal característica é o processo individual de deposição de energia, resultante da interação individual de cada íon com os núcleos atômicos do material alvo no decorrer de suas trajetórias. A somatória de eventos individuais pode resultar na formação de diferentes fases metaestáveis e até na formação de nanoestruturas.

O presente projeto tem como objetivo estudar os efeitos da irradiação iônica em filmes de a-C:H, a-C:N:H e a-C:F:H, buscando correlacionar as alterações microestruturais com as variações nas propriedades mecânicas e ópticas dos filmes irradiados. Os filmes foram caracterizados antes e após as irradiações através das seguintes técnicas: perfilometria, espectroscopia micro-Raman, espectroscopia UV-VIS-NIR, nanoindentação e as técnicas de análise por feixe de íons, análise por reação nuclear (NRA) e análise por retroespalhamento de Rutherford (RBS).

Este trabalho está dividido da seguinte forma: o Capítulo 1 traz uma descrição básica e fundamental sobre o elemento carbono, suas configurações eletrônicas, possíveis ligações químicas e estruturas formadas (grafite, diamante, fulereno, nanotubos e carbono amorfo). O Capítulo 2 trata dos conceitos básicos sobre a interação de íons com a matéria, bem como os possíveis efeitos e danos gerados durante o processo de irradiação. No Capítulo 3 são apresentados os procedimentos experimentais utilizados nas deposição, irradiação e análise dos três filmes estudados. O Capítulo 4 apresenta os principais resultados do trabalho. No Capítulo 5 os resultados são discutidos e comparados com modelos e/ou resultados da literatura. Finalmente, no Capítulo 6 são apresentadas as conclusões e algumas perspectivas de continuidade do trabalho.

# Capítulo 1 - As Diferentes Formas do Carbono

## 1.1 - O Elemento Carbono

O carbono é o elemento do grupo IV da tabela periódica classificado como um não-metal, o nome provém do latim e significa “carvão”. O carbono é a base dos compostos orgânicos. O elemento apresenta uma variedade de fases (cristalinas e amorfas), com diferentes propriedades. Essas vão desde o cristalino e transparente diamante, passando pelo opaco e condutor grafite até chegar nas estruturas amorfas, que incluem o carbono vítreo, a fibra de carbono, o carbono amorfo, o carvão, a fuligem, etc. O carbono amorfo possui uma estrutura desordenada e apresenta propriedades intermediárias entre aquelas encontradas nos cristais de grafite e diamante. Existem ainda as nanoestruturas sintéticas do carbono: os fulerenos e os nanotubos, que apresentam várias propriedades de interesse científico-tecnológico.

## 1.2 - Configurações Eletrônicas do Carbono

O polimorfismo do carbono tem origem nas três diferentes configurações eletrônicas que esse elemento pode adquirir, a  $sp^3$ , a  $sp^2$  e a  $sp^1$ , dando origem a ligações covalentes simples, duplas e triplas, respectivamente.

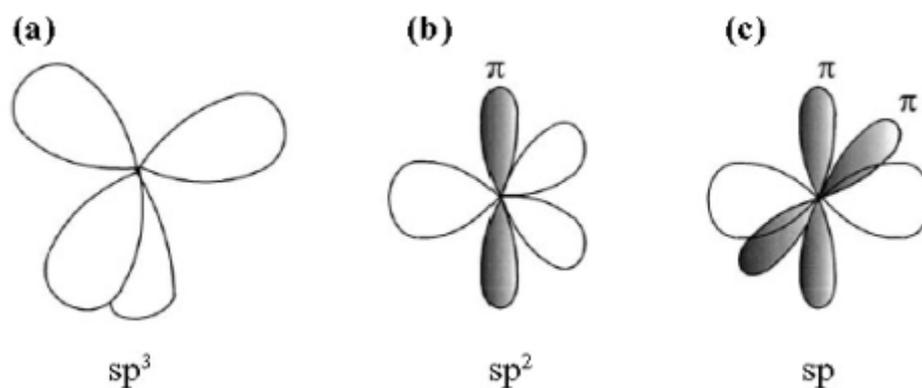
As ligações químicas entre átomos de carbono se estabelecem por duas interações distintas: pela interpenetração frontal de dois orbitais híbridos num mesmo eixo dando origem a ligações  $\sigma$  ou pelo alinhamento paralelo de orbitais p puros, originando ligações  $\pi$ . As ligações  $\sigma$  apresentam alto grau de localização e coordenação, enquanto que as ligações  $\pi$  não apresentam coordenação nem localização.

No estado fundamental o carbono tem a seguinte configuração eletrônica:  $1s^2, 2s^2, 2p_x^1, 2p_y^1$ . Às custas de energia um elétron do orbital  $2s$  é promovido para o orbital  $2p_z$ , formando um estado excitado. Nesse estado o átomo de carbono apresenta quatro orbitais (estados quânticos) muito próximos. A combinação linear (hibridização) entre esses orbitais origina as três configurações eletrônicas que o átomo de carbono pode apresentar, conforme a Figura 1.1.

Na configuração  $sp^3$  ocorre a hibridização entre o orbital  $2s$  e os três orbitais  $2p$ , formando quatro orbitais híbridos  $sp^3$ . Nessa configuração cada um dos quatro elétrons de valência do carbono ocupa um orbital  $sp^3$  híbrido [Figura 1.1 (a)]. Os orbitais  $sp^3$  são simétricos, fortemente coordenados e dirigidos do centro para os vértices de um tetraedro (número de coordenação 4), formando entre si um ângulo de  $109,5^\circ$ . Esses originam ligações do tipo  $\sigma-sp^3$  com átomos adjacentes.

Na configuração  $sp^2$  a hibridização ocorre entre o orbital  $2s$  e dois orbitais  $2p$ , um orbital  $p$  é mantido puro. Nessa configuração três dos quatro elétrons de valência estão em orbitais híbridos  $sp^2$  dirigidos do centro para o vértice de um triângulo equilátero plano (configuração triangular plana), com um ângulo de  $120^\circ$  entre si. Esses dão origem a ligações do tipo  $\sigma-sp^2$  (número de coordenação 3). O quarto elétron de valência ocupa um orbital  $p$  puro ortogonal a esse plano, originando ligações do tipo  $\pi$  com outro orbital  $p$  de átomos vizinhos [Figura 1.1 (b)].

Na configuração  $sp$  o orbital  $2s$  e dois orbitais  $2p$  sofrem hibridização enquanto que os outros dois orbitais  $p$  são mantidos puros. Nesse caso dois elétrons de valência estão em orbitais híbridos  $sp$  que originam ligações planares tipo  $\sigma-sp$  na direção  $z$  (número de coordenação 2). O outros dois elétrons de valência ocupam os orbitais  $p_x$  e  $p_y$ , esses dão origem a ligações tipo  $\pi$  nas direções  $x$  e  $y$  [Figura 1.1 (c)].



**Figura 1.1.** Representação das configurações eletrônicas que o átomo de carbono pode adquirir (a)  $sp^3$ , (b)  $sp^2$  e (c)  $sp$ . (adaptado de [7])

### 1.3 - As Formas do Carbono

O cristal de grafite, em condições normais de temperatura e pressão, é a forma mais estável do carbono (Figura 1.2). O grafite tem uma estrutura lamelar formada pela sobreposição de camadas hexagonais planas de átomos de carbono [Figura 1.3 (a)]. No plano cada átomo contribui com três elétrons de valência para se ligar a outros três átomos de carbono por ligações do tipo  $\sigma$ - $sp^2$  à distância de 0,142 nm. As ligações  $\sigma$  são responsáveis pelo elevado módulo elástico na direção paralela ao plano hexagonal. O quarto elétron de valência de cada átomo de carbono participa na formação de uma imensa nuvem  $\pi$  deslocalizada que se estende por toda a camada. Esses elétrons contribuem para a condutividade elétrica no cristal, que na direção dos planos é cerca de 100 vezes maior que na direção perpendicular [15]. Devido aos elétrons  $\pi$  o grafite é considerado um semimetal de banda proibida (*gap*) nula. No cristal os planos são unidos por interações fracas do tipo força de van de Waals, graças a isto, a dureza na direção perpendicular aos planos é muito baixa, o que permite o uso do grafite como lubrificante sólido.

O diamante é o material mais duro encontrado na natureza, (dureza igual a 100 Gpa). No diamante os átomos de carbono são unidos unicamente por ligações do tipo  $\sigma$ - $sp^3$ , com uma distância C-C (0,154 nm) maior que aquela encontrada nas ligações  $\sigma$ - $sp^2$  do grafite. O material apresenta uma estrutura cúbica de face centrada (CFC) com dois átomos na base [Figura 1.3(b)]. Graças às fortes ligações covalentes o sólido apresenta elevada dureza, alto

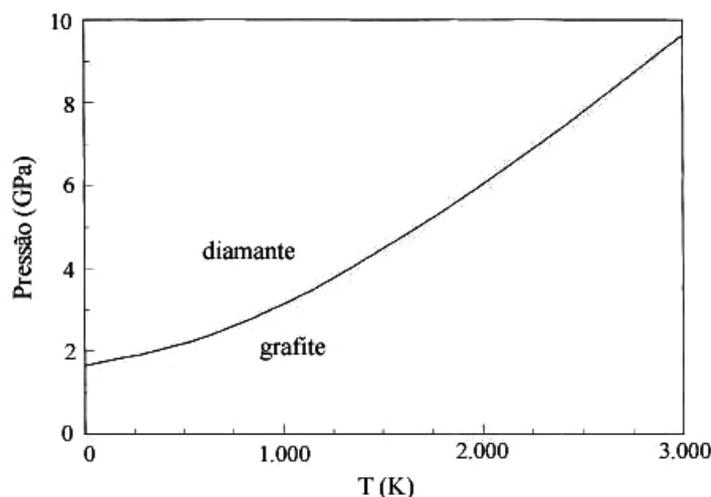


Figura 1.2. Diagrama de fases do carbono. (adaptado de [7])

ponto de fusão e devido à localização das ligações  $sp^3$  o diamante apresenta um *gap* de 5,5 eV, sendo, portanto um excelente isolante elétrico.

O cristal de diamante é um sólido metaestável formado em condições de elevada temperatura e pressão. Nas condições normais de temperatura e pressão a fase diamante se mantém devido a elevada barreira de ativação (3,545 eV/átomo) necessária para que ocorra a transformação diamante-grafite (Figura 1.4).

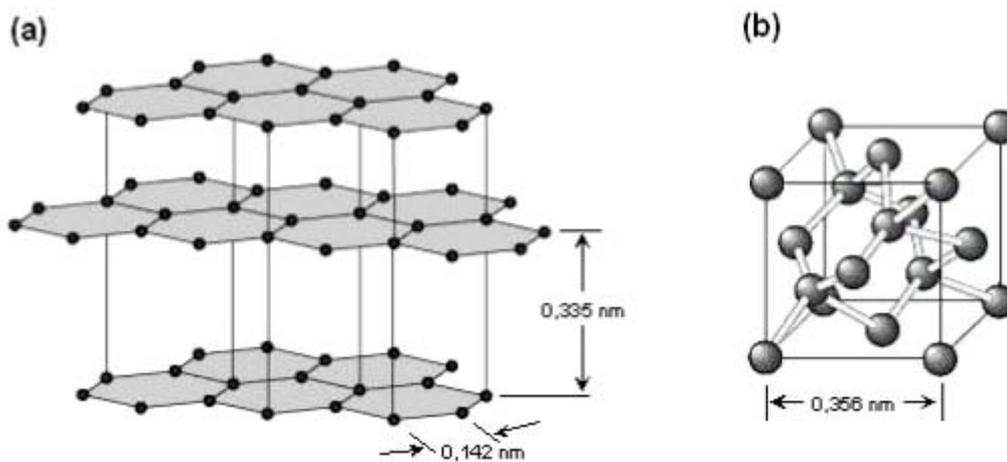


Figura 1.3. Representação da estrutura cristalina (a) do grafite e (b) do diamante.

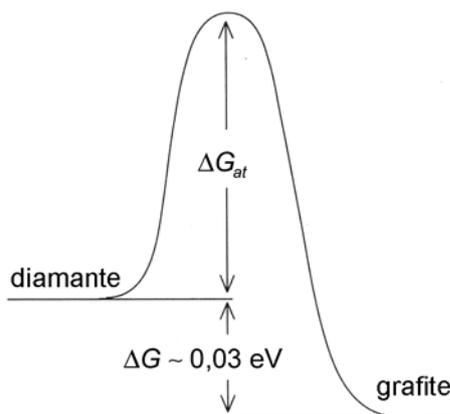


Figura 1.4. A fase diamante se mantém em condições normais de temperatura e pressão devido à elevada energia de ativação,  $\Delta G_{at} = 3,545$  eV necessária para que ocorra a transformação diamante-grafite,  $\Delta G$  é a diferença entre a energia de Gibbs do diamante e do grafite. (adaptado de [16])

Em 1985, Kroto e colaboradores [17] levantaram a hipótese da existência de uma forma molecular de carbono com estrutura semelhante à de uma bola de futebol. Neste mesmo ano verificou-se a formação dessas moléculas através da evaporação de grafite por laser pulsado em atmosfera de He. Essas moléculas foram chamadas de *buckminsterfullerene* em homenagem ao arquiteto R. Buckminster Fuller que desenhou várias cúpulas geodésicas com simetria icosaédrica. A macromolécula encontrada com maior abundância é o C<sub>60</sub>, conhecida como fulereno. Essa molécula tem um formato esférico, sendo constituída por 60 átomos de carbono no estado sp<sup>2</sup>, distribuídos em 12 pentágonos e 20 hexágonos, conforme a Figura 1.5 (a).

Com o método descrito acima era possível obter quantidades microscópicas de C<sub>60</sub>. Entretanto, em 1990 Krätschmer, Huffman e colaboradores [18] produziram quantidades macroscópicas dessas moléculas. Uma mistura de fuligem e macromoléculas de C<sub>60</sub> era obtida através da descarga entre eletrodos de grafite em atmosfera inerte. Dissolvendo a mistura em benzeno era possível separar as macromoléculas da fuligem. Após a evaporação do benzeno formavam-se pequenos cristais de C<sub>60</sub> (fulerita). Análises de Raman, infravermelho, raios-X e ressonância magnética nuclear nesses cristais comprovaram a estrutura icosaédrica, conforme Kroto havia proposto.

Em 1991, Iijima [19] descobriu uma nova estrutura de carbono, os nanotubos. Esses tubos são formados por camadas de átomos de C-sp<sup>2</sup> interligados num arranjo hexagonal, assim como no cristal de grafite. Existem duas formas de nanotubos, os coaxiais de paredes múltiplas, chamados de “*multi-walled carbon nanotube*” (MWNT) e os de parede única chamados de “*single-walled carbon nanotube*” (SWNT). Os nanotubos de paredes múltiplas podem conter até 50 tubos concêntricos, apresentando uma distância radial entre as paredes de 0,34 nm, que é o mesmo espaçamento interplanar do cristal de grafite. O diâmetro externo dos tubos pode variar de 4 a 30 nm e o comprimento pode atingir até alguns μm. A extremidade dos nanotubos pode ser aberta ou fechada. A geometria da extremidade fechada equivale à metade de uma molécula de fulereno, conforme a Figura 1.5 (b).

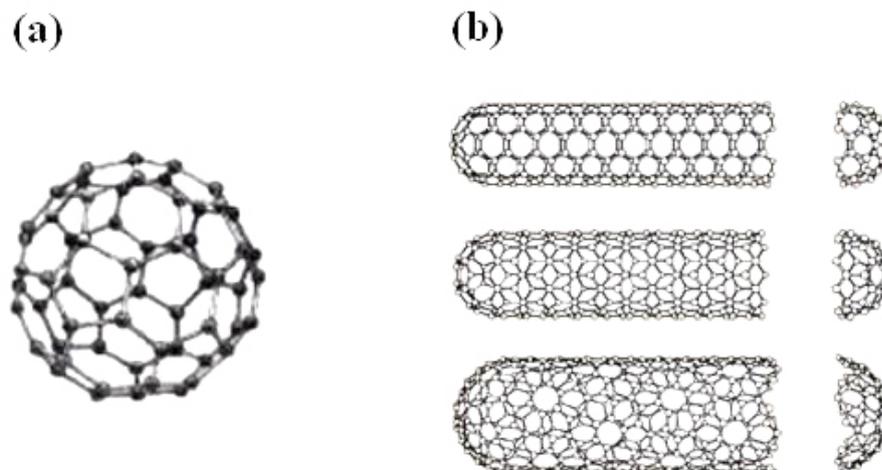


Figura 1.5. Representação da estrutura dos (a) Fulerenos e (b) nanotubos.

## 1.4 - O Carbono Amorfo

O carbono amorfo é um sólido metaestável, sem ordem estrutural de longo alcance. O material é composto por uma mistura de átomos de carbono nos estados de hibridização  $sp^1$ ,  $sp^2$  e  $sp^3$ . O estado  $sp^1$  raramente é encontrado devido a sua baixa estabilidade em temperatura ambiente.

O carbono amorfo (a-C) e o carbono amorfo hidrogenado (a-C:H) apresentam estruturas e propriedades variáveis. Essas dependem basicamente do conteúdo de hidrogênio e da concentração relativa de estados  $sp^2$  e  $sp^3$ . Esses três fatores definem a estrutura e conseqüentemente as propriedades do material [6].

A elevada dureza dos filmes de a-C e a-C:H usualmente é atribuída ao elevado percentual de ligações  $sp^3$  na estrutura do material. Filmes de carbono amorfo podem ser depositados por diferentes técnicas: *plasma enhanced chemical vapor deposition* (PEVCD), *dc* e *rf sputtering*, *laser ablation* e *filtered cathodic vacuum arc* [7]. A característica comum em todas essas técnicas é o bombardeamento de íons sobre a superfície do filme em crescimento. Esse bombardeamento iônico promove a formação de uma fase densa de átomos de C unidos por ligações  $sp^3$ . O processo de crescimento dos filmes de carbono amorfo será discutido adiante. A escolha apropriada dos parâmetros empregados na deposição permite alterar a concentração relativa de estados  $sp^2$  e  $sp^3$  e a concentração de hidrogênio no filme, possibilitando assim um controle sobre suas propriedades.

A Figura 1.6 ilustra um diagrama de fases ternário apresentado pela primeira vez por Jacob e Moller [20] para filmes de carbono amorfo. O diagrama mostra as diferentes estruturas que esses filmes podem apresentar em função da concentração de H e de estados  $sp^2$  e  $sp^3$  na sua estrutura. Filmes contendo elevada concentração de estados  $sp^2$  apresentam uma estrutura grafítica (C-grafítico). Filmes com elevada concentração de hidrogênio têm estrutura tipo-polimérica (*polimer-like*). Filmes com concentração de 80 a 88 % de estados  $sp^3$  são chamados carbono amorfo tetraédrico (ta-C, *tetrahedral amorphous carbon*), quando hidrogenados são chamados de carbono amorfo tetraédrico hidrogenado (ta-C:H). O a-C:H, material de interesse nesse trabalho, encontra-se um pouco abaixo do centro do diagrama e caracteriza-se por uma mistura das fases  $sp^2$  e  $sp^3$  e a presença de H.

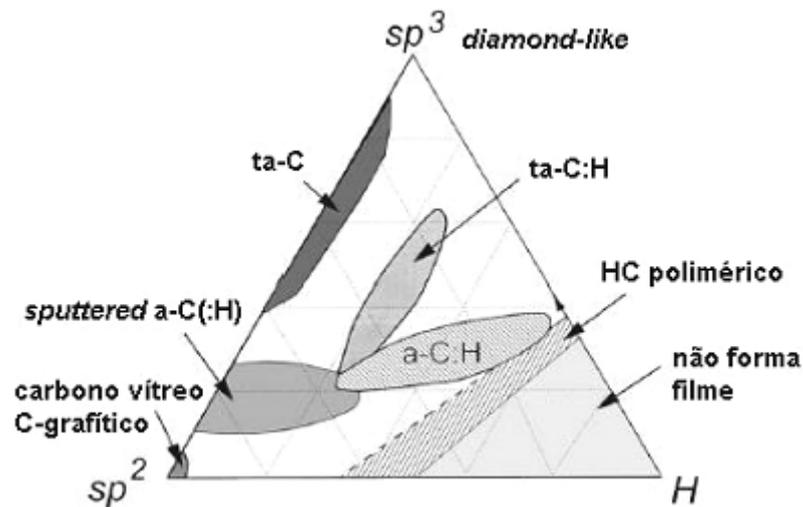


Figura 1.6. Diagrama de fases para o carbono amorfo. (adaptado de [7])

## 1.5 - Otimização das Propriedades do a-C:H

São várias as propriedades que o carbono amorfo pode apresentar: elevada dureza, baixo coeficiente de atrito além da inatividade química e transparência na região do infravermelho. Devido à gama de propriedades apresentadas pelo carbono amorfo, esse material tem recebido grande atenção nas últimas décadas, tanto na pesquisa básica [1] quanto na indústria, onde encontra diversas aplicações tecnológicas [2-5]

Embora os filmes de a-C:H apresentem uma vasta gama de propriedades interessantes, sobre determinadas condições sua aplicabilidade fica limitada. Tipicamente esses filmes apresentam elevada tensão interna compressiva [8], o que limita a espessura máxima do filme, prejudica sua adesão sobre determinados substratos e torna o filme suscetível à falhas mecânicas por delaminação. Além disso, a utilização de materiais baseados em carbono amorfo na construção de dispositivos integrados fica impossibilitada devido ao fato de que durante o processo de construção desses dispositivos são exigidas temperaturas superiores a 400 °C [9, 10], regime onde o carbono amorfo sofre deterioração.

Na literatura são encontrados diversos estudos onde as propriedades, ópticas, elétricas, mecânicas, tribológicas e a estabilidade térmica de materiais baseados no carbono amorfo são melhoradas pela inserção de elementos, como silício, nitrogênio e flúor, [11-13]. A incorporação desses dopantes pode ser efetuada durante o processo de crescimento do filme ou através da técnica de implantação iônica. Alguns exemplos da otimização das propriedades de filmes de a-C:H devido à inserção de impurezas durante o crescimento do filme são sumarizadas a seguir.

A incorporação de Si em filmes de a-C:H estabiliza as ligações carbono-sp<sup>3</sup> e melhora a estabilidade térmica do filme [11]. Nas últimas décadas tem havido um grande interesse no estudo da incorporação de N em filmes de carbono amorfo (a-C:N:H) [21, 22, 23, 24]. Uma das motivações tem sido a busca da síntese do sólido  $\beta$ -C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, uma nova fase proposta por Liu e Cohem [25] com propriedades mecânicas teoricamente semelhantes àquelas encontradas no cristal de diamante. Contudo, até o momento não foi encontrada nenhuma evidência experimental da formação do  $\beta$ -C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [24]. A principal vantagem da incorporação de nitrogênio nos filmes de a-C:H é a otimização das suas propriedades mecânicas. A inserção de N diminui a fração de átomos de carbono no estado de hibridização sp<sup>3</sup> [26] levando a uma diminuição na interconectividade da estrutura. Como consequência, ocorre uma redução da tensão interna compressiva característica dos filmes de a-C:H sem que haja um decréscimo significativo na sua dureza [12]. Com a diminuição na tensão interna a adesão filme-substrato é melhorada, permitindo a aplicação desse material como filme anti-refletivo em sensores de infravermelho baseados em Ge [27] e principalmente como revestimentos protetores em discos rígidos de computador [28].

A incorporação de flúor em filmes de carbono amorfo (a-C:F:H) tem recebido interesse em virtude das propriedades lubrificantes apresentadas pelo politetrafluoretileno (Teflon<sup>®</sup>). Discos rígidos de computador recebem uma camada de lubrificante sobre sua superfície [29].

Filmes de a-C:F:H autolubrificantes são vistos como candidatos a substituírem o uso dessa camada. No entanto, até o momento os filmes de a-C:N:H ainda apresentam mais vantagens em relação aos de a-C:F:H, quanto ao uso como recobrimento de discos rígidos. Com relação às características elétricas, filmes de a-C:F:H apresentam baixa constante dielétrica (“*low K*”), razão pela qual esse material tem sido candidato para aplicações como isolante de interconexões metálicas na microeletrônica [14]. Resultados da literatura mostram que a constante dielétrica desses filmes decresce com o acréscimo na razão F/H presente na atmosfera precursora em filmes depositados pela técnica de PECVD [30], contudo ainda existe uma limitação quanto ao uso dos filmes de a-C:F:H para esse fim, visto que no processo de fabricação dos sistemas integrados são exigidas temperaturas que excedem o limite de estabilidade térmica do a-C:F:H. Filmes de a-C:F:H também são candidatos a serem usados como *coatings* anti-refletivos resistentes à abrasão e à corrosão para sistemas ópticos que operam no infravermelho [31], visto que a incorporação de flúor substitui o hidrogênio na estrutura do filme, resultando na supressão da banda de absorção do CH<sub>n</sub> na região de 3 a 3,5 μm, o que amplia a janela de transparência acima de 9 μm, região onde aparece a banda de absorção do CF<sub>x</sub>.

## 1.6 - Mecanismos de Crescimento dos Filmes de Carbono Amorfo

Como dissemos anteriormente, a elevada dureza apresentada pelos filmes de a-C está associada à presença de elevadas concentrações de ligações sp<sup>3</sup>. Em condições normais de temperatura e pressão, a fase termodinamicamente mais estável para uma estrutura de carbono é aquela na qual seus átomos estão unidos por ligações sp<sup>2</sup>. Filmes de a-C e a-C:H são geralmente depositados a temperaturas inferiores a 50 °C e a baixas pressões, tipicamente: 1-10 Pa. A presença de ligações sp<sup>3</sup> nesses filmes é explicada pelo modelo de subimplantação iônica (implantação rasa a baixa energia) proposto por C. A. Davis [32] e J. Robertson [33]. De acordo com o modelo, a formação da fase sp<sup>3</sup> ocorre devido à implantação de íons energéticos de C<sup>+</sup> em camadas abaixo da superfície do filme durante seu crescimento. O modelo de subimplantação iônica foi desenvolvido inicialmente para explicar a formação da fase sp<sup>3</sup> em filmes de ta-C não-hidrogenado [34]. Trabalhos posteriores comprovaram que o mesmo pode ser aplicado para explicar a formação da fase sp<sup>3</sup> em filmes de ta-C:H [35] e também em filmes de a-C:H [36].

O crescimento de filmes de carbono amorfo hidrogenado através das técnicas que promovem o bombardeamento iônico da superfície do filme em crescimento (*plasma enhanced chemical vapor deposition, dc e rf sputtering, laser ablation e filtered cathodic vacuum arc*) depende da contribuição simultânea de dois mecanismos: (i) o de crescimento a partir da superfície e (ii) o de crescimento abaixo da superfície, ou subsuperficial. O primeiro consiste num processo químico onde espécimes do plasma (radicais neutros ou iônicos criados por dissociação ou ionização) aderem sobre a superfície do filme em crescimento. O segundo consiste num processo físico de implantação de íons energéticos em subcamadas do filme em crescimento, criando regiões de alta densidade atômica localizadas, induzindo a formação de ligações do tipo  $\sigma$ -sp<sup>3</sup>. Vejamos cada um desses mecanismos separadamente:

### *i - crescimento a partir da superfície*

Filmes de a-C:H podem ser depositados a partir de hidrocarbonetos (metano, acetileno ou benzeno). As reações que ocorrem no plasma (dissociação e ionização) geram radicais neutros, radicais iônicos, íons e átomos neutros. A superfície do filme em crescimento é formada essencialmente por terminações C–H quimicamente passivas (Figura 1.7). Radicais neutros não podem aderir diretamente sobre a superfície do filme. Essas espécies são reativas somente na presença de ligações pendentes na superfície. Dependendo da sua energia, átomos, íons ou até mesmo radicais neutros podem remover um átomo de H das ligações C–H na superfície do filme, esse processo origina uma ligação pendente (*dangling bond*). O hidrogênio atômico tem uma alta eficiência no deslocamento de H de ligações C–H (30 vezes mais rápido que o CH<sub>3</sub>) [37]. Uma vez criada, a ligação pendente pode ser saturada por radicais neutros como o CH<sub>3</sub>. O mecanismo de criação e passivação de ligações pendentes contribui para o crescimento do filme a partir da superfície, conforme ilustra a Figura 1.7.

Espécies iônicas (CH<sub>3</sub><sup>+</sup> ou o C<sub>2</sub>H<sub>2</sub><sup>+</sup>) com baixa energia aderem diretamente sobre ligações C–C com um coeficiente de adesão de aproximadamente 1. No entanto, espécies iônicas que colidem contra a superfície do filme com energia suficientemente alta são fragmentadas em íons atômicos. Através da lei da conservação da energia é fácil demonstrar que, após a fragmentação a energia é quase que totalmente dividida entre os íons de C<sup>+</sup>, pois o hidrogênio tem massa muito menor que o carbono. Dependendo da sua energia, esses íons de C<sup>+</sup> podem atravessar a superfície do filme, contribuindo para o crescimento subsuperficial, que será descrito a seguir.

## ii - crescimento por subimplantação iônica

Átomos e íons de H podem atravessar a superfície do filme em crescimento (Figura 1.7). Esses contribuem para a formação de *dangling bonds* e moléculas de H<sub>2</sub> a partir da remoção de H de ligações C–H em camadas abaixo da superfície. Entretanto, algumas dessas *dangling bonds* são saturadas pela chegada de H atômicos.

Dependendo da energia, íons de C<sup>+</sup> (presentes no plasma ou gerados pela quebra de espécies iônicas energéticas que colidem contra a superfície do filme) têm probabilidade de atravessar a superfície do filme em crescimento. O alcance desses íons é de alguns nanômetros abaixo da superfície. A subimplantação pode ocorrer de duas formas: com a penetração direta do íon incidente [Figura 1.8 (a)] ou pela penetração indireta [Figura 1.8 (b)], conhecida como “*Knock-on*”, onde o íon incidente desloca um átomo próximo à superfície. Os íons implantados ocupam posições intersticiais e metaestáveis na estrutura, isto resulta num aumento localizado na densidade atômica. Segundo Robertson [33], essa característica é fundamental para que ocorra a formação preferencial de ligações sp<sup>3</sup>. Também é bastante razoável que íons que atravessam a superfície com energia muito alta consigam escapar da fase metaestável através da

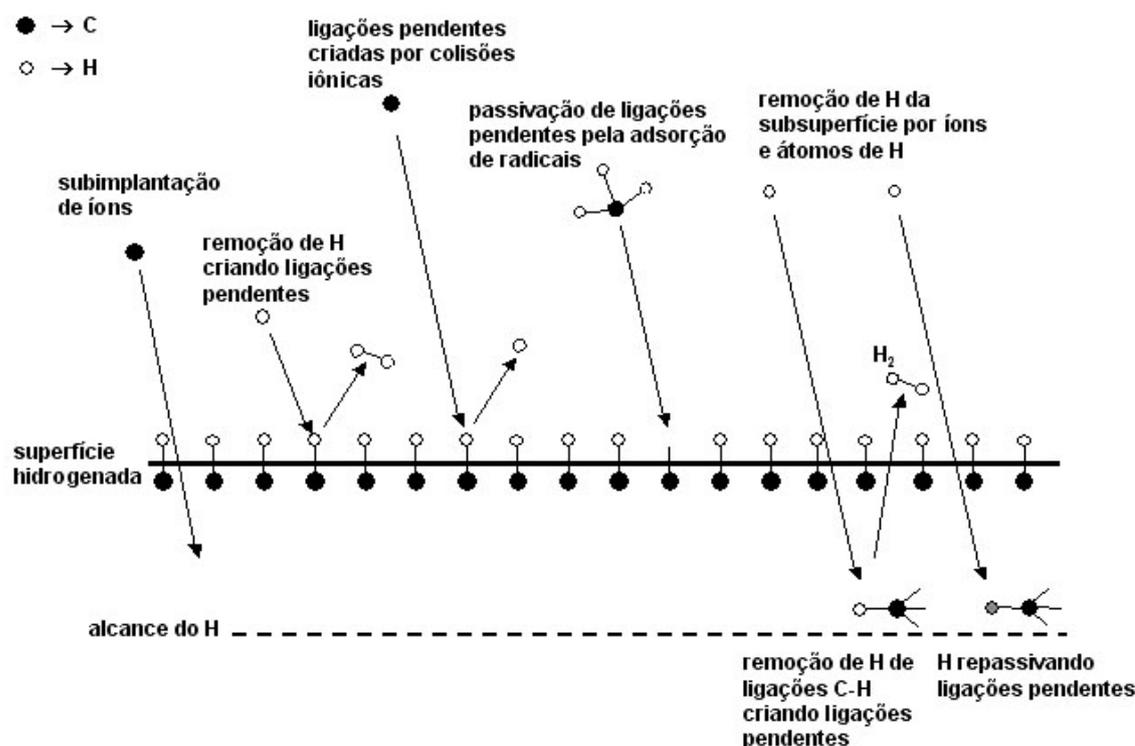


Figura 1.7. Representação dos diferentes processos que ocorrem durante o crescimento dos filmes de a-C:H. (Adaptado de [7])

relaxação da energia excedente (o íon troca calor com a estrutura) [Figura 1.8 (c)]. Neste caso são originadas ligações do tipo  $sp^2$ .

De acordo com [7], existe uma energia mínima que o íon de carbono deve ter para que ele seja capaz de atravessar a barreira de energia superficial do filme. Define-se esse valor energético como o limiar de energia de penetração do íon  $E_p$ . Após atravessar a superfície o íon deve ter uma reserva de energia para que possa deslocar um átomo ligado, criando um par vacância-intersticial, a essa energia dá-se o nome de limiar de deslocamento  $E_d$ . A superfície de um sólido atua como uma barreira de potencial atrativo de altura  $E_B$  (energia de ligação superficial). Assim, qualquer íon que atravesse a superfície tem sua energia aumentada por um fator  $E_B$ . Portanto, o limiar de penetração para íons livres deve respeitar a seguinte relação [7]:

$$E_p \approx E_d - E_B. \quad (1.1)$$

Íons de C que incidem sobre a superfície do filme em crescimento com energia  $E < E_p$  aderem sobre a superfície do filme e permanecem no estado de menor energia, o estado  $sp^2$ . Esse processo contribui para o crescimento superficial criando uma fase de baixa densidade.

Íons com energia de incidência  $E \approx E_p$  têm uma probabilidade de atravessar a superfície entrando numa posição intersticial. O processo resulta num aumento localizado da densidade atômica. Nessas condições as hibridizações atômicas se ajustam facilmente às mudanças na densidade local, tornando-se predominantemente  $sp^2$  para baixas densidades e predominantemente  $sp^3$  para altas densidades [7, 33]. Portanto, a subimplantação de íons em camadas abaixo da superfície origina regiões de alta densidade localizada, que favorecem a formação da fase  $sp^3$ .

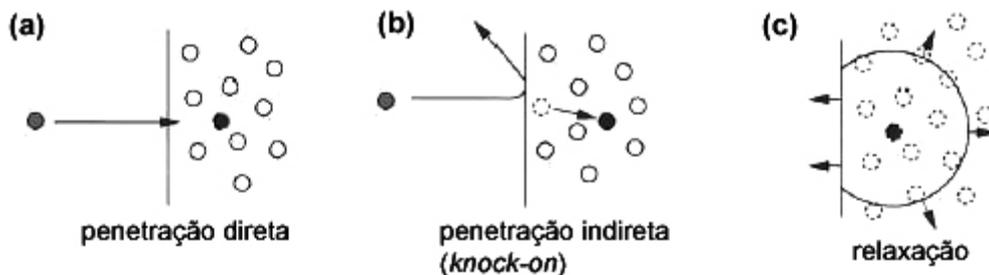


Figura 1.8. Representação dos processos de subimplantação de íons de  $C^+$  oriundos do plasma durante o crescimento de filmes de a-C: (a) Penetração direta, (b) *Knock-on* e (c) relaxação. (adaptado de [33])

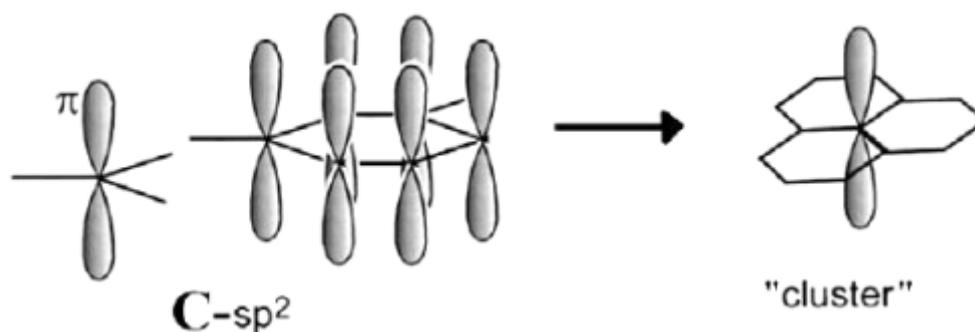
Íons que atravessam a superfície com energia maior que  $E_p$  têm um maior alcance de penetração. Nesse caso ocorrem processos de *spike* térmico, o íon implantado é termalizado trocando calor localmente com a estrutura [Figura 1.8 (c)]. No processo o aumento localizado na densidade atômica sofre uma relaxação, como consequência os átomos de C vizinhos ao íon implantado se mantêm na configuração mais estável, a  $sp^2$ . O processo de relaxação não contribui para o aumento localizado na densidade nem na promoção de ligações  $sp^3$ .

Observe que um mecanismo auxilia o outro, o crescimento superficial (devido à adesão de radicais neutros ou de espécies iônicas de baixa energia) cria uma fase de baixa densidade. Isto facilita a entrada de íons energéticos que são responsáveis por um aumento localizado na densidade atômica e conseqüentemente originam ligações  $sp^3$  em camadas subsuperficiais. Lifshitz [6] calculou o alcance de íons de C energéticos em alvos de grafite ( $2,26 \text{ g/cm}^3$ ,  $E_d = 25 \text{ eV}$ ) através de simulações com o programa TRIM. Os resultados mostram que íons de  $C^+$  com  $E_p = 100 \text{ eV}$ , valor de energia onde a formação de C- $sp^3$  é máxima, o alcance do íon é de aproximadamente 2 nm [7].

## 1.7 - Modelo de *Clusters*

Em 1986, Robertson [7] levando em conta uma aproximação de Huckel propôs um modelo para justificar as propriedades ópticas, a condutividade elétrica e os resultados de espalhamento Raman apresentados pelo carbono amorfo. De acordo com o modelo, a estrutura atômica do carbono amorfo pode ser descrita como uma mistura de átomos de carbonos nos estados de hibridização  $sp^2$  e  $sp^3$ , formando duas fases distintas, onde os sítios  $sp^2$  tendem a se agregar formando pequenos *clusters* grafíticos planares interconectados numa fase matriz tridimensional por ligações  $sp^3$ . De acordo com o modelo, a formação dos *clusters* grafíticos minimiza a energia do sistema tornando a estrutura estável.

De acordo com o modelo, os *clusters* grafíticos planares se originam da seguinte forma: Os orbitais  $\pi$  de cada par de átomos de carbono  $sp^2$  tendem a se alinhar paralelamente maximizando sua interação. Devido ao caráter geométrico das ligações  $\sigma-sp^2$  a configuração mais favorável para os átomos de C- $sp^2$  é a forma de anéis aromáticos hexagonais, conforme a Figura 1.9. Um ganho maior de energia ocorre quando os anéis hexagonais segregam formando *clusters* grafíticos planares.



**Figura 1.9.** Formação de anéis aromáticos hexagonais devido ao pareamento de elétrons  $\pi$  de átomos de C no estado  $sp^2$ . A energia do sistema é minimizada quando esses anéis se juntam formando *clusters* gráficos planares. (adaptado de [38])

Portanto, na estrutura do carbono amorfo os elétrons  $\pi$  dos sítios  $sp^2$ , assim como no cristal de grafite, não contribuem para a rigidez da estrutura. No entanto, esses elétrons  $\pi$  introduzem estados próximos ao nível de Fermi. Conseqüentemente, o arranjo dos sítios  $sp^2$  controla as propriedades elétricas e o *gap* óptico da estrutura. As ligações  $\sigma-sp^3$  são responsáveis pelas propriedades mecânicas do material (dureza, tensão interna, etc).

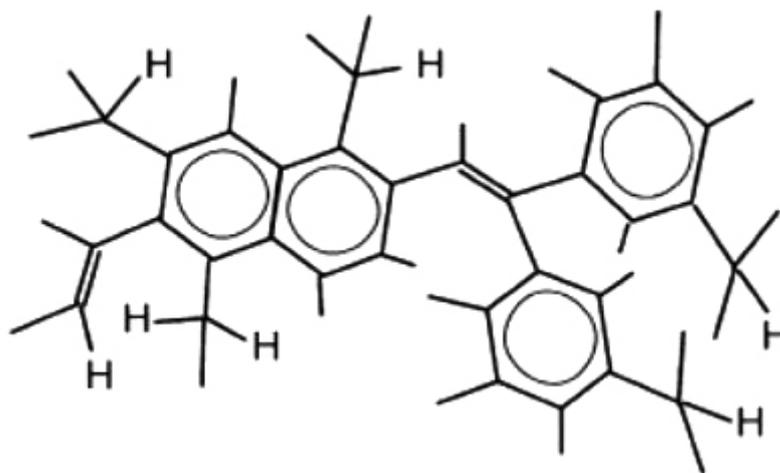
Ao contrário do que prevê o modelo de clusters, diversos trabalhos mostram que é possível crescer filmes de carbono amorfo com alta concentração de ligações  $sp^2$  e elevados valores de dureza [39]. Estudos envolvendo difração de nêutrons e simulações de dinâmica molecular revelam que a estrutura mais provável para os sítios  $sp^2$  é aquela na forma de grupos contendo cadeias alifáticas insaturadas<sup>1</sup> ao invés de grupos aromáticos [40]. Esses fatos sugerem que o tamanho dos *clusters* gráficos planares no modelo proposto por Robertson foram superestimados.

Em geral, os processos energéticos envolvidos durante a deposição dos filmes de carbono amorfo induzem uma desordem considerável na sua estrutura, limitando o tamanho da ordem gráfica dos *clusters* de  $C-sp^2$ . Assim, algumas das expressões do modelo original que correlacionam as propriedades ópticas diretamente com o tamanho dos *clusters* só são válidas em determinadas condições onde o grau de ordenamento é bastante alto, assim como ocorre no caso de carbonos amorfos tratados termicamente. Tendo em vista esses fatores, recentemente Robertson propôs uma modificação no seu modelo, limitando o tamanho dos *clusters* a sítios

<sup>1</sup> Cadeias alifáticas insaturadas são cadeias abertas contendo uma ou mais ligações duplas (=).

compostos de simples anéis hexagonais e cadeias C=C  $sp^2$  ao invés de extensas ilhas de anéis hexagonais, como sugerido inicialmente [41].

Na estrutura do a-C:H, os sítios C- $sp^3$  formam estruturas C-C (arranjos tetraédricos) e preferencialmente encontram-se envolvidas em ligações terminais do tipo  $-CH_n$  ( $n = 1-3$ ). Os sítios C- $sp^2$  se encontram em cadeias alifáticas insaturadas e/ou anéis aromáticos. Filmes de a-C e a-C:H com elevada dureza e alta concentração de ligações  $sp^2$  apresentam uma estrutura C=C  $sp^2$  interconectada (*crosslinked*) que promovem uma rede rígida. As ligações  $sp^3$  também contribuem para a dureza, exceto quando formam ligações terminais com o H. No entanto, o papel principal das ligações  $sp^3$  é causar distorções nos ângulos das ligações C=C  $sp^2$ , originando elevados valores de tensão compressiva, uma característica típica desses filmes [8]. A Figura 1.10 mostra alguns dos possíveis arranjos atômicos na estrutura do a-C:H.



**Figura 1.10.** Ilustração dos possíveis arranjos atômicos na estrutura do a-C:H. São mostrados anéis grafíticos, cadeias alifáticas insaturadas e ligações terminais  $-CH_n$ . (adaptado de [7])

## **Capítulo 2 - Modificação de Materiais por Feixe de Íons**

### **2.1 - Introdução**

Neste capítulo é descrito o processo de interação de íons com a matéria. Numa primeira parte são apresentadas as principais diferenças entre as técnicas de implantação e irradiação iônica. Na interação de íons com a matéria são definidos os poderes de freamento nuclear e eletrônico e é elucidado como esses fatores afetam a trajetória e o alcance dos íons num alvo. Por fim são discutidos os principais efeitos do processo de irradiação iônica em materiais.

### **2.2 - Interação de Íons com a Matéria**

A implantação e a irradiação iônica são duas importantes técnicas utilizadas na modificação de materiais na região próxima à superfície. Ambas as técnicas fazem o uso de aceleradores de íons para direcionar feixes iônicos monoenergéticos sobre a superfície de um material. As técnicas encontram diversas aplicações, destacando-se a dopagem de semicondutores na indústria da microeletrônica e pesquisas voltadas para o desenvolvimento de novos materiais.

No processo de implantação iônica, átomos de diferentes elementos químicos podem ser inseridos na estrutura de um material. Esse processo implica em alterações físicas associadas à transferência de energia durante a passagem do íon (amorfização, criação de defeitos, etc), além de alterações químicas devido às novas espécies atômicas inseridas. Diferentemente, na técnica de irradiação iônica os íons atravessam completamente o alvo, normalmente a técnica é usada para modificar as propriedades de filmes finos ou regiões próximas à superfície. No processo, as alterações são causadas pela transferência de energia durante a passagem do íon através do material. Seja na implantação ou na irradiação iônica, os efeitos induzidos no material dependem dos parâmetros do íon incidente e do alvo, ou seja, da interação íon com a matéria.

Quando um íon acelerado penetra num alvo ele interage com os átomos da estrutura, transferindo energia por uma série de processos. Como resultado, ocorre um decréscimo na sua energia cinética à medida que ele segue uma trajetória no interior do alvo. A perda de energia ( $\Delta E$ ) sofrida pelo íon ao percorrer uma espessura ( $\Delta x$ ) no interior do alvo, depende dos parâmetros do alvo (composição e densidade) e do íon (massa, carga e velocidade). A taxa de energia que o íon perde por unidade de comprimento, na energia  $E$  do feixe incidente é definida como poder de freamento ( $S$ ).

$$S = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\Delta E}{\Delta x} \equiv \left. \frac{dE}{dx} \right|_E, \quad (2.1)$$

Dois mecanismos são responsáveis pela perda de energia durante a interação íon-alvo:

- (i) freamento nuclear: resulta das interações elásticas durante colisões binárias entre os íons e os núcleos dos átomos do material alvo. O processo é bem descrito pelas leis da conservação da energia e do momento linear.
- (ii) freamento eletrônico: resulta das interações inelásticas dos íons com os elétrons do alvo promovendo principalmente ionização e excitação eletrônica.

Embora os processos de freamento nuclear e eletrônico não sejam independentes, é possível tratar o poder de freamento  $S$  separadamente:

$$S = \left. \frac{dE}{dx} \right|_n + \left. \frac{dE}{dx} \right|_e,$$

$$S = S_n + S_e, \quad (2.2)$$

onde os sub-índices  $n$  e  $e$  representam, respectivamente a parcela nuclear ( $S_n$ ) e eletrônica ( $S_e$ ) no poder de freamento total  $S$ .

Os processos de perda de energia estão relacionados basicamente com a energia cinética do íon, mais precisamente com a sua velocidade. A Figura 2.1 mostra a variação das

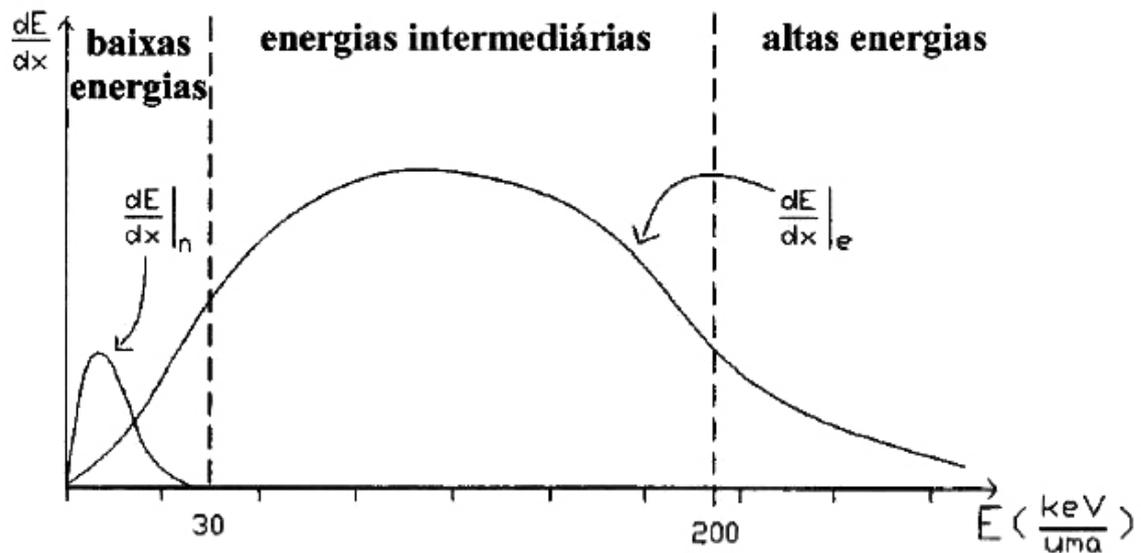


Figura 2.1. Representação esquemática das curvas de poder de freamento nuclear e eletrônico como função da energia do íon normalizada pela sua massa.

componentes nuclear e eletrônica do poder de freamento em função da energia do íon, normalizada pela sua massa atômica. Para baixas energias, ( $E < 25 \text{ keV/u.m.a.}$ ) correspondente a velocidades menores que a velocidade de Bohr,  $v_B = 0,219 \text{ cm/ns}$ , a probabilidade de haver colisões entre os íons incidentes e o núcleo dos átomos do alvo é alta. Portanto, nesse regime domina o processo de freamento nuclear. Para a região de altas energias ( $E > 200 \text{ keV/u.m.a.}$ ), correspondente a velocidades muito maiores que a velocidade de Bohr, predomina o processo de freamento eletrônico.

O valor de  $dE/dx$  representa uma média sobre todos os possíveis processos de dissipação de energia do íon enquanto ele segue uma trajetória através de um dado material. O valor do poder de freamento depende da densidade do alvo, quanto mais denso o alvo maior será a perda de energia por unidade de comprimento. Uma grandeza mais geral é a seção de choque de freamento ( $s$ ), dada por:

$$s = \frac{1}{N} \left( \frac{dE}{dx} \right), \quad (2.3)$$

onde  $N \text{ (at./cm}^3\text{)}$  é a densidade atômica do material,  $s$  tem unidade de  $(\text{eV.cm}^2)$ . Assim como no caso do poder de freamento, a seção de choque de freamento pode ser escrita como a soma

das componentes nuclear e eletrônica:

$$s_t = s_n + s_e. \quad (2.4)$$

### 2.3 - Seção de Choque de Freamento em Materiais Compostos

A perda de energia de um íon durante a sua trajetória no interior de determinado alvo pode ser vista como uma seqüência aleatória de colisões independentes entre o projétil e os átomos da matriz. Para uma matriz composta de mais de uma espécie atômica a seção de choque de freamento é dada ponderando-se o poder de freamento pelo número de átomos constituintes. O método foi proposto por Bragg e Kleeman [42], também conhecido como regra de Bragg. Por exemplo, para uma matriz de composição  $A_m B_n$ , onde  $m$  e  $n$  são os coeficientes estequiométricos dos elementos  $A$  e  $B$  respectivamente, a seção de choque de freamento total  $[s_t (A_m B_n)]$  é dada por:

$$s_t (A_m B_n) = m s_t (A) + n s_t (B), \quad (2.5)$$

e o poder de freamento total é dado por:

$$S_t (A_m B_n) = N_{(A_m B_n)} s_t (A_m B_n), \quad (2.6)$$

onde  $N_{(A_m B_n)}$  é a densidade atômica do composto.

Ziegler e Manoyan [43] propuseram correções na regra de Bragg para levar em conta a estrutura molecular do composto. O método é conhecido como CAB (“*Cores and Bonds*”) e se aplica no cálculo da seção de choque de freamento eletrônico. Contudo, mesmo considerando somente a estequiometria do composto, a regra de Bragg é capaz de fornecer uma boa aproximação para a seção de choque de freamento.

## 2.4 - Alcance dos Íons na Matéria

Como dissemos anteriormente, quando um feixe de íons penetra na estrutura de um material, sua energia cinética decresce, devido aos processos de perda de energia. Existe um limiar de energia abaixo do qual o íon acaba ficando implantado na estrutura do material. O alcance do íon (profundidade de implantação) depende dos processos de perda de energia, que são definidos pela combinação entre os parâmetros do feixe (massa, carga e energia do íon) e do alvo (composição e densidade). Cada íon do feixe sofre uma sucessão de colisões probabilísticas com diferentes parâmetros de impacto. Assim, para um feixe de íons monoenergético haverá uma distribuição de átomos implantados em função da profundidade em relação à superfície do alvo [Figura 2.2 (a)].

Para  $N$  íons, o alcance projetado  $R_p$  corresponde à média aritmética do alcance  $X$  de cada íon implantado.

$$R_p = \langle X_i \rangle = \sum_{i=1}^N \left( \frac{X_i}{N} \right), \quad (2.7)$$

O desvio padrão, (“*stragglings*”)  $\Delta R_p$ , da distribuição dos átomos implantados é dado por:

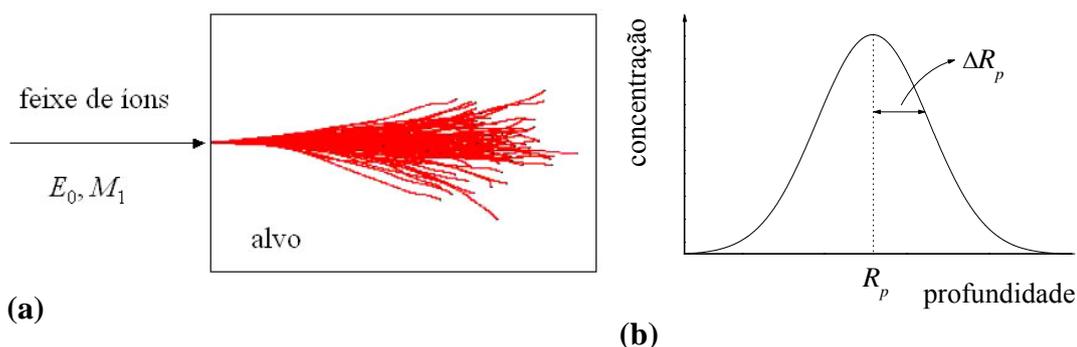
$$\Delta R_p = \sigma = \sqrt{\sum_{i=1}^N \left( \frac{(X_i - R_p)^2}{N} \right)}, \quad (2.8)$$

A distribuição dos íons implantados é caracterizada ainda pela assimetria (“*skewness*”) e pelo achatamento (“*kurtosis*”) da distribuição, definidos respectivamente como:

$$\gamma = \frac{\sum_{i=1}^N (X_i - R_p)^3}{N(\Delta R_p)^3}, \quad (2.9)$$

e

$$\beta = \frac{\sum_{i=1}^N (X_i - R_p)^4}{N(\Delta R_p)^4}. \quad (2.10)$$



**Figura 2.2.** Esquema ilustrativo (a) distribuição de íons num alvo e (b) perfil gaussiano dos íons implantados.  $E_0$  e  $M_1$  são a energia e a massa do íon, respectivamente;  $R_p$  é o alcance projetado e  $\Delta R_p$  o desvio padrão no alcance projetado.

Como pode ser observado na ilustração mostrada na Figura 2.2 (a), a trajetória seguida pelos íons não é retilínea. A dispersão angular na trajetória resulta das colisões elásticas dos íons com os átomos do alvo. De acordo com a teoria clássica de Linhard, Scharff e Schiot (LSS) [44], a distribuição dos íons implantados possui, em geral uma forma gaussiana, conforme a Figura 2.2 (b).

## 2.5 - Simulação

Os processos de interação de íons com a matéria podem ser previstos teoricamente através da resolução de equações de transporte correspondente ou a partir de simulações. Em geral as simulações são feitas com o programa TRIM (*Transport of Ions in Matter*). Elaborado por J. P. Biersack e Haggmark [45] o programa faz uso do método de Monte-Carlo. Ambos os métodos consideram o alvo como um sólido amorfo. Entretanto, as dificuldades nos cálculos analíticos envolvendo as condições de contorno para a análise de amostras compostas por multicamadas e diferentes constituintes tornam os métodos de simulação muito mais práticos que a solução de equações de transporte.

O programa TRIM acumula a história de cada íon individual desde o momento em que ele penetra no alvo com uma dada energia, posição e direção até o momento em que sua energia alcança um valor predeterminado, (da ordem de 20 eV) abaixo do qual o íon é considerado como um átomo implantado na estrutura do material. A partir desse instante o programa inicia a

simulação para um segundo íon e assim sucessivamente. Durante a trajetória individual de cada íon são consideradas as perdas de energia, bem como alterações angulares na sua trajetória devido à cada colisão binária sofrida ao longo do percurso.

Nas simulações realizadas com o TRIM são fornecidos como parâmetros de entrada a massa, energia inicial e ângulo de incidência do íon e a composição e densidade do alvo. O programa calcula a trajetória de  $N$  íons, fornecendo basicamente o perfil de íons implantados, a distribuição de perda de energia por processos de freamento nuclear e eletrônico e o alcance projetado dos íons. As simulações das irradiações utilizadas nesse trabalho foram realizadas com o programa SRIM (*The Stopping and Range of Ions in Matter*) versão 2003.

## 2.6 - Danos e Modificações Induzidas por Irradiação Iônica

A irradiação iônica pode causar alterações profundas nas propriedades elétricas, térmicas, tribológicas, mecânicas e ópticas de um material [46], resultando em novas fases metaestáveis e até mesmo novos materiais. Basicamente as alterações estruturais resultam dos processos de transferência de energia durante a passagem do íon.

Para irradiações com íons pesados e/ou baixa energia, a transferência de energia ocorre através de colisões elásticas, ou seja, predomina o freamento nuclear. Nesse regime os íons incidentes colidem com os núcleos blindados dos átomos do alvo. Se a energia transferida for superior à energia de deslocamento ( $E_d$ ), ou seja, a energia necessária para deslocar um átomo da estrutura de sua posição de equilíbrio, (tipicamente 25 eV) a colisão pode resultar no deslocamento espacial desse átomo. Os danos causados envolvem a formação de regiões no material com alto número de deslocamentos atômicos. Em redes atômicas ordenadas, o processo resulta na formação de um par vacância-intersticial, denominado par de Frenkel.

No regime de freamento nuclear, quando a energia transferida para o átomo é muito maior que  $E_d$ , o excesso de energia transferida é convertido em energia cinética. Assim, o primeiro átomo deslocado atua como um projétil, podendo deslocar outros átomos da matriz. O processo é conhecido como cascata de colisões. A Figura 2.3 mostra uma simulação obtida com o programa SRIM para a interação de um único íon de  $Xe^{++}$  a 800 keV com um alvo de carbono amorfo hidrogenado. Na figura são indicadas as trajetórias seguidas pelo íon de  $Xe^{++}$  e as cascatas de colisões originadas pelo deslocamento de átomos de carbono e hidrogênio durante o processo de freamento nuclear.

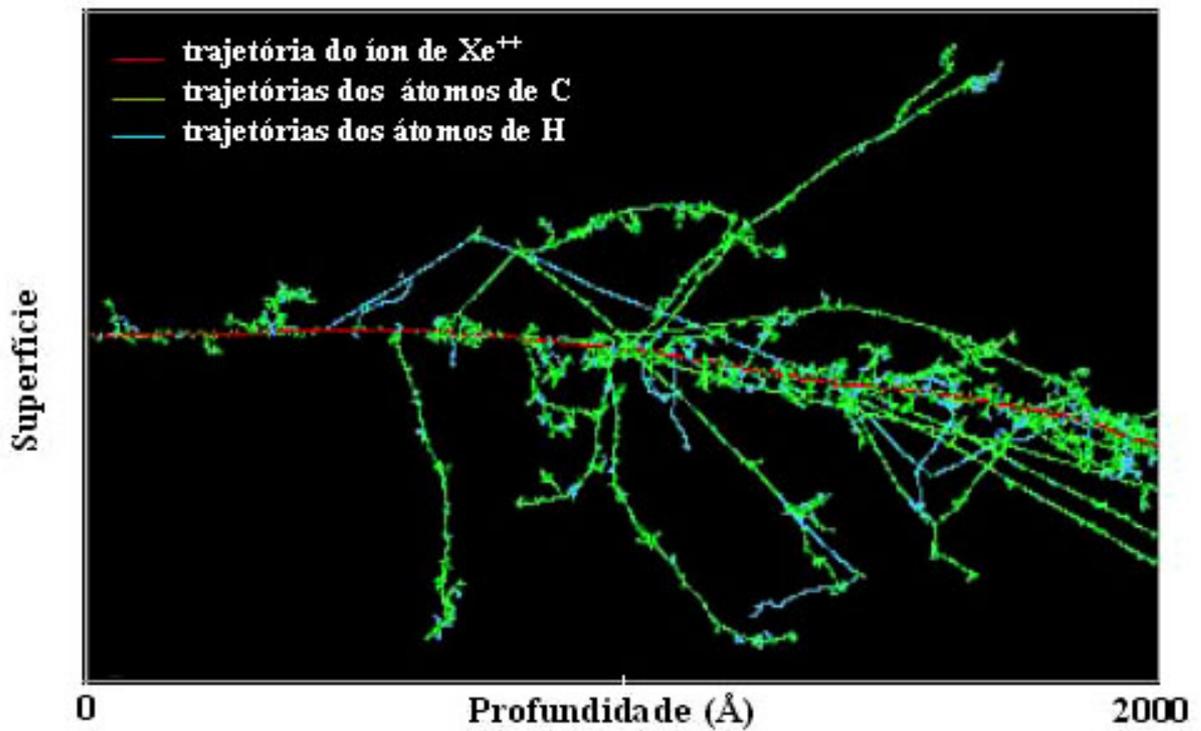


Figura 2.3. Simulação obtida com o programa Srim, mostrando as cascatas de colisão durante a passagem de um único íon com energia inicial de 800 keV num alvo de a-C:H. A linha vermelha corresponde à trajetória do íon de  $\text{Xe}^{++}$  e as linhas verde e azul correspondem aos átomos de carbono e hidrogênio deslocados, respectivamente.

O número de átomos deslocados da posição de equilíbrio pode ser estimado usando o modelo de Kinchin e Pease [47]:

$$N_d(x) = \frac{0,8v(E, x)}{2E_d}, \quad (2.11)$$

o número total de deslocamentos é dado por:

$$N_d = \frac{0,8v}{2E_d} \int (E, x) dx, \quad (2.12)$$

onde  $x$  é o alcance do íon incidente e  $v$  é a perda de energia real através de colisões elásticas, cujo valor é cerca de 20 a 30 % menor que o poder de freamento nuclear do íon incidente, isto decorre da perda de energia dos átomos deslocados por freamento eletrônico.

Para alvos metálicos, é possível eliminar os danos causados pelo deslocamento espacial dos átomos da rede através de tratamento térmico. Para materiais isolantes, poliméricos e determinados semicondutores os danos podem ser irreversíveis. O deslocamento espacial de átomos pode originar radicais livres e a possibilidade de decomposição e recombinação química, criando novas fases metaestáveis.

No regime de perda de energia eletrônica, predominante em irradiações com íons leves e/ou com altas energias, ocorrem colisões inelásticas entre os íons incidentes e a coroa eletrônica dos átomos do alvo. O íon atravessa o material sem sofrer grandes desvios na sua trajetória. Os danos gerados envolvem basicamente excitações e ionizações atômicas, gerando quebra de ligações químicas e a possível formação de radicais. Usualmente, pequenas quantidades de energia são transferidas durante cada colisão inelástica. No entanto, a grande densidade de elétrons no material e a elevada frequência de colisão garantem uma contínua perda de energia durante a trajetória do projétil.

Durante a rápida passagem do projétil, elétrons são ejetados e uma trilha de átomos ionizados é formada. Os elétrons ejetados são chamados de elétrons  $\delta$  e a trilha de ionização é chamada de infra-trilha (“*infra-track*”). A infra-trilha segue a trajetória do íon e se estende radialmente até alguns angstroms, formando um volume cilíndrico de danos. Os elétrons  $\delta$  acabam gerando elétrons secundários que se estendem radialmente à trajetória do projétil, formando um volume cilíndrico externo ao volume da infra-trilha, chamado de ultra-trilha. Os raios da infra-trilha ( $r_i$ ) e da ultra-trilha ( $r_u$ ), em unidades de angstroms, são determinados semi-empiricamente [48-50] através das seguintes equações:

$$r_i \cong 6,7 \sqrt{\frac{E}{m}} \quad (2.13)$$

e

$$r_u \cong 840 \frac{E}{\rho m}, \quad (2.14)$$

onde  $E$  (MeV) e  $m$  (u.m.a.) representam a energia e a massa do projétil, respectivamente e  $\rho$  (g/cm<sup>3</sup>) é a densidade do alvo.

Dependendo das características do material alvo, também podem ocorrer a “explosão coulombiana” e o “*spike térmico*”. A explosão coulombiana consiste no deslocamento brusco de átomos logo após a passagem de um projétil rápido. O fenômeno ocorre em materiais que

apresentam baixa mobilidade eletrônica. Com a emissão dos elétrons  $\delta$  inúmeras vacâncias de elétrons são geradas e mantidas por um determinado tempo. Durante esse intervalo de tempo os átomos ionizados dentro da infra-trilha se repelem eletrostaticamente, como resultado ocorre um deslocamento violento de átomos e conseqüentemente num rearranjo atômico.

Quando a energia média transferida para os átomos da rede excede substancialmente o calor de fusão da matriz ocorre o fenômeno conhecido como “*spike térmico eletrônico*”. O fenômeno consiste na geração de uma cascata de elétrons, iniciada a partir da emissão de elétrons  $\delta$ , cuja interação via fônons da rede gera um aquecimento localizado. O aquecimento induz o deslocamento espacial de átomos tal como num líquido e possibilita o relaxamento e a acomodação local.

Para filmes de carbono amorfo, os danos induzidos pela irradiação iônica envolvem amorfização, quebra de ligações químicas, formações de ligações cruzadas (“*crosslink*”) conversão  $sp^3 \rightarrow sp^2$  ou  $sp^2 \rightarrow sp^3$ , grafítização, criação de ligações pendentes (“*dangling bonds*”) e formação de radicais. Como resultado, novas estruturas metaestáveis de carbono podem ser formadas durante o processo de irradiação iônica nesses materiais [51, 52].

## Capítulo 3 - Materiais e Métodos

### 3.1 - Obtenção das Amostras

#### 3.1.1 - Preparação dos Substratos

Filmes de a-C:H, a-C:N:H e a-C:F:H foram depositados sobre lâminas de Si monocristalino orientado na direção (100), com uma das faces polida e sobre discos de quartzo com ambas as faces polidas. Devido à transparência na região do UV e infravermelho-próximo, os filmes depositados sobre substratos de quartzo foram usados para medidas da transmitância e refletância óptica e posterior determinação do *gap* óptico das amostras estudadas. Para todas as demais análises foram usados os filmes depositados sobre substratos de Si.

Antes da deposição dos filmes os substratos foram limpos conforme o procedimento descrito abaixo:

##### **i) Substratos de Si:**

- banho em solução de Extran (3% em água) por 15 min a 100 °C;
- banho de acetona P.A. em ultra-som por 5 min;
- banho em solução de HF (60 ml de HF dissolvido em 10 ml de H<sub>2</sub>O) por 4 min;
- enxágüe em água deionizada e secagem com um jato de N<sub>2</sub> seco.

##### **ii) Substratos de quartzo**

- banho em acetona P. A. em ultra-som por 3 min;
- banho em metanol durante 2 min;
- enxágüe em água deionizada e secagem com um jato de N<sub>2</sub> seco.

### 3.1.2 - Deposição dos Filmes pela Técnica de PECVD

Amplamente utilizada no crescimento de filmes finos, a técnica de deposição química na fase vapor assistida por plasma (*Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition* -PECVD) é um processo seco, limpo, rápido, relativamente barato e de fácil execução. Através da técnica são crescidos filmes uniformes, homogêneos, livres de defeitos e com propriedades que dependem fortemente dos parâmetros de deposição.

A deposição pela técnica de PECVD baseia-se na formação de um filme a partir da decomposição a plasma de um gás precursor; podendo também ser empregada uma mistura gasosa. O plasma é obtido pela aplicação de um campo elétrico ao gás mantido a baixa pressão (tipicamente  $10^{-1}$  a  $10^3$  Pa) no interior da câmara de deposição. No processo, elétrons livres acelerados pela diferença de potencial colidem inelasticamente com átomos e moléculas do gás promovendo ionização, dissociação e excitação. São geradas espécies como: outros elétrons, íons, radicais livres, átomos e moléculas excitadas. Na desexcitação ocorre uma emissão luminosa característica do gás empregado na obtenção do plasma.

Fontes de tensão contínua (*dc*) ou de rádio frequência (*rf*) podem ser empregadas na geração do plasma. No método *dc*, o bombardeamento contínuo de íons positivos resulta num acúmulo de cargas sobre a superfície do filme em crescimento. No caso de filmes condutores essas cargas são neutralizadas pelos elétrons da superfície. Entretanto, para filmes isolantes haverá um acúmulo de cargas positivas sobre sua superfície, formando uma blindagem que se opõe à incidência de novos íons. Filmes de carbono amorfo são semicondutores e suas propriedades dependem fortemente da energia com que os íons do plasma incidem sobre a superfície do filme durante o seu crescimento, exigindo assim o uso de fontes de rádio frequência na sua deposição.

Um esquema ilustrativo da câmara de PECVD é apresentado na Figura 3.1. A eficiência do sistema de deposição *rf* é implementada com uso de eletrodos assimétricos. Um capacitor em série com os eletrodos é responsável pela assimetria do sinal de *rf*. Os substratos são montados no eletrodo de área menor, onde se aplica a rádio frequência com acoplamento capacitivo. Devido à diferença de mobilidade entre os elétrons e os íons do plasma, o acoplamento capacitivo impede que os íons neutralizem completamente o eletrodo onde são montados os substratos, antes que a tensão periódica comece a carregá-lo positivamente. Ao fim de algumas oscilações, o potencial do eletrodo onde se localizam os substratos oscila com a frequência da

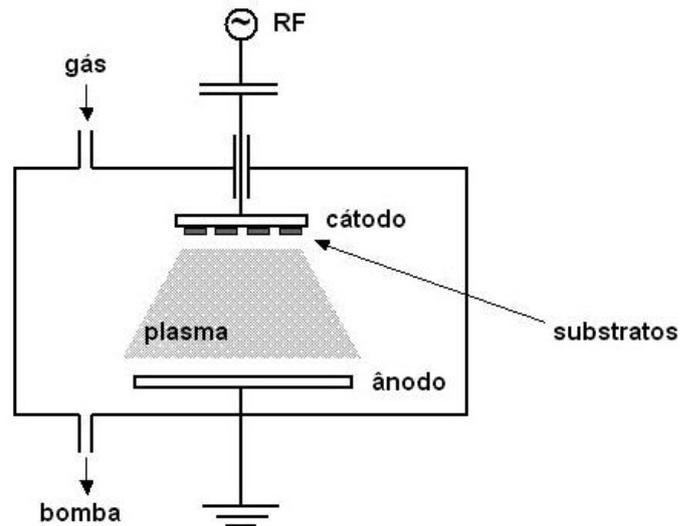


Figura 3.1. Esquema ilustrativo da câmara de deposição pelo método de PECVD.

fonte tendo um valor médio fortemente negativo (Figura 3.2), criando uma tensão de autopolarização (*self bias*) negativa. O caráter catódico garante que os íons do plasma sejam continuamente atraídos em direção ao substrato durante o crescimento do filme.

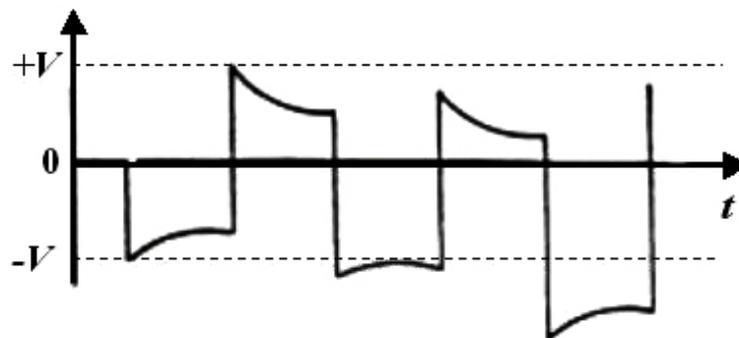


Figura 3.2. Ilustração da forma da onda de tensão no eletrodo catódico, local onde são montados os substratos no sistema de deposição PECVD com acoplamento capacitivo.  $V$  é a tensão aplicada pela fonte *rf* e  $t$  o tempo.

A tensão de autopolarização,  $V$  é inversamente proporcional ao quadrado da área dos eletrodos,  $A$  [53]:

$$\frac{V_1}{V_2} = \left( \frac{A_2}{A_1} \right)^2. \quad (3.1)$$

Assim, quanto menor a área do cátodo, maior será a tensão de autopolarização que o mesmo adquire, aumentando o fluxo de íons positivos em direção ao substrato. O eletrodo oposto ao cátodo é mantido aterrado com a câmara, aumentando a eficiência do sistema devido ao aumento na razão  $V_1/V_2$ . Um casador de impedâncias é empregado para tornar mais eficiente a transferência de potência do gerador *rf* para a descarga. A função deste é evitar a reflexão da potência do plasma para a fonte *rf*.

As amostras utilizadas nesse trabalho foram depositadas no sistema de PECVD do Laboratório Van de Graaff da PUC-Rio. Os filmes de a-C:H foram crescidos a partir de uma atmosfera precursora de  $C_2H_2$  (acetileno), enquanto que filmes de a-C:N:H e a-C:F:H foram crescidos a partir de uma atmosfera composta pela mistura dos gases  $C_2H_2/N_2$  (acetileno e nitrogênio) e  $C_2H_2/CF_4$  (acetileno e tetrafluorometano), respectivamente.

O sistema de vácuo acoplado à câmara de deposição conta com duas bombas rotativas de palhetas e uma bomba difusora. Para permitir a dessorção de impurezas nas paredes internas da câmara de deposição, anteriormente às deposições adotamos como rotina pressões de base inferiores a  $3 \times 10^{-4}$  Pa.

A razão entre os gases injetados na câmara foi estabelecida por meio do ajuste dos controladores de fluxo de massa (*mass flow-MKS*), calibrados para cada gás. A tensão de autopolarização foi ajustada em  $-300 \pm 15$  V. Para essa tensão, independente da atmosfera precursora, a potência da fonte *rf* foi mantida em 13 W. A pressão no interior da câmara foi ajustada pela válvula de bombeamento da câmara.

A Tabela 3.1 apresenta a composição da atmosfera precursora, o fluxo total dos gases que compõem essa atmosfera e a pressão no interior da câmara durante a deposição de cada filme. Durante a deposição dos filmes de a-C:F:H ocorre a formação de moléculas de HF no interior da câmara de deposição. A fim de evitar o desgaste da bomba difusora optamos por usar uma bomba mecânica na deposição desses filmes. Devido à menor eficiência do bombeamento mecânico, para o mesmo fluxo a pressão total dos gases é maior durante o crescimento dos filmes de a-C:F:H.

Previamente às deposições dos filmes de carbono amorfo fluorado, os substratos de Si receberam uma camada adesiva de a-C (“*buffer layer*”) com aproximadamente 10 nm de espessura. A finalidade desta é melhorar a adesão entre filme de a-C:F:H e o substrato de

Si [54]. A presença de flúor na mistura dos gases resulta na formação de uma camada de  $\text{SiF}_4$ , o que compromete a adesão do a-C:F:H sobre o substrato e permite que o filme delamine facilmente [55]. A camada adesiva foi depositada usando como precursor o gás  $\text{CH}_4$ , a tensão de autopolarização foi fixada em  $-350 \pm 15$  V, a potência da fonte *rf* e a pressão na câmara eram de 20 W e 10 Pa, respectivamente. A partir do  $\text{CH}_4$  é formada uma fina camada de carbeto de silício sobre a superfície do substrato. Não houve quebra de vácuo entre a deposição do *buffer* e do filme de a-C:F:H. O  $\text{CH}_4$  foi escolhido devido ao fato de que filmes de a-C crescidos a partir desse gás apresentam uma taxa de deposição menor em relação aqueles depositados a partir do  $\text{C}_2\text{H}_2$ , garantindo maior precisão no controle da espessura de filmes finos já que a espessura da camada é controlada pelo tempo de deposição (desde que os outros parâmetros sejam mantidos constantes).

**Tabela 3.1. Parâmetros usados durante o crescimento dos filmes de a-C:H, a-C:N:H e a-C:F:H: pressão parcial dos gases que compõem a atmosfera precursora, fluxo total dos gases e pressão no interior da câmara.**

Pressão parcial (%)			Filme crescido	Fluxo total (sccm)	Pressão de trabalho (Pa)
$\text{C}_2\text{H}_2$	$\text{N}_2$	$\text{CF}_4$			
100	—	—	a-C:H	10,0	3,0
60	40	—	a-C:N:H	10,0	3,0
40	—	60	a-C:F:H	3,0	3,5

### 3.2 - Irradiação das Amostras

Após a deposição, os filmes foram submetidos a irradiações com íons de  $\text{N}^+$  a 400 keV e  $\text{Xe}^{++}$  a 800 keV. Esses íons e suas energias foram escolhidos de modo que durante as irradiações com  $\text{N}^+$  predomine o freamento eletrônico e com  $\text{Xe}^{++}$  predomine o freamento nuclear. As fluências utilizadas variam de  $1 \times 10^{14}$  a  $3 \times 10^{16}$  íons. $\text{cm}^{-2}$ . As irradiações iônicas foram efetuadas no implantador iônico HVEE 500 kV localizado no Laboratório de Implantação Iônica do Instituto de Física-UFRGS-RS. Os parâmetros de irradiação para os três filmes são apresentados na Tabela 3.2, onde são indicados: a espessura média dos filmes virgens, o íon, sua energia inicial  $E_0$ , seu alcance projetado  $R_p$ , a fluência de irradiação  $\phi$ ,

os poderes de freamento eletrônico  $S_e$  e nuclear  $S_n$  e a densidade total de energia depositada  $\sigma_T = \phi (S_e + S_n)$ . Os valores obtidos pelo programa SRIM foram calculados considerando um alvo de carbono amorfo hidrogenado com densidade igual a  $2\text{g/cm}^3$ . Observa-se que durante as irradiações com  $\text{N}^+$  ou  $\text{Xe}^{++}$  o alcance projetado,  $R_p$  é sempre superior à espessura média dos filmes, o que caracteriza um processo de irradiação.

**Tabela 3.2.** Espessura média dos filmes de a-C:H, a-C:N:H e a-C:F:H como depositados e os parâmetros durante as irradiações desses filmes: íon e a sua energia inicial  $E_0$ , alcance projetado ( $R_p$ ), fluência de irradiação  $\phi$ , poderes de freamento eletrônico  $S_e$  e nuclear  $S_n$  e densidade total de energia depositada  $\sigma_T$ .

Íon	$E_0$ (keV)	Espessura (Å)	TRIM (Å)	$R_p$	Fluência $\phi$ ( $\text{cm}^{-2}$ )	TRIM $S_e$ (eV/Å)	TRIM $S_n$ (eV/Å)	$\sigma_T = \phi (S_e + S_n)$ ( $\text{eV}/\text{Å}^3$ )
N	400	2000	6380		$10^{14}$	77,1	2,8	0,8
					$10^{15}$			8,0
					$3 \times 10^{15}$			24,0
					$10^{16}$			80,0
					$3 \times 10^{16}$			240,0
Xe	800		2900		$10^{14}$	115,4	179,2	2,9
					$10^{15}$			29,0
					$3 \times 10^{15}$			88,0
					$10^{16}$			295,0

### 3.3 - Caracterização das Amostras

#### 3.3.1 - Técnicas de Análise por Feixe de Íons

Na caracterização dos filmes de a-C:H, a-C:N:H e a-C:F:H, antes e após as irradiações foram utilizadas as técnicas de feixe de íons: análise por retroespalhamento de Rutherford (RBS) e análise por reação nuclear (NRA). As análises por feixes de íons foram realizadas no implantador iônico HVEE 500 kV e no acelerador Tandetron de 3MV ambos localizados no Laboratório de Implantação Iônica do Instituto de Física-UFRGS-RS.

### 3.3.1.1 – Análise por Retroespalhamento de Rutherford (RBS)

Quando um feixe de íons monoenergético incide sobre a superfície de um material, a grande maioria acaba sendo implantada a uma certa profundidade. Alguns poucos íons (menos de 1 a cada  $10^4$ ) sofrem espalhamento em ângulos superiores a  $90^\circ$  em relação à direção do feixe incidente, após terem sofrido colisões elásticas com os átomos do alvo. A técnica de análise por retroespalhamento de Rutherford baseia-se na medida da energia dos íons retroespalhados num pequeno ângulo sólido  $d\Omega$ , definido pela área do detector, de acordo com a ilustração da Figura 3.3.

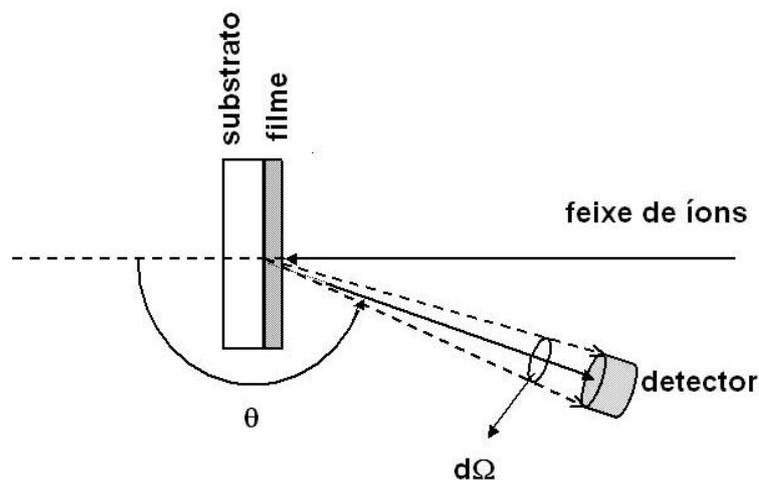


Figura 3.3. Geometria básica utilizada num experimento de RBS.

A energia dos íons retroespalhados está relacionada não só com a composição elementar da amostra, mas também com a profundidade em que cada elemento se encontra em relação à superfície. Durante a análise, o sinal que chega no detector é amplificado até chegar a um analisador multicanal (MCA), onde através de uma entrada AD (analógico-digital) um espectro é mostrado na tela de computador. O espectro de RBS apresenta o número de contagens dos íons que são detectados em função número do canal. O número de contagens é proporcional ao número de íons detectados, o número de canal está associado à energia do íon detectado. O eixo canal pode ser convertido facilmente em energia através da calibração do sistema eletrônico com um alvo de composição conhecida. A Figura 3.4 ilustra um espectro de RBS para uma amostra de composição  $AmBn$ .

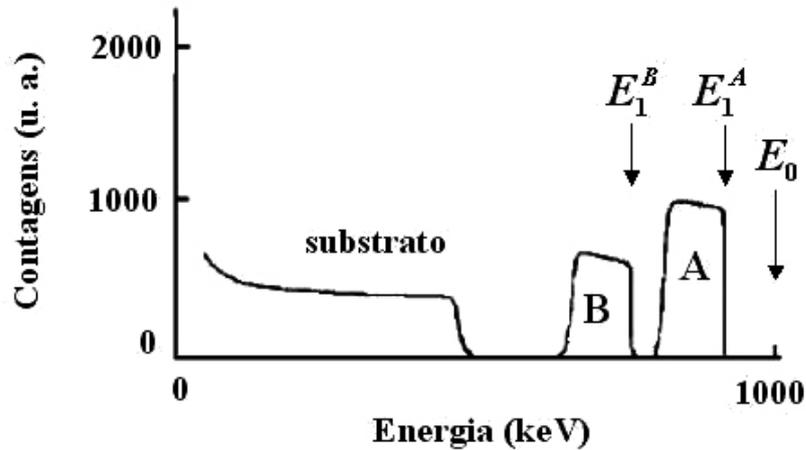


Figura 3.4. Ilustração de um espectro de RBS para uma amostra de composição  $AmBn$ .  $E_0 = 1000$  keV é a energia do projétil usado na análise,  $E_1^A$  e  $E_1^B$  são respectivamente as energias de recuo para os elementos A e B na superfície da amostra, respectivamente. (adaptado de [56])

Os fundamentos básicos da análise de RBS envolvem três principais conceitos físicos que estão associados com as informações qualitativas que podem ser retiradas do espectro de contagens em função do número de canal. Vejamos cada um desses conceitos:

**i) Fator cinemático ( $K$ ):** o conceito está associado ao fato de haver uma transferência de energia durante as colisões binárias entre o projétil e os átomos do alvo. Quando um íon acelerado com uma energia  $E_0$  colide contra um átomo do alvo ele recua com uma energia  $E_1$  menor que  $E_0$ . Para um dado sistema projétil-átomo, a energia de recuo  $E_1$  está relacionada com a energia  $E_0$  através do fator cinemático:

$$K \equiv \frac{E_1}{E_0} \tag{3.2}$$

O fator cinemático  $K$  depende da massa do projétil ( $M_1$ ), da massa do átomo espalhador ( $M_2$ ) e do ângulo de espalhamento ( $\theta$ ), conforme a Figura 3.5. Através das leis da conservação da energia e do momento linear é possível demonstrar que [56]:

$$K(M_1, M_2, \theta) = \left[ \frac{M_1 \cos \theta + (M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta)^{1/2}}{M_1 + M_2} \right]^2 \tag{3.3}$$

Conhecendo o valor de  $E_0$ ,  $E_1$ ,  $\theta$  e  $M_1$  é possível determinar a massa do átomo espalhador,  $M_2$ . Portanto, o fator cinemático define a capacidade da técnica de RBS em determinar a massa dos elementos constituintes do alvo. Geralmente, os valores de  $K$  para diversas combinações experimentais podem ser encontrados em tabelas [56, 57].

**ii) Seção de choque de Espalhamento:** a seção de choque de espalhamento está associada à probabilidade de ocorrência de uma colisão e de que este possa ser detectado dentro de um ângulo sólido  $\Omega$ . A seção de choque de espalhamento de Rutherford é dada por:

$$\sigma_R = \left( \frac{Z_1 Z_2 e^4}{4E'} \right)^2 \int_{\Omega} \frac{4}{\sin^4 \theta} \left\{ \frac{\left[ 1 - \left( \frac{M_1}{M_2} \right) \sin \theta \right]^{1/2} + \cos \theta}{\left[ 1 - \left( \frac{M_1}{M_2} \right) \sin \theta \right]^{1/2}} \right\} d\Omega, \quad (3.4)$$

onde  $E'$  é a energia do projétil antes da colisão,  $Z_1$  e  $Z_2$  são os números atômicos do átomo-projétil e do átomo-alvo, respectivamente e  $\theta$  é o ângulo de espalhamento (Figura 3.5). O primeiro termo entre parenteses na expressão acima predomina no cálculo de  $\sigma_R$ , assim, a sensibilidade da técnica de RBS aumenta bastante para elementos com  $Z_2$  alto.

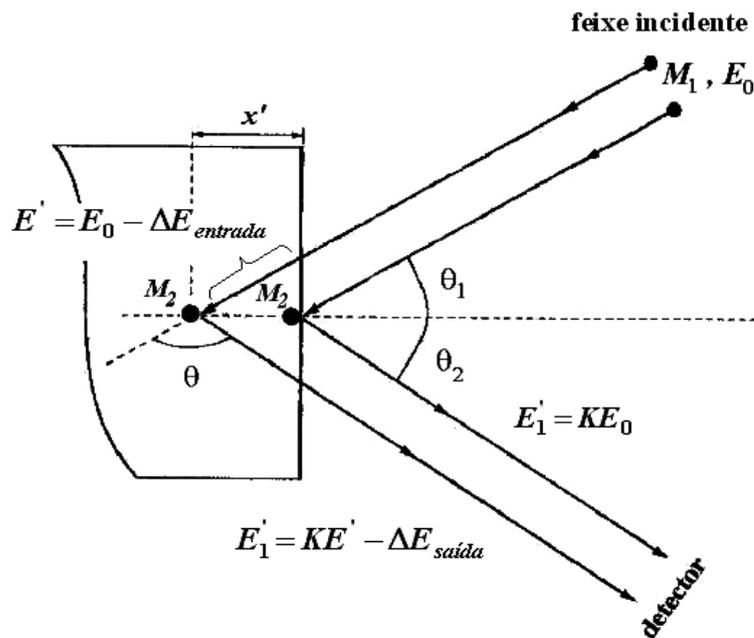


Figura 3.5. Representação esquemática do processo de colisão de um íon de massa  $M_1$  e energia  $E_0$  contra átomos de massa  $M_2$  de um alvo qualquer. (adaptado de [56]).

**iii) Poder de Freamento:** o conceito está baseado na perda média de energia de um átomo que se move num meio denso (alvo). O poder de freamento (discutido na seção 2.2) permite estabelecer uma escala em profundidade.

O valor  $E_1$ , da equação (3.2) corresponde à energia dos íons que são espalhados na superfície do alvo. Entretanto, como dissemos anteriormente, num experimento de RBS, somente alguns poucos íons são espalhados na superfície, a grande maioria penetra no interior do alvo e perde energia devido aos processos de freamento nuclear e eletrônico. Quando um íon penetra o alvo existem duas possibilidades: ele pode ficar implantado a uma determinada profundidade em relação à superfície ou então pode sofrer um retroespalhamento, após sua colisão frontal com um núcleo atômico a uma dada profundidade no interior da amostra. Após o espalhamento o íon segue uma trajetória em direção da superfície. Novamente, nessa trajetória ele sofre perdas de energia devido aos processos de freamento. Dependendo da energia dissipada no percurso, o íon tem probabilidade de atravessar a superfície e chegar ao detector. Portanto, a energia final do projétil é dada por:

$$E_1 = (E_0 - \Delta E_{entrada})K - \Delta E_{saída}, \quad (3.5)$$

onde  $\Delta E_{entrada}$  e  $\Delta E_{saída}$  representam respectivamente as perdas de energias sofridas pelo íon durante sua trajetória de entrada e de saída na amostra. A partir do valor do poder de freamento total ( $S = dE/dx$ ) e da geometria do experimento (Figura 3.5) é possível relacionar os valores de perda de energia com a profundidade  $x$ :

$$\Delta E_{entrada} = \frac{1}{\cos \theta_1} \int_{0 \rightarrow E_0}^{x' \rightarrow E'} \frac{dE}{dx}(E) dx \quad (3.6)$$

e

$$\Delta E_{saída} = \frac{1}{\cos \theta_2} \int_{x' \rightarrow KE'}^{0 \rightarrow E_1} \frac{dE}{dx}(E) dx, \quad (3.7)$$

onde  $E' = E_0 - \Delta E_{entrada}$ .

Para regiões próximas à superfície, como no caso de filmes finos, é bastante razoável supor que a variação da energia do projétil durante sua trajetória no material seja pequena e possa ser considerada como constante. Dessa forma, as duas equações acima podem ser escritas como:

$$\Delta E_{entrada} = \frac{x'}{\cos \theta_1} \frac{dE}{dx} \Big|_{E_0} \quad (3.8)$$

$$\Delta E_{saída} = \frac{x'}{\cos \theta_2} \frac{dE}{dx} \Big|_{KE_0} \quad (3.9)$$

A diferença de energia entre os projéteis retroespalhados na superfície da amostra e a uma determinada profundidade  $x$  é dada por:

$$\Delta E \equiv E_1 - E_1' = K \Delta E_{entrada} + \Delta E_{saída} \quad (3.10)$$

O valor de  $\Delta E$  pode ser determinado experimentalmente, de forma que o valor da profundidade  $x'$  correspondente ao respectivo evento de retroespalhamento:

$$x' = \frac{\Delta E}{[S]}, \quad (3.11)$$

onde  $[S]$  é o chamado de fator de freamento, dado por:

$$[S] = \frac{K}{\cos \theta_1} \frac{dE}{dx} \Big|_{E_0} + \frac{1}{\cos \theta_2} \frac{dE}{dx} \Big|_{KE_0} \quad (3.12)$$

A equação (3.11) permite obter a profundidade em que o projétil foi espalhado, permitindo também a obtenção da composição interna da amostra.

### 3.3.1.2 - Análise por Reação Nuclear (NRA)

Embora seja bastante eficaz na determinação de impurezas e homogeneidade de filmes, a técnica de RBS apresenta limitações na determinação de elementos leves distribuídos numa matriz de elementos pesados além da limitação experimental na resolução de elementos que apresentam números atômicos,  $Z$ , próximos entre si. Nesses casos é conveniente a utilização da técnica de Análise por Reação Nuclear. A técnica se caracteriza por ser seletiva (sensível apenas a isótopos específicos) e não destrutiva.

A técnica de NRA consiste basicamente em se fazer incidir um feixe de íons com uma energia capaz de induzir uma reação nuclear específica. Como produtos da reação são gerados núcleos estáticos e partículas energéticas, como raios  $\gamma$ , partículas  $\alpha$ , prótons, dêuterons e raios-X. As reações nucleares são caracterizadas da seguinte forma:  $X(x, y)Y$ , onde  $x$  representa o projétil que colide com um núcleo alvo  $X$ , produzindo um novo núcleo  $Y$  e emitindo uma partícula  $y$  com uma energia característica da reação. Num experimento de NRA são detectadas as partículas energéticas produzidas na reação.

Através da técnica de NRA pode-se determinar o perfil de concentração de um determinado elemento numa matriz. O perfil de concentração é levantado da seguinte forma: um feixe de íons é acelerado contra o alvo com uma energia  $E_0$  exatamente igual à energia de ressonância,  $E_R$ , de modo que a reação ocorre na superfície da amostra. Com um pequeno aumento na energia do feixe ( $E_0 > E_R$ ), os íons irão penetrar na superfície e perder energia devido aos processos de freamento até que sua energia seja novamente igual a  $E_R$ . Nesse caso a reação ocorre a uma profundidade  $x$  em relação à superfície da amostra. Com o acréscimo gradual da energia do feixe de íon pode-se levantar o perfil de concentração do elemento na matriz.

A cada valor de energia do feixe de íons é registrado o número de partículas emitidas detectadas no experimento. O número de partículas emitidas é proporcional à concentração do elemento analisado a uma dada profundidade da amostra. A concentração absoluta pode ser determinada a partir de um padrão cuja densidade e concentração sejam conhecidos. A partir do valor do poder de freamento total,  $S$ , é possível converter a escala energia em profundidade através da relação:

$$x = \frac{\Delta E}{S}, \quad (3.13)$$

onde  $\Delta E = E_0 - E_R$ . A resolução em profundidade é dada por:

$$\delta_x = \frac{\delta(E\Gamma)}{S}, \quad (3.14)$$

onde  $\delta(E\Gamma)$  é a convolução da flutuação de energia do feixe,  $\delta_E$ , com a largura da reação ressonante,  $\Gamma$ . A flutuação na energia  $\delta_E$  do feixe de íons, é dada por:

$$\delta_E = \sqrt{\delta_B^2 + \delta_f^2 + \delta_D^2}, \quad (3.15)$$

onde  $\delta_B$  é a flutuação da perda de energia (*straggling*),  $\delta_D$  o alargamento Dopler e  $\delta_f$  a flutuação inicial na energia do feixe de íons.

A concentração de H nos três tipos de filmes, antes e após as irradiações foi analisada através da reação nuclear reversa  ${}^1\text{H}({}^{15}\text{N}, \alpha\gamma){}^{12}\text{C}$  com ressonância em 6,385 MeV e largura de 1,8 keV. Para a determinação dos valores absolutos de concentração utilizamos como padrão um filme de Kapton<sup>®</sup> ( $\text{C}_{22}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_5$ , 1,43g/cm<sup>3</sup>). A determinação da concentração de N foi analisada com o uso da reação nuclear  ${}^{15}\text{N}({}^1\text{H}, \alpha\gamma){}^{12}\text{C}$  com ressonância em 429 keV e largura de 0,9 KeV. Na análise da concentração de F utilizou-se a reação  ${}^{19}\text{F}(\text{p}, \alpha\gamma){}^{16}\text{O}$  com ressonância em 340 keV e largura de 3,0 keV. Como padrão para a determinação da concentração absoluta de N e F foram usados um filme de nitreto de silício ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ , 3,44g/cm<sup>3</sup>) e uma lâmina de Teflon<sup>®</sup> [ $(\text{C}_2\text{F}_4)_n$ , 2,2g/cm<sup>3</sup>], respectivamente.

A Figura 3.6 mostra a instrumentação básica utilizada nos experimentos de NRA. O feixe de íons incide normalmente à amostra, localizada no interior da câmara de reação. Os raios gama emitidos são coletados por um detector cintilador do tipo BGO ( $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ ) externo à câmara de reação, montado imediatamente atrás das amostras. O detector cintilador é acoplado a uma fotomultiplicadora e posteriormente a uma eletrônica convencional que permite a visualização do espectro de contagens versus a energia dos raios gama coletados. A Figura 3.7 mostra um espectro gama, obtido a partir da reação  ${}^1\text{H}({}^{15}\text{N}, \alpha\gamma){}^{12}\text{C}$ , cujo pico gama característico está localizado em 4,43 MeV. A integral desse pico é proporcional à concentração de H numa determinada profundidade da amostra. Os outros picos no espectro correspondem a espalhamento Compton e pico de escape.

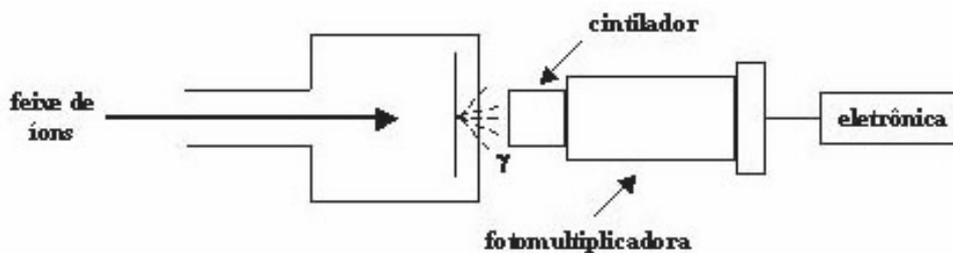


Figura 3.6. Esquema da instrumentação básica utilizada nos experimentos de análise pela técnica de reação nuclear.

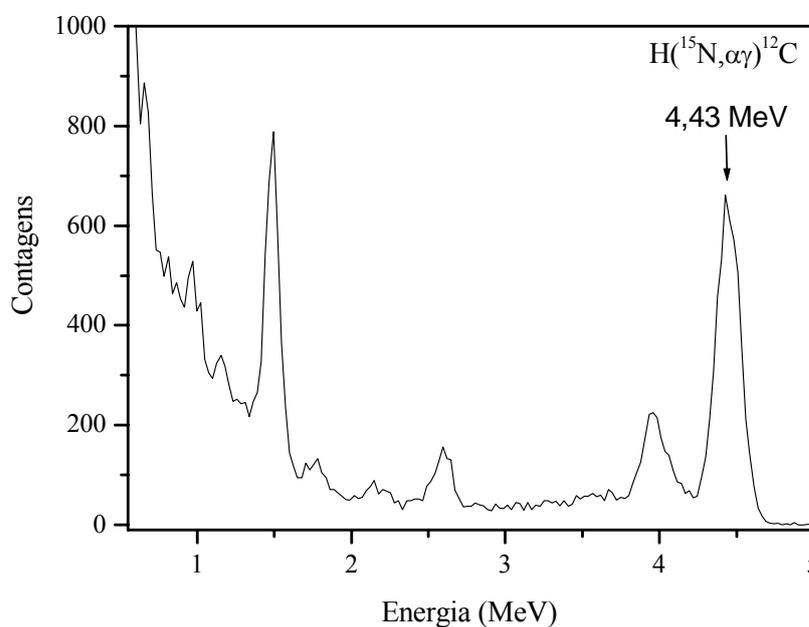


Figura 3.7. Espectro gama para a reação  $^1H(^{15}N, \alpha\gamma)^{12}C$ .

### 3.3.2 - Medidas da Espessura

A espessura dos filmes analisados foi determinada através da técnica de perfilometria. Durante a deposição dos filmes, os substratos eram fixados no cátodo por meio de presilhas metálicas que cobriam uma parte do silício, formando um degrau entre o substrato e o filme crescido. A técnica de perfilometria foi empregada para a determinação da altura desse degrau. As medidas foram feitas utilizando um perfilômetro DEKTAK 3 do Laboratório Van de Graaff-PUC-RJ.

### 3.3.3 - Espectroscopia Raman

Uma técnica não destrutiva amplamente utilizada na análise da estrutura de sistemas moleculares é a espectroscopia Raman. A nível molecular a radiação pode interagir com a matéria por processos de absorção ou de espalhamento. A técnica é baseada no efeito Raman, que consiste no processo de espalhamento inelástico da luz incidente devido a sua interação com as vibrações da rede de um material.

Quando um feixe de luz monocromática incide sobre um material ocorre o fenômeno de espalhamento. A maior parcela da radiação incidente sofre espalhamento elástico, apresentando o mesmo comprimento de onda da radiação incidente. O espalhamento elástico é conhecido como espalhamento Rayleigh. No entanto, uma pequena parcela da radiação incidente (aproximadamente 1 a cada  $10^7$  fótons) é espalhada inelasticamente, apresentando um comprimento de onda diferente da radiação incidente. O espalhamento inelástico foi observado experimentalmente pela primeira vez em 1928 pelo físico Indiano C. V. Raman [58], ficando conhecido como efeito Raman.

Vejam os em resumo a descrição da interação da radiação com um sistema molecular. Considere uma molécula no estado vibracional fundamental; ao absorver um fóton de energia  $h\nu_i$  a molécula passa para um estado excitado intermediário ou virtual. Como os estados excitados são muito instáveis, a molécula rapidamente sofre uma transição para um estado de menor energia. A molécula pode retornar ao estado vibracional inicial, re-emitindo (espalhando) um fóton com a mesma energia do fóton incidente, sofrendo um espalhamento Rayleigh. Existe ainda a probabilidade de ocorrer uma transição para um estado vibracional de maior energia que aquele do estado inicial. Nesse caso, um fóton de energia  $h\nu_s < h\nu_i$  é espalhado. O processo é chamado de espalhamento Stokes. Entretanto, se a molécula está inicialmente num estado vibracional excitado, após absorver e espalhar um fóton, ela pode decair para um estado de energia vibracional mais baixo. Nesse caso,  $h\nu_s > h\nu_i$ , significando que alguma energia da molécula foi convertida em energia do fóton espalhado no processo conhecido como espalhamento anti-Stokes. Os três processos descritos são ilustrados na Figura 3.8.

No espalhamento Stokes a intensidade da radiação espalhada é muito maior que no espalhamento anti-Stokes [59]. Isto se deve ao fato de que no primeiro caso o espalhamento depende da população do estado vibracional fundamental, enquanto que no segundo caso, o espalhamento depende da população de estados vibracionais excitados. A rigor as análises são

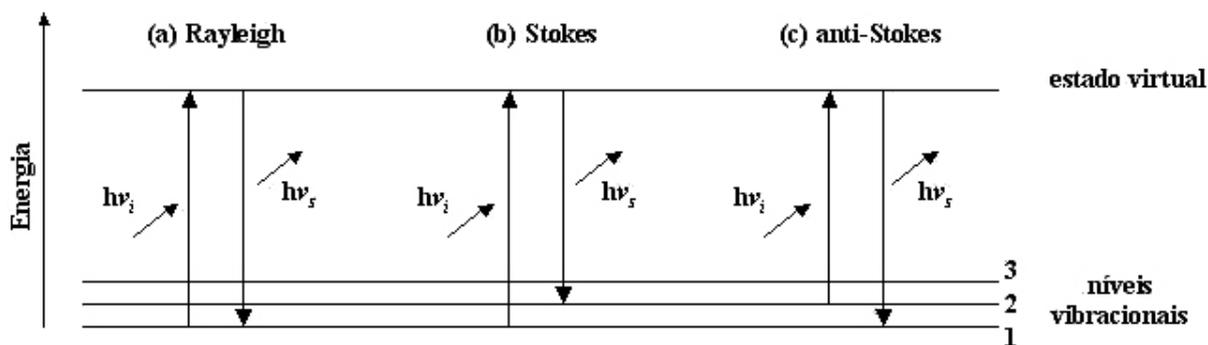


Figura 3.8. Diagrama de energia mostrando os três possíveis processos de espalhamento devido à interação da radiação com um sistema molecular. (a) espalhamento Rayleigh, (b) espalhamento Stokes e (c) espalhamento anti-Stokes.

realizadas à temperatura ambiente, regime onde normalmente o número de moléculas que vibram no estado fundamental é muito maior que o de moléculas excitadas termicamente. Assim, na espectroscopia Raman usualmente o espalhamento Stokes é medido.

No efeito Raman a atividade está relacionada com o momento de dipolo induzido na molécula devido ao campo elétrico da radiação incidente. Da eletrodinâmica clássica, o momento de dipolo induzido  $p$  é dado pela relação:

$$\vec{p} = \alpha \vec{E}_i, \tag{3.16}$$

onde  $\alpha$  é a polarizabilidade da molécula e  $E_i$  o campo elétrico da radiação incidente. O campo elétrico é uma grandeza que oscila no tempo,

$$\vec{E}_i = \vec{E}_0 \cos(2\pi \nu_i t), \tag{3.17}$$

$\nu_i$  é a frequência da radiação incidente,  $E_0$  a sua amplitude e  $t$  o tempo. A polarizabilidade  $\alpha$  pode ser escrita em função da coordenada interna  $q$ , através de um desenvolvimento em série:

$$\alpha = \alpha_0 + \left( \frac{d\alpha}{dq} \right)_0 q + \dots, \tag{3.18}$$

onde  $\alpha_0$  é a polarizabilidade na posição de equilíbrio. Supondo que a coordenada  $q$  seja descrita por:

$$q = q_0 \cos(2\pi \nu_{vib} t), \quad (3.19)$$

$\nu_{vib}$  é a frequência vibracional da molécula. Portanto, o momento de dipolo induzido é dado por:

$$\vec{p} = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi \nu_i t) + \left( \frac{d\alpha}{dq} \right)_0 q_0 E_0 \cos(2\pi \nu_i t) \cos(2\pi \nu_{vib} t). \quad (3.20)$$

Para pequenas variações da coordenada  $q$  os termos de ordem mais elevada podem ser desprezados. Usando uma identidade trigonométrica a equação acima pode ser reescrita como:

$$(3.21)$$

O primeiro termo na equação acima contém somente a frequência da radiação incidente, e corresponde ao espalhamento Rayleigh (espalhamento elástico). No segundo termo aparecem radiações espalhadas com frequência  $(\nu_i - \nu_{vib})$  (espalhamento Raman Stokes) e  $(\nu_i + \nu_{vib})$  (espalhamento Raman anti-Stokes). O segundo termo só tem contribuição quando  $(d\alpha/dq)_0 \neq 0$ , ou seja, quando há variação na polarizabilidade com um pequeno deslocamento da coordenada  $q$  em relação à posição de equilíbrio [59].

Num experimento de espalhamento Raman se faz incidir a luz monocromática de um laser sobre a amostra a ser analisada. A radiação espalhada é dispersada através de uma rede de difração, chegando até um detector CCD (*charge coupled device*). O sinal que chega no detector é convertido na forma de um espectro. O espectro Raman mostra o número de fótons espalhados (intensidade da radiação espalhada) detectados em função do deslocamento Raman (em unidades de  $\text{cm}^{-1}$ ) em relação ao comprimento de onda do laser incidente. O deslocamento Raman nada mais é do que uma forma de representar a diferença de energia entre a radiação incidente e espalhada. Linhas ou picos no espectro correspondem a níveis de energia vibracional específicos da amostra em estudo.

As análises de micro-Raman no visível foram efetuadas no Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados do Instituto de Física da UFRGS. No experimento, a luz vermelha de um laser HeNe ( $\lambda = 632,9 \text{ nm}$ ) com 10 mW de potência foi utilizada como fonte de excitação. Por meio de um arranjo óptico o feixe de laser é desviado até um microscópio e focalizado sobre a superfície da amostra com um diâmetro de 2  $\mu\text{m}$ . Após atravessar um

monocromador Yobin-Yvon HR 320, equipado com grades holográficas de 1800 linhas/mm a radiação espalhada chega a um detector CCD criogênico EGG Princeton Applications Research 1530-C-1024S. Os espectros foram adquiridos na região de número de onda entre 350 a 2250  $\text{cm}^{-1}$ . Em todos os casos o tempo de aquisição dos espectros foi de 30s. As medidas foram realizadas no ar à temperatura ambiente. Para evitar um aquecimento local e possíveis danos pela incidência contínua da luz do laser sobre a superfície da amostra, durante o experimento o porta-amostras foi movimentado em direções aleatórias.

A espectroscopia Raman é uma técnica de análise não destrutiva amplamente empregada na caracterização de materiais baseados em carbono. Entretanto, no visível a técnica não é capaz de fornecer medidas diretas da razão  $\text{sp}^2/\text{sp}^3$ , pois a energia de excitação utilizada nessa região é menor que a energia de transição entre os estados  $\sigma\text{-}\sigma^*$  (estados energéticos  $\sigma$  representam a banda de valência, enquanto que estados  $\sigma^*$  representam a banda de condução), estando justamente na faixa de transição entre os estados  $\pi\text{-}\pi^*$ . Assim, a seção de choque dos sítios  $\text{sp}^2$  é de 50 a 230 vezes maior que a dos sítios  $\text{sp}^3$  [60], mascarando a presença destes nos espectros Raman de filmes de carbono amorfo. Contudo, a técnica é bastante útil na obtenção de informações qualitativas sobre a ordem estrutural dos sítios  $\text{sp}^2$  em materiais carbonáceos.

A Figura 3.9 mostra espectros Raman típicos de algumas estruturas à base de carbono. Dependendo do arranjo estrutural do material analisado, determinados modos vibracionais Raman específicos são ativados. Fases cristalinas, como diamante, grafite, grafite microcristalino e carbono vítreo apresentam picos Raman estreitos, característicos dos seus modos vibracionais ativos.

O espectro Raman de filmes de carbono amorfo apresenta uma larga banda assimétrica formada pela sobreposição de dois picos ativos, o pico G, (de grafite) e o pico D (de desordem), posicionados em torno de 1580  $\text{cm}^{-1}$  e 1350  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente. O pico G é devido ao movimento de estiramento de pares de átomos de C- $\text{sp}^2$ , associado com o centro da zona  $E_{2g}$ , [Figura 3.10 (a)]. Este modo é ativo para todos os sítios  $\text{sp}^2$ , seja na forma de anéis ou de cadeias alifáticas. O pico D está relacionado com o modo respiratório de átomos com simetria  $A_{1g}$ , envolvendo fônons vizinhos à fronteira da zona K [61], [Figura 3.10 (b)]. Este modo é proibido para o grafite perfeito, tornando-se ativo somente na presença de desordem estrutural.

Tuisntra e Koenig (TK) [62] propuseram o uso da razão entre as intensidades dos picos D e G, conhecida como razão  $I_D/I_G$  como um meio de avaliar o tamanho dos sítios grafíticos

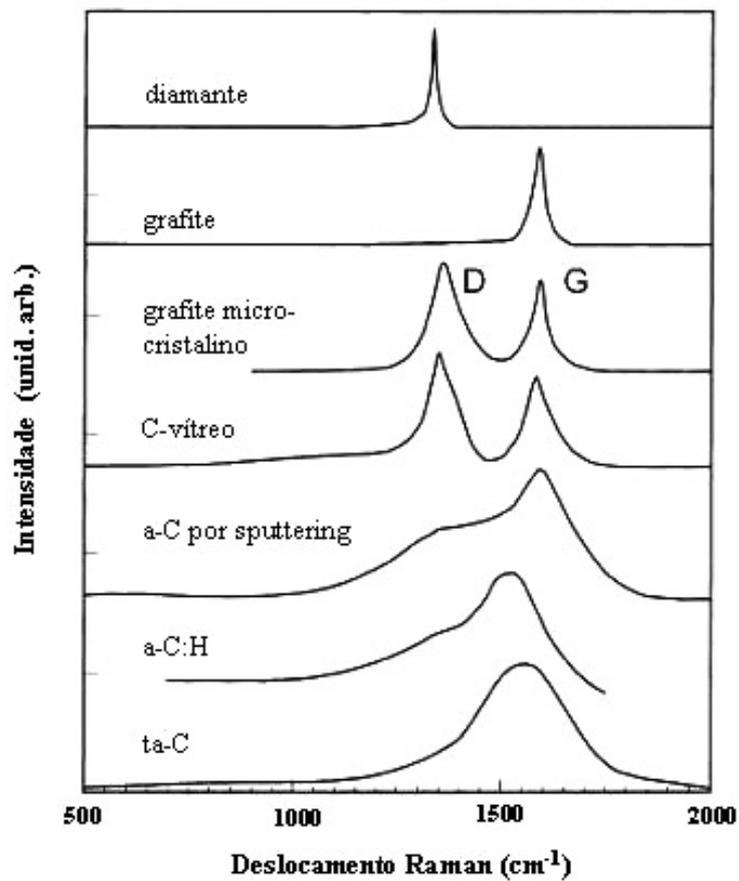


Figura 3.9. Comparação de espectros Raman típicos de estruturas à base de carbono. (adaptado de [7])

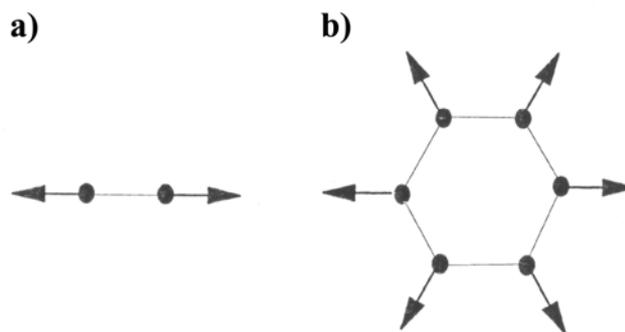


Figura 3.10. Autovetores dos modos Raman (a) G e (b) D para estruturas de carbono amorfo. (adaptado de [60])

planares no grafite micro-cristalino. Os autores relacionaram a razão  $I_D/I_G$  calculada a partir dos espectros Raman com o comprimento de correlação planar ( $L_a$ ), obtido por análises de difração de raios-X. A partir de várias medidas para diferentes valores de  $L_a$ , a seguinte relação foi verificada:

$$\frac{I_D}{I_G} = \frac{C_\lambda}{L_a}, \quad (3.22)$$

onde  $C_\lambda$  é uma constante que depende do comprimento de onda do laser usado na excitação Raman,  $C_{515,5 \text{ nm}} \approx 44\text{Å}$ . Entretanto, quando o tamanho dos sítios planares torna-se muito pequeno, como é o caso do carbono amorfo ( $L_a < 2,5 \text{ nm}$ ) a relação de Tuisntra e Koenig não é válida. Vários estudos têm mostrado que para o carbono amorfo a variação na razão  $I_D/I_G$  é diretamente proporcional ao quadrado de  $L_a$  [60]:

$$\frac{I_D}{I_G} = C_\lambda L_a^2, \quad (3.23)$$

ou seja, para o carbono amorfo, o acréscimo na intensidade do pico D em relação ao pico G é um indicativo de um aumento no tamanho dos sítios grafiticos planares.

Recentemente, comparando diferentes estruturas amorfas de carbono e seus respectivos espectros Raman, Ferrari e Robertson [60] sugeriram que as modificações microestruturais em filmes de carbono amorfo podem ser descritas segundo a posição, largura e intensidade dos picos D e G. Modos C-H não são ativos no espectro Raman no visível. A Figura 3.11 mostra um esquema dos fatores que afetam a posição e a altura dos picos G e D para o carbono amorfo.

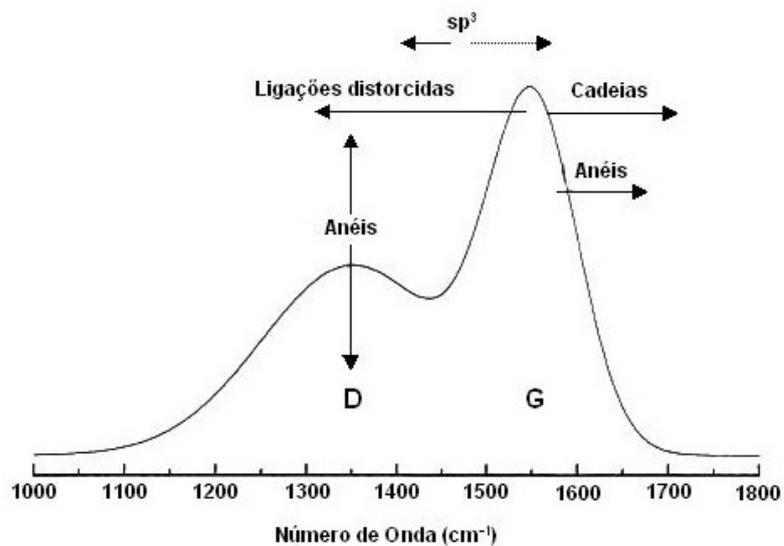


Figura 3.11. Diagrama esquemático mostrando os fatores que afetam a posição e a altura dos picos G e D no espectro Raman do carbono amorfo. (adaptado de [60])

### 3.3.4 - Espectroscopia na Região do NIR-VIS-UV

A partir das medidas de transmitância e refletância espectral na região do infravermelho próximo (NIR), visível (VIS) e ultravioleta (UV) é possível obter o *gap* óptico e estimar a concentração de átomos de carbono  $sp^2$  nos filmes estudados.

Quando um feixe de luz incide sobre a interface de separação entre dois meios (por exemplo, a interface ar-filme) podem ocorrer os seguintes fenômenos, absorção, transmissão, reflexão e espalhamento. Pela conservação da energia, a soma da intensidade de cada uma dessas parcelas em relação à intensidade do feixe incidente é igual à unidade.

$$\frac{I_A}{I_0} + \frac{I_T}{I_0} + \frac{I_R}{I_0} + \frac{I_E}{I_0} = 1. \quad (3.24)$$

A transmitância,  $T$  para um dado comprimento de onda é definida como a razão entre a intensidade do feixe que chega ao detector após ter atravessado o filme, ( $I$ ) e a intensidade do feixe incidente ( $I_0$ ):

$$T = \frac{I}{I_0}. \quad (3.25)$$

A transmitância é uma medida da quantidade de radiação que não é absorvida pelo meio. Para filmes homogêneos e com espessuras uniformes, podemos desprezar a radiação espalhada. Assim, a transmitância  $T$  pode ser escrita usando a seguinte aproximação [63]:

$$T = \frac{(1 - R)^2 e^{-2\alpha t}}{1 - R^2 e^{-2\alpha t}}, \quad (3.26)$$

onde  $R$  é a refletância,  $\alpha$  o coeficiente de absorção e  $t$  a espessura do filme.

Os espectros de transmitância e refletância foram obtidos na região de comprimento de onda entre 200 e 2500 nm. Para a determinação das propriedades óptica, filmes de a-C:H, a-C:N:H e a-C:F:H foram depositados sobre substratos de quartzo. As medidas foram realizadas utilizando o espectrofotômetro Perkin Elmer Lambda 9 instalado no Instituto de Óptica Quântica do Instituto de Física “Gleb Wataguin” da Unicamp. O equipamento utiliza duas fontes de radiação, uma lâmpada de deutério para emissão na região do UV (200-400 nm)

e uma lâmpada halógena para emissão na região do VIS (400-700nm) e do NIR (700-2500). O sistema também conta com dois detectores, uma fotomultiplicadora para detecção na região do UV/VIS e um detector de PbS para a detecção na região do NIR. As trocas de lâmpada e detectores são automáticas durante a varredura do monocromador. Para as medidas de refletância espectral utiliza-se uma esfera integradora revestida internamente com Sulfato de Bário (BaSO<sub>4</sub>), que é um refletor praticamente ideal.

### 3.3.5 - Nanoindentação

Alterações nas propriedades mecânicas dos filmes estudados foram investigadas pela técnica de nanoindentação. Nos ensaios de nanoindentação mede-se continuamente a carga aplicada, o tempo e a profundidade durante a penetração da ponta de diamante do nanoindentador. Relacionando essas grandezas e levando em consideração o método proposto por Oliver e Pharr [64] um algoritmo do próprio equipamento fornece os valores da dureza e do módulo elástico para um ciclo completo de carregamento e descarregamento.

Definida como a medida da resistência à deformação plástica que um material apresenta, a dureza é sem dúvida uma das grandezas mais estudadas com relação às propriedades mecânicas de superfície. A primeira definição de dureza foi baseada no fato de um material mineral riscar ou não outro material, a partir disso eram feitas escalas de dureza dos materiais, a escala Mohs. As técnicas convencionais de medida de dureza consistem em pressionar a superfície do material com uma ponta de diamante ou de aço sob uma força (carga) conhecida. Diversas formas geométricas podem ser usadas: cônicas, esféricas, piramidais, etc. No processo mede-se a carga aplicada e as dimensões da impressão residual na superfície da amostra. A dureza ( $H$ ), em geral, é obtida pela razão entre a carga aplicada ( $P$ ) e a área projetada ( $A$ ) da deformação plástica produzida,

$$H = \frac{P}{A}. \quad (3.27)$$

Nos métodos convencionais de dureza e microdureza, a área projetada é determinada por meio de microscopia ótica.

As propriedades mecânicas de filmes finos ou de materiais modificados na região próxima da superfície (por implantação ou irradiação iônica, implantação a plasma, etc) não podem ser determinadas pelos testes convencionais. Nesses casos a correta determinação das propriedades mecânicas exige que a profundidade da penetração seja menor que a espessura do filme ou da região modificada próxima da superfície, o que se consegue usando baixos valores de carga (tipicamente da ordem de mN). Desta forma, a utilização de meios ópticos na determinação das dimensões da deformação plástica deixada na superfície se torna impraticável.

A técnica de nanoindentação permite a determinação das propriedades mecânicas em regiões próximas à superfície de filmes finos ou de materiais em *bulk*. Nos equipamentos de nanoindentação a profundidade é medida através de um sensor de profundidade. No experimento uma carga,  $P$  é aplicada a um indentador (uma ponta de diamante) em contato com a superfície da amostra. Durante a análise são medidos constantemente a carga aplicada, a profundidade do penetrador e o tempo.

A Figura 3.12 mostra uma curva típica de aplicação e alívio de cargas (carregamento e descarregamento) em função da profundidade do indentador em relação à superfície da amostra. O comportamento parabólico da curva está associado a deformações elasto-plásticas durante o carregamento [65]. Tanto a carga  $P$  quanto à profundidade de indentação aumentam com o tempo até os valores máximos,  $P_{máx}$  e  $h_{máx}$ . Durante o descarregamento verifica-se que uma deformação plástica de profundidade  $h_f$  reside na superfície da amostra. Segundo Oliver e Pharr [64], a curva de descarregamento é dada por uma função de potência.

$$P = \alpha(h - h_f)^m, \quad (3.28)$$

onde  $\alpha$  é uma constante de proporcionalidade e  $m$  uma constante da ponta do penetrador.

A Figura 3.13 mostra o perfil da superfície da amostra durante e após um ensaio de nanoindentação. Diferentemente dos métodos convencionais onde a área projetada é necessária para a determinação da dureza, na nanoindentação a área projetada é determinada a partir de um ciclo completo de carregamento-descarregamento.

Uma vez conhecida a profundidade de contato, definida na Figura 3.13 e a geometria do indentador determina-se a área projetada  $A$ , a área da indentação quando  $P = P_{máx}$ . Para um

indentador ideal do tipo Berkovich<sup>2</sup>, a área projetada  $A$  e a profundidade de contato  $h_c$  (definida na Figura 3.13), obedecem à seguinte relação [65]:

$$A = 24,5h_c^2. \quad (3.29)$$

A nanodureza do material é dada por:

$$H = \frac{P_{máx}}{24,5h_c^2}, \quad (3.30)$$

A análise dos resultados é feita com base num método proposto por Oliver e Pharr [64] que leva em consideração que o indentador não é perfeitamente rígido, sofrendo uma pequena deformação elástica durante o experimento. Assim, na análise da curva carga deslocamento define-se o chamado módulo elástico reduzido  $E_r$ , que é dado pela equação abaixo [65]:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1-\nu^2)}{E} + \frac{(1-\nu_i^2)}{E_i}, \quad (3.31)$$

onde  $E$  e  $\nu$  são respectivamente o módulo elástico e a razão de Poisson da amostra, e  $E_i$  e  $\nu_i$  são os mesmos parâmetros para o indentador.

---

<sup>2</sup> Ponta de diamante na forma de uma pirâmide de três lados, com cada lado formando um ângulo de 65,3° com um plano normal à base da pirâmide.

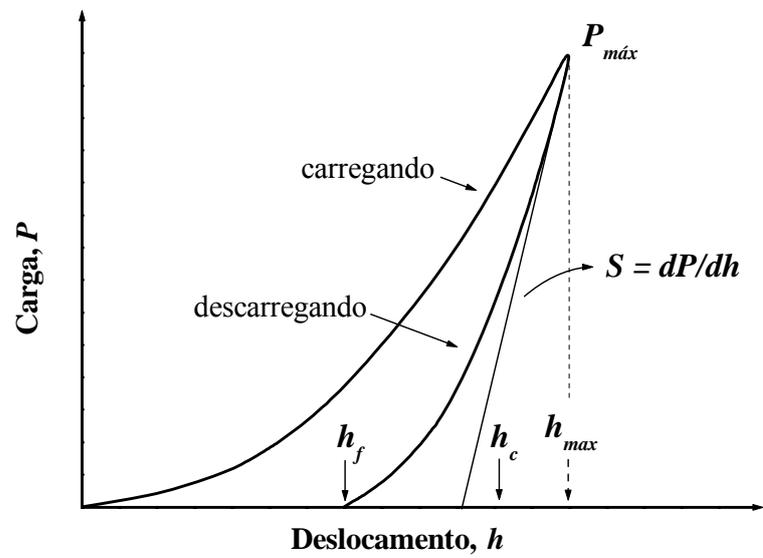


Figura 3.12. Curva típica de carga em função do deslocamento do indentador em relação à superfície da amostra. (adaptado de [65])

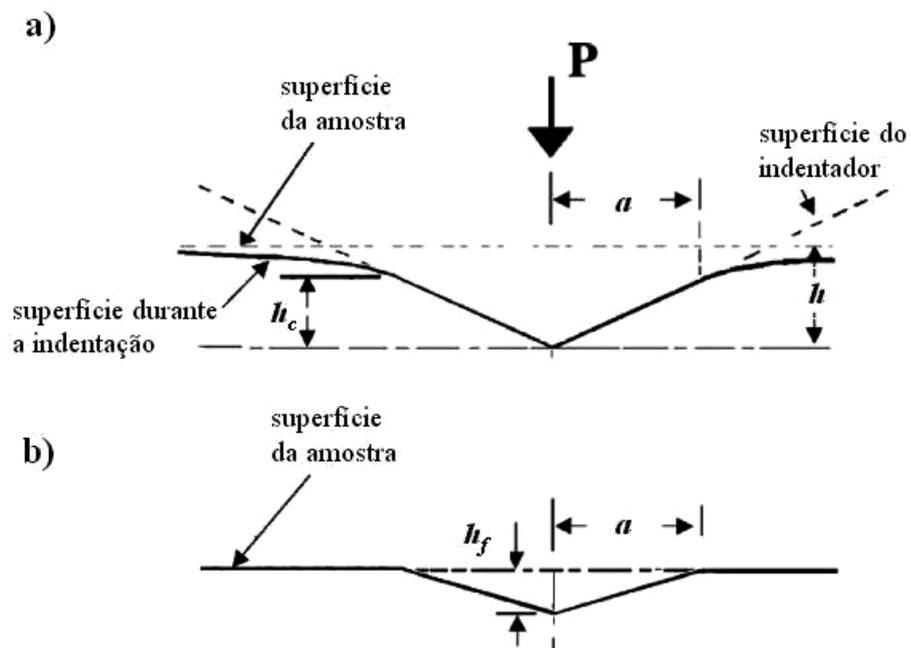


Figura 3.13. Perfil da superfície de uma amostra (a) durante e (b) após um ensaio de nanoindentação. (adaptado de [65])

Segundo Oliver e Pharr, a profundidade de contato é dada por [65]:

$$h_c = h_{m\acute{a}x} - \varepsilon \frac{P_{m\acute{a}x}}{S}, \quad (3.32)$$

$\varepsilon$  é uma constante que depende da geometria do indentador. Para um indentador Berkovich  $\varepsilon = 0,75$ . A grandeza  $S$ , chamada de rigidez (*stiffness*) é determinada pela inclinação da porção inicial da curva de descarregamento (Figura 3.12) [65],

$$S = \frac{dP}{dh}, \quad (3.33)$$

O módulo elástico reduzido está relacionado com os valores experimentais segundo a expressão [65]:

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{S}{\sqrt{A}}. \quad (3.34)$$

A partir de um ciclo completo de carregamento e descarregamento determina-se o valor de  $h_c$  através da equação (3.32), a dureza é calculada pela expressão (3.30). O módulo elástico é calculado combinando as equações (3.31) e (3.34).

A dureza e módulo elástico das amostras estudadas foram determinadas através do nanoindentador Nano Indenter XP do departamento de física da UFPR-PR. O equipamento possui um sensor de profundidade capaz de operar com valores de carga entre 1  $\mu$ N e 500mN, a resolução em profundidade é melhor que 0,1 nm. Os ensaios foram realizados com uma ponta Berkovich, em cada amostra foram efetuadas 12 indentações distribuídas numa matriz 3 x 4, separadas por uma distância de 50  $\mu$ m. Para cada indentação foram realizadas 8 curvas de carregamento e descarregamento, as cargas máximas foram fixadas em: 0,15625 mN, 0,3125 mN, 0,625 mN, 1,25 mN, 2,5 mN, 5 mN, 10 mN e 20 mN.

### 3.3.6 - Tensão Interna

A tensão mecânica residual observada após a deposição de filmes surge basicamente devido à diferença entre os coeficientes de dilatação térmica do filme e do substrato e devido a alterações na microestrutura do filme durante o seu crescimento. Assim, a tensão mecânica total pode ser escrita como a soma da componente térmica  $\sigma_{term}$  e da componente interna ou de crescimento  $\sigma_{int}$ :

$$\sigma_{mec} = \sigma_{term} + \sigma_{int}, \quad (3.35)$$

A componente  $\sigma_{int}$  sempre está presente nos filmes, independentemente das técnicas e parâmetros utilizados na sua deposição, sendo no entanto fortemente dependente dessas características. Geralmente a tensão interna é predominante na tensão total, de forma que a tensão de origem térmica pode ser desprezada [66].

A tensão interna pode ser calculada a partir da medida da deformação no filme ou no substrato. Dois métodos podem ser utilizados: (i) a determinação do parâmetro de rede do filme ou do substrato através da técnica de difração de raios-X ou difração de elétrons e (ii) a determinação da curvatura do conjunto filme-substrato, através do método da flexão.

No método da flexão é necessário utilizar substratos flexíveis, que possam ser deformados pela ação da tensão gerada pelo filme. A tensão armazenada no filme pode ser de tração ou de compressão. Se a tensão for trativa, o conjunto filme-substrato se curva de forma côncava, o filme se contrai sobre o substrato (Figura 3.14-a). Se a tensão for compressiva, o conjunto-filme substrato se curva de forma convexa, o filme se expande sobre o substrato (Figura 3.14-b).

A tensão residual armazenada no filme,  $\sigma_{int}$  é calculada a partir da deformação esférica sofrida pelo conjunto filme-substrato pela equação de Stoney [67]:

$$\sigma_{int} = \frac{E_s}{6(1-\nu_s)} \frac{t_s^2}{t} \left( \frac{1}{R_0} - \frac{1}{Rf} \right), \quad (3.36)$$

onde  $E_s$ ,  $\nu_s$  são respectivamente, o módulo elástico e a razão de Poisson do substrato,  $t_s$  é a

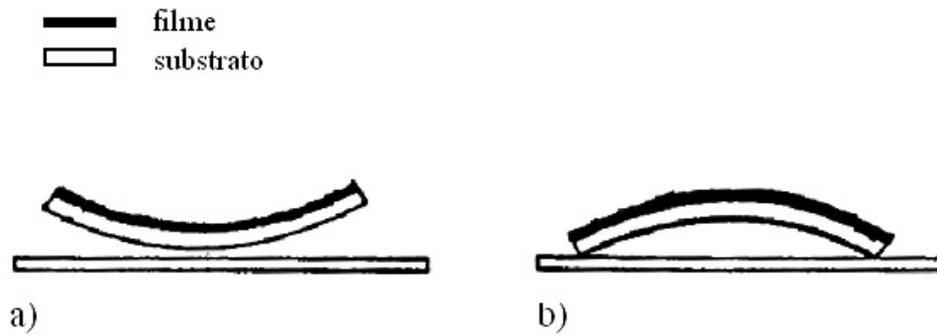


Figura 3.14. Deformação esférica produzida por um filme sob tensão mecânica de (a) tração e (b) compressão. (adaptado de [68])

espessura do substrato,  $t$  a espessura do filme,  $R_0$  e  $R_f$  são os raios de curvatura do substrato sem o filme e do conjunto filme-substrato, respectivamente. A equação de Stoney é válida quando  $t / t_s < 0,05$  [69].

Neste trabalho utilizamos a técnica de perfilometria para determinar o raio da deformação esférica do conjunto filme-substrato antes e após as irradiações. Através da técnica mede-se a altura de um arco de 1 cm de comprimento na direção longitudinal das amostras, conforme a Figura 3.15. A partir do valor da altura do arco, os valores de  $R_0$  e  $R_f$  foram calculados usando uma relação de triângulos. Com base nesse valor a variação na tensão interna armazenada pode ser obtida através da equação (3.36). Os valores das constantes usadas na equação são:  $E_s = 130$  GPa e  $\nu_s = 0,28$  [70].

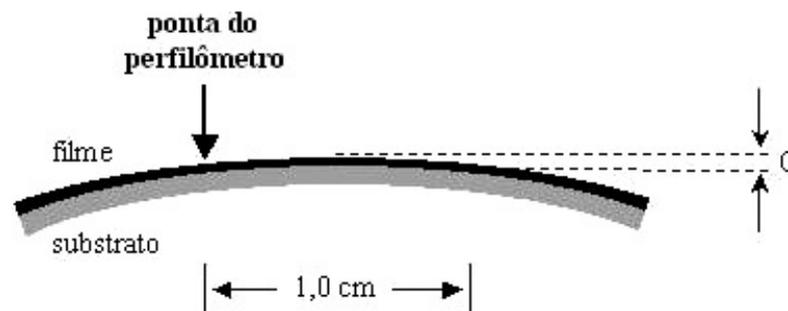


Figura 3.15. Esquema ilustrando o arranjo experimental usado para a determinação da tensão interna através do método da flexão. A ponta do perfilômetro varre um arco de 1 cm na direção longitudinal do conjunto filme-substrato, C representa a altura desse arco.

## Capítulo 4 - Resultados

### 4.1 - Composição e Densidade dos Filmes Como Depositados

Os filmes como depositados foram caracterizados através das técnicas de análise por feixes de íons. A densidade atômica foi calculada combinando os valores do número de átomos por  $\text{cm}^2$ , obtidos por RBS com medidas da espessura dos filmes, obtidas por perfilometria. A composição elementar das amostras foi obtida por NRA. A Tabela 4.1 apresenta os valores de composição e densidade dos filmes de a-C:H, a-C:N:H e a-C:F:H como depositados. Também são indicados os valores da pressão parcial dos gases que entram na câmara durante o crescimento dos três filmes.

**Tabela 4.1. Composição química e densidade atômica dos filmes de a-C:H, a-C:N:H e a-C:F:H como depositados. São indicados os valores das pressões parciais dos gases que compõem a atmosfera precursora durante a deposição de cada um dos filmes.**

Atmosfera precursora pressão parcial (%)			Filme	Espessura (Å)	Densidade ( $10^{23}$ at. $\text{cm}^{-3}$ )	Composição (at %)			
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CF <sub>4</sub>				C	F	N	H
100	—	—	a-C:H	2070	1,4	72	—	—	28
60	40	—	a-C:N:H	1940	1,5	68	—	10	22
40	—	60	a-C:F:H	2140	1,2	75	10	—	15

### 4.2 - Composição e Densidade dos Filmes Irrradiados

Através da técnica de NRA foram determinados os perfis de concentração de H, N e F nas três amostras estudadas, antes e após as irradiações com  $\text{N}^+$  e  $\text{Xe}^{++}$ . A seguir serão apresentados os resultados obtidos pelas análises de NRA.

### 4.2.1 - Concentração de Hidrogênio

A concentração de hidrogênio nos três filmes, antes e após as irradiações com  $N^+$  e  $Xe^{++}$  foi investigada através da reação nuclear  $^1H(^{15}N, \alpha\gamma)^{12}C$  com ressonância em 6,385 MeV. A Figura 4.1 mostra a variação na concentração de H em função da profundidade, para filmes de a-C:H irradiados com diferentes fluências de  $N^+$ . Observa-se que o aumento na fluência de irradiação provoca um decréscimo na concentração de H em toda a espessura do filme. Para altas fluências de irradiação (acima de  $1 \times 10^{16} N/cm^2$ ) a concentração de H não sofre variações significativas. O filme de a-C:H como depositado apresenta aproximadamente 28 % at. de H, após a máxima fluência de irradiação esse valor diminui para cerca de 14 % at..

As Figuras 4.2 e 4.3 mostram a variação na concentração de H em função da profundidade para os filmes de a-C:N:H e a-C:F:H irradiados com diferentes fluências de  $N^+$ , respectivamente. Verifica-se nessas figuras que ambos os filmes como depositados apresentam um pico superficial mais acentuado de H. A presença desse pico indica que a superfície dessas amostras possui uma elevada concentração de ligações terminais do tipo  $CH_n$ . Durante o processo de irradiação observa-se um decréscimo na concentração de H, tanto no interior quanto na superfície dos filmes de a-C:N:H e a-C:F:H. Os resultados mostram que, após a máxima fluência de  $N^+$  a concentração de hidrogênio decresce de  $\approx 22\%$  at. para  $\approx 10\%$  at. na

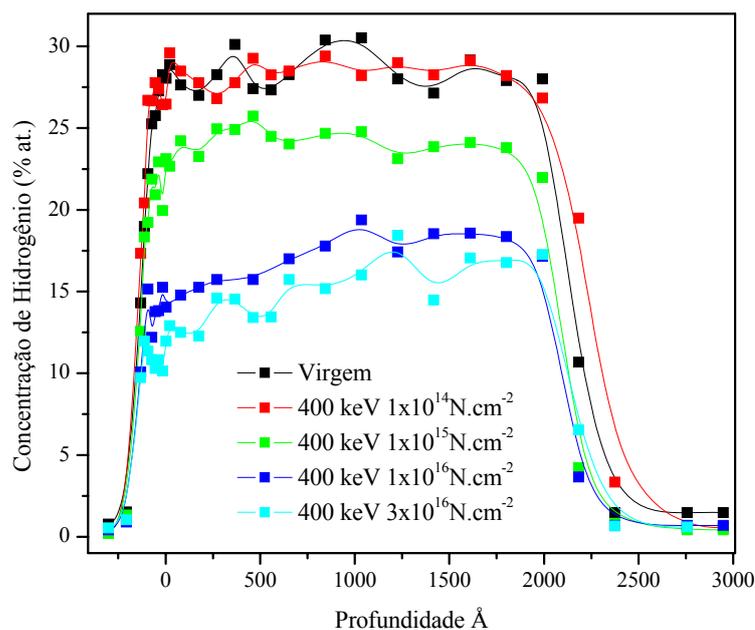


Figura 4.1. Concentração atômica de H em função da profundidade, para o filme de a-C:H como depositado e irradiado com diferentes fluências de  $N^+$ . As linhas cheias são para guiar os olhos.

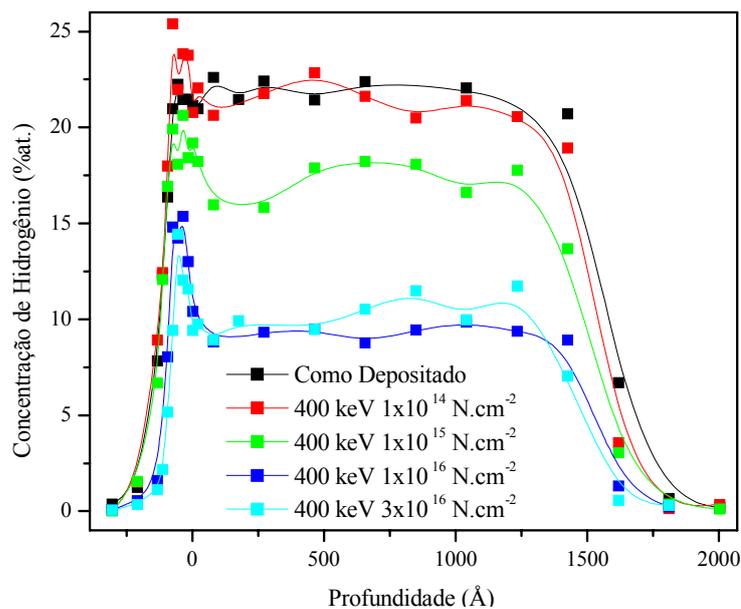


Figura 4.2. Concentração atômica de H em função da profundidade, para o filme de a-C:N:H como depositado e irradiado com diferentes fluências de  $N^+$ . As linhas cheias são para guiar os olhos.

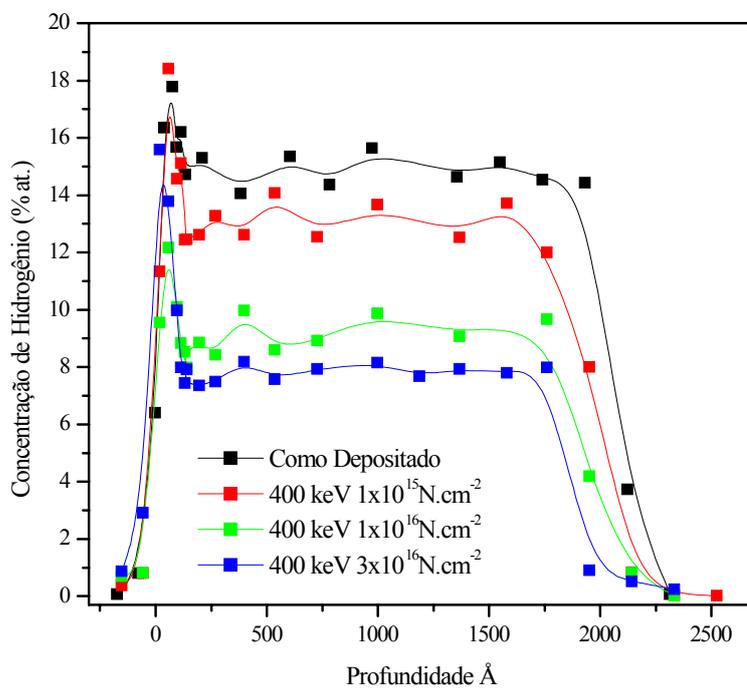
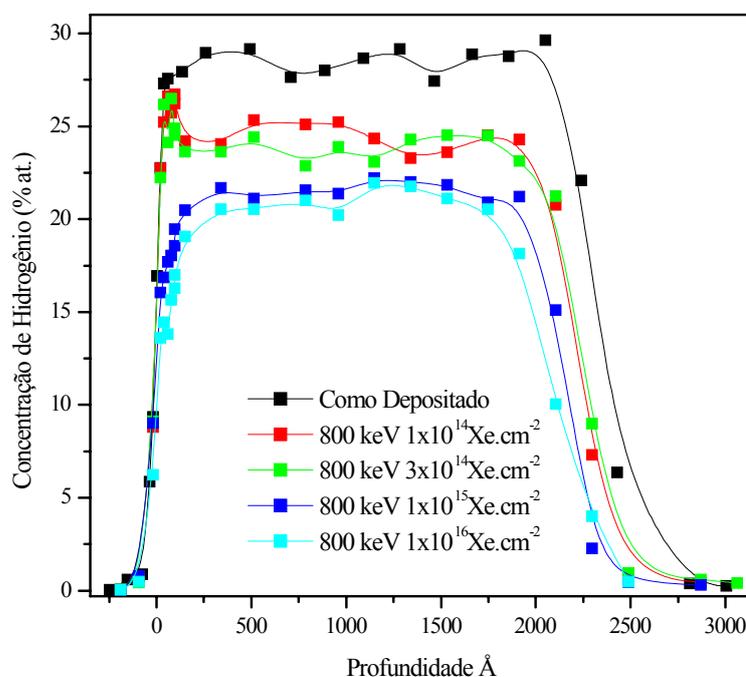


Figura 4.3. Concentração atômica de H em função da profundidade, para o filme de a-C:F:H como depositado e irradiado com diferentes fluências de  $N^+$ . As linhas cheias são para guiar os olhos.

amostra de a-C:N:H, enquanto que na amostra de a-C:F:H ocorre uma redução de  $\approx 15\%$  at. para  $\approx 8\%$  at.. De modo semelhante ao que ocorre nos filmes de a-C:H, para fluências maiores que  $1 \times 10^{16} \text{ N}^+$ , a concentração de H nos filmes de a-C:N:H e a-C:F:H praticamente não sofre alterações.

As Figuras 4.4, 4.5 e 4.6 mostram as variações na concentração de H em função da profundidade durante as irradiações com  $\text{Xe}^{++}$  nas amostras de a-C:H, a-C:N:H e a-C:F:H, respectivamente. De forma semelhante ao que ocorre nos filmes irradiados com  $\text{N}^+$ , a concentração de H decresce com o aumento da fluência de irradiação de  $\text{Xe}^{++}$ . No entanto, verifica-se que, durante as irradiações de  $\text{Xe}^{++}$  a concentração residual de H já satura para fluências a partir de  $1 \times 10^{15} \text{ N}^+$ . Verifica-se ainda que após a máxima fluência de  $\text{Xe}^{++}$  ( $1 \times 10^{16}$ ), a concentração residual de H é sempre superior àquelas obtidas após a máxima fluência de  $\text{N}^+$  ( $3 \times 10^{16}$ ), onde predomina o freamento eletrônico. Tais fatos são mais facilmente observados nas Figuras 4.7 e 4.8, que mostram o valor da concentração média de H ao longo da espessura dos filmes de a-C:H, a-C:N:H e a-C:F:H em função da densidade total de energia depositada e da fluência de irradiação de  $\text{N}^+$  e  $\text{Xe}^{++}$ , respectivamente. Basicamente, a dinâmica de perda de H nas amostras estudadas segue as mesmas tendências.



**Figura 4.4.** Concentração atômica de H em função da profundidade, para o filme de a-C:H como depositado e irradiado com diferentes fluências de  $\text{Xe}^{++}$ . As linhas cheias são para guiar os olhos.

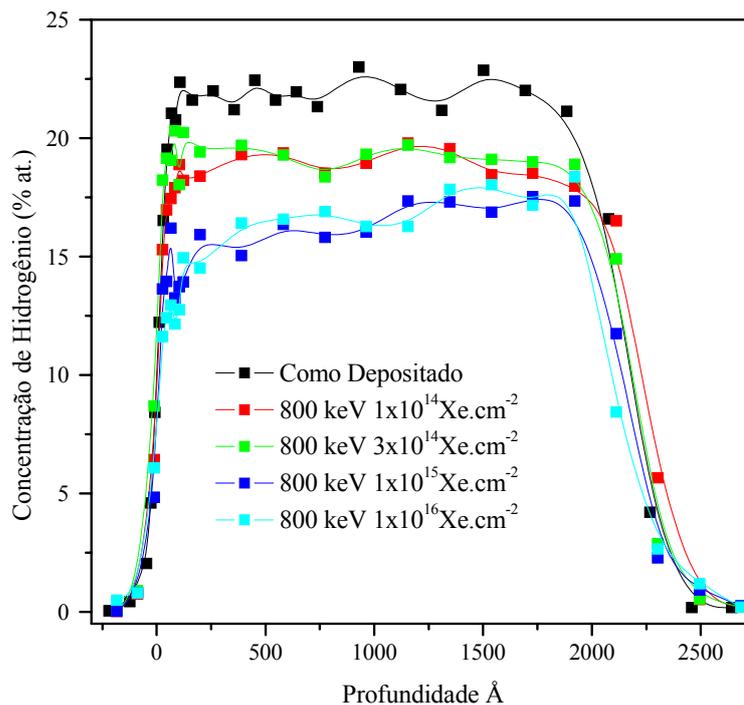


Figura 4.5. Concentração atômica de H em função da profundidade, para o filme de a-C:N:H como depositado e irradiado com diferentes fluências de Xe<sup>++</sup>. As linhas cheias são para guiar os olhos.

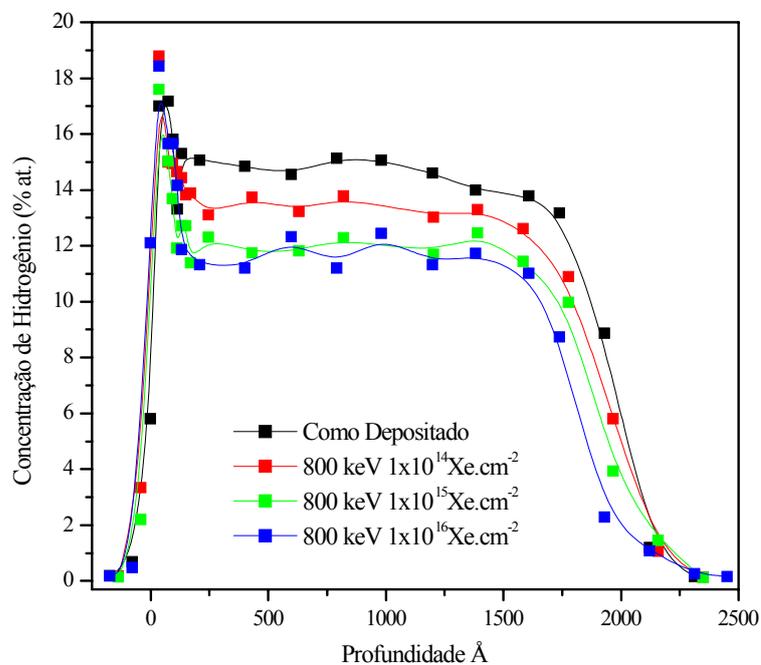


Figura 4.6. Concentração atômica de H em função da profundidade, para o filme de a-C:F:H como depositado e irradiado com diferentes fluências de Xe<sup>++</sup>. As linhas cheias são para guiar os olhos.

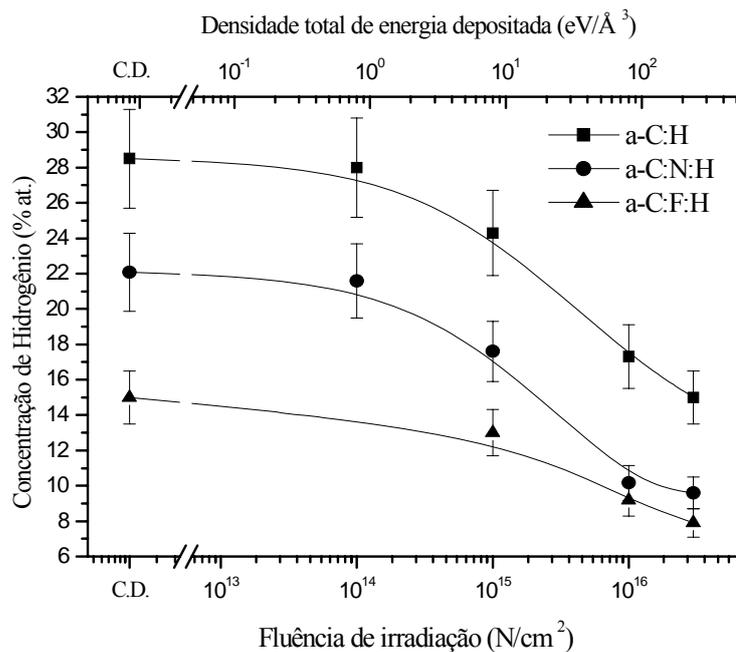


Figura 4.7. Concentração de hidrogênio para os filmes de a-C:H, a-C:N:H e a-C:F:H como função da fluência de irradiação de  $\text{N}^+$  e da densidade total de energia depositada. As linhas cheias são para guiar os olhos.

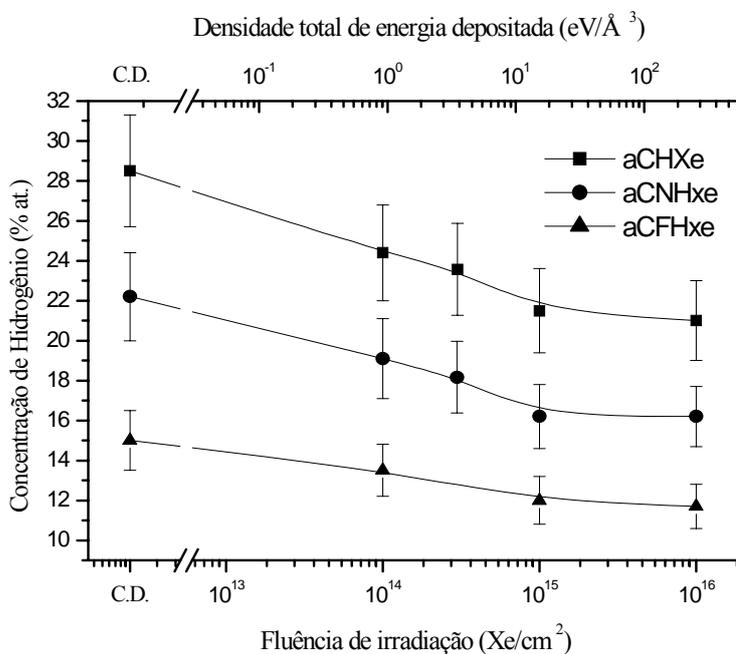
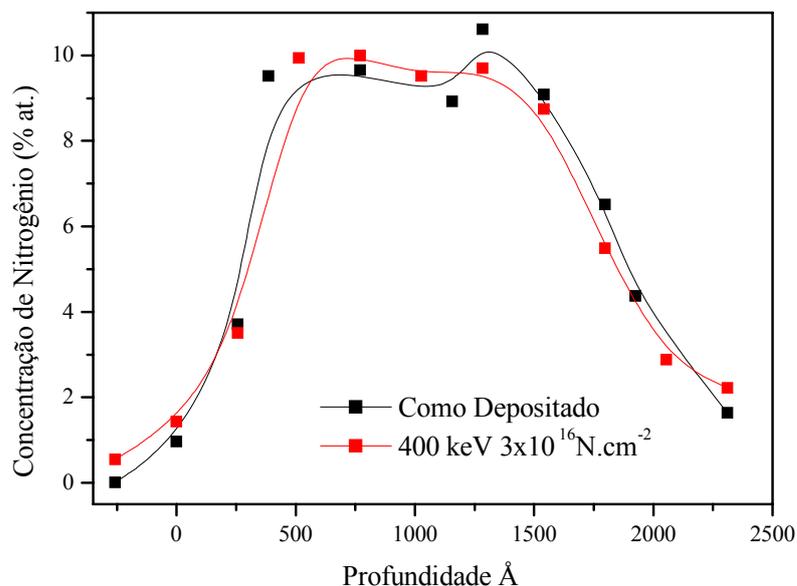


Figura 4.8. Concentração de hidrogênio para os filmes de a-C:H, a-C:N:H e a-C:F:H como função da fluência de irradiação de  $\text{Xe}^{++}$  e da densidade total de energia depositada. As linhas cheias são para guiar os olhos.

Entretanto, durante as irradiações com  $\text{Xe}^{++}$  nos três filmes estudados, a taxa de variação na concentração de H é maior para baixas fluências de irradiação e a concentração residual de H satura em valores de concentração superiores aos observados durante as irradiações com  $\text{N}^+$ . Maiores detalhes serão apresentados no Capítulo 5.

#### 4.2.2 - Concentração de Nitrogênio

A Figura 4.9 mostra os resultados da análise da concentração de nitrogênio para o filme de a-C:N:H como depositado e irradiado com a máxima fluência de  $\text{N}^+$ . Os espectros foram obtidos a partir da reação nuclear  $^{15}\text{N}(^1\text{H}, \alpha\gamma)^{12}\text{C}$  com ressonância em 429 keV. A concentração de N no filme de a-C:N:H como depositado é de  $\approx 10\%$  at.. Observa-se que entre a amostra como depositada e irradiada com a maior fluência de  $\text{N}^+$  não ocorre variação na concentração de N. Após a máxima fluência de  $\text{Xe}^{++}$ , a concentração de N no filme de a-C:N:H também permanece inalterada (o perfil de N nas amostras irradiadas com  $\text{Xe}^{++}$  não é mostrado nesse trabalho).



**Figura 4.9.** Concentração atômica de N em função da profundidade para o filme de a-C:N:H como depositado e irradiado com a máxima fluência de  $\text{N}^+$ . As linhas cheias são para guiar os olhos.

### 4.2.3 - Concentração de Flúor

A Figura 4.10 mostra a concentração atômica de flúor nas amostras de a-C:F:H como depositada e irradiada com diferentes fluências de  $N^+$ . Os espectros foram obtidos a partir da reação  $^{19}F(p, \alpha\gamma)^{16}O$  com ressonância em 340 keV e largura de 3,0 keV, observa-se que, após a máxima fluência de  $N^+$  ocorre um decréscimo na concentração de F de  $\approx 10\%$  at. para  $\approx 9$  at.. O mesmo é observado durante as irradiações com  $Xe^{++}$ , conforme a Figura 4.11. Entretanto, após a máxima fluência de  $Xe^{++}$ , a concentração de F decresce de  $\approx 10\%$  at. para  $\approx 7\%$  at..

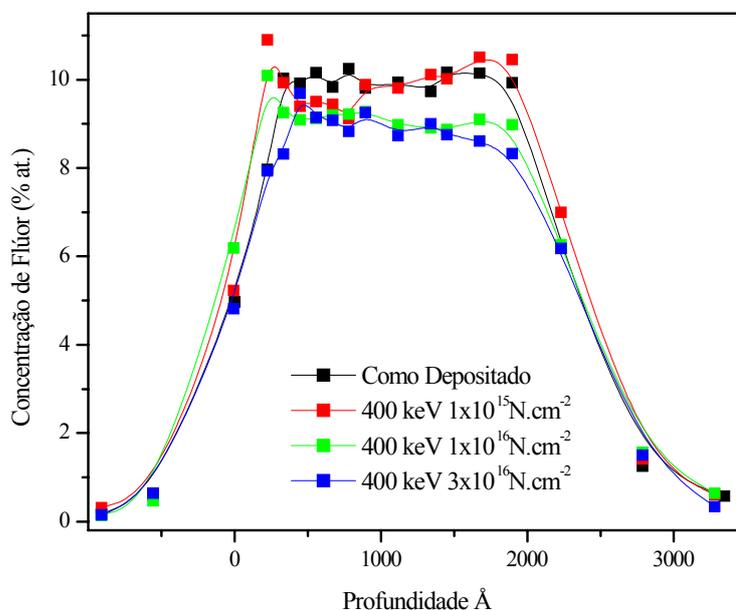


Figura 4.10. Concentração atômica de F em função da profundidade, para o filme de a-C:F:H como depositado e irradiado com diferentes fluências de  $N^+$ . As linhas cheias são para guiar os olhos.

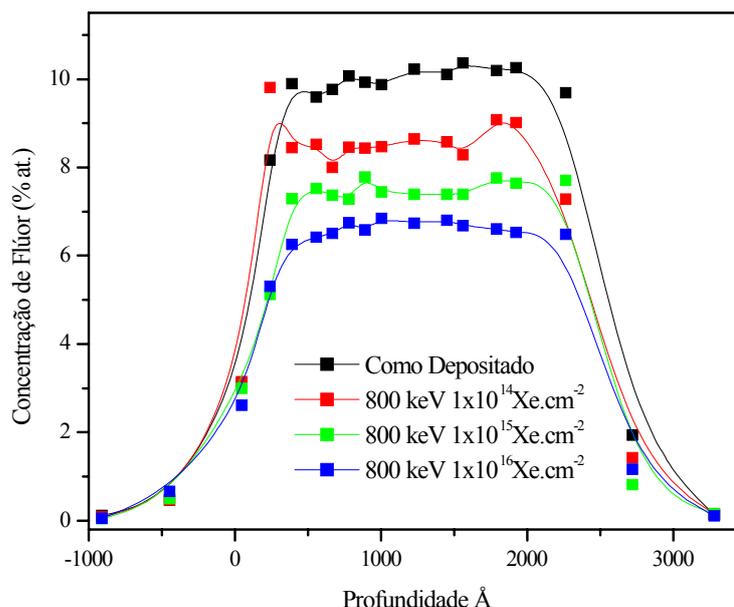


Figura 4.11. Concentração atômica de F em função da profundidade, para o filme de a-C:F:H como depositado e irradiado com diferentes fluências de  $\text{Xe}^{++}$ . As linhas cheias são para guiar os olhos.

#### 4.2.4 – Espessura e Densidade

Após as irradiações com  $\text{N}^+$  ou  $\text{Xe}^{++}$ , verifica-se um aumento na espessuras de todos os filmes. A Figura 4.12 mostra as variações nas espessuras para os filmes de a-C:H, a-C:N:H e a-C:F:H durante as irradiações com  $\text{N}^+$ . Na Figura 4.13 temos as variações na espessura dos três filmes durante as irradiações com  $\text{Xe}^{++}$ .

Acompanhada pelas alterações na espessura, verificou-se uma variação na densidade atômica das amostras durante o processo de irradiação. A densidade atômica dos filmes foram determinadas combinando os valores da densidade de átomos por unidade de  $\text{cm}^2$ , obtidos por RBS com os valores da espessura dos filmes, obtidos por perfilometria. A Figura 4.14 mostra a variação na densidade atômica das amostras durante as irradiações de  $\text{N}^+$ . Verifica-se que o aumento na fluência de  $\text{N}^+$  provoca um decréscimo no valor da densidade de todos os filmes, o que está de acordo com o decréscimo na concentração de H durante as irradiações com  $\text{N}^+$  em todos os filmes e o decréscimo na concentração de F nos filmes de a-C:F:H.

A Figura 4.15 mostra a variação na densidade atômica das amostras de a-C:H, a-C:N:H e a-C:F:H durante as irradiações de  $\text{Xe}^{++}$ . De modo similar ao que ocorre durante as irradiações de  $\text{N}^+$ , observa-se que o aumento na fluência de  $\text{Xe}^{++}$  provoca um decréscimo na densidade de todas as amostras. Entretanto, após a máxima fluência de  $\text{Xe}^{++}$  a densidade de todos os filmes alcança valores inferiores aos obtidos durante as irradiações de  $\text{N}^+$ . Verifica-se ainda que

a taxa de decréscimo na densidade atômica desses filmes é maior que aquela durante as irradiações com  $N^+$ . Isto resulta da maior densidade de energia transferida durante as mesmas fluências de  $Xe^{++}$ .

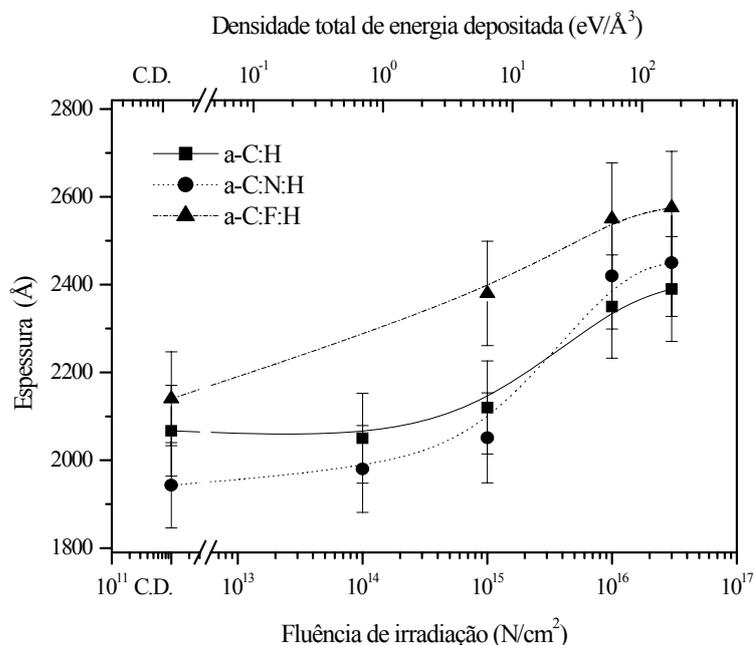


Figura 4.12. Espessura dos filmes de a-C:H, a-C:N:H e a-C:F:H como função da fluência de irradiação de  $N^+$  e da densidade total de energia depositada. As linhas cheias são para guiar os olhos.

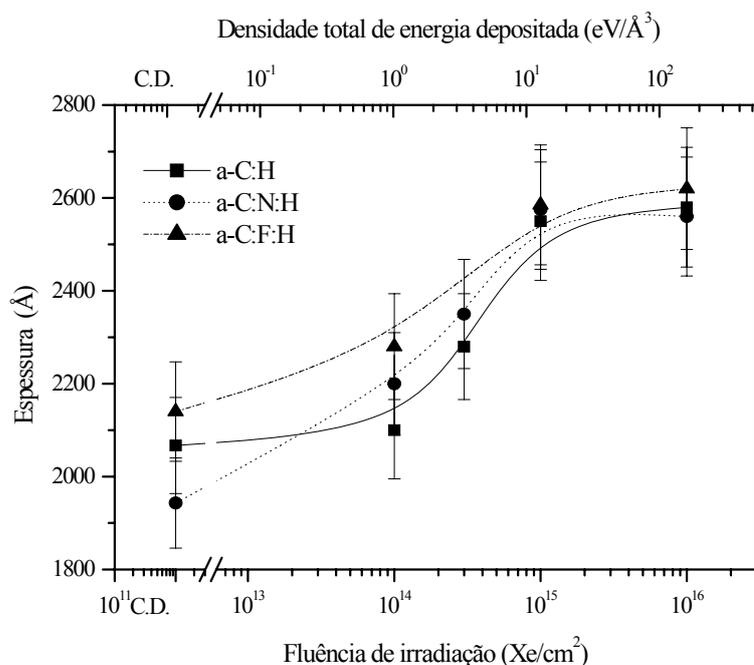


Figura 4.13. Espessura dos filmes de a-C:H, a-C:N:H e a-C:F:H como função da fluência de irradiação de  $Xe^{++}$  e da densidade total de energia depositada. As linhas cheias são para guiar os olhos.

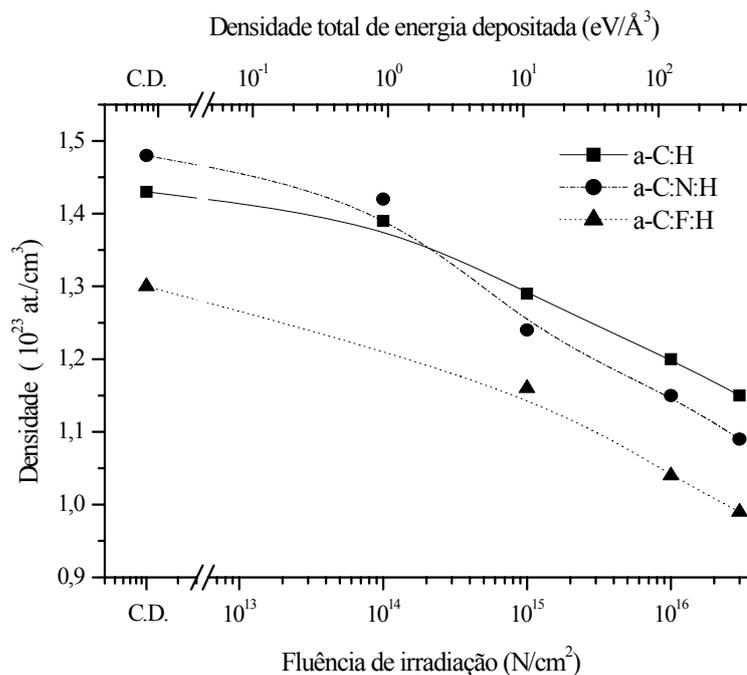


Figura 4.14. Densidade atômica dos filmes de a-C:H, a-C:N:H e a-C:F:H como função da fluência de irradiação de  $\text{N}^+$  e da densidade total de energia depositada. As linhas cheias são para guiar os olhos.

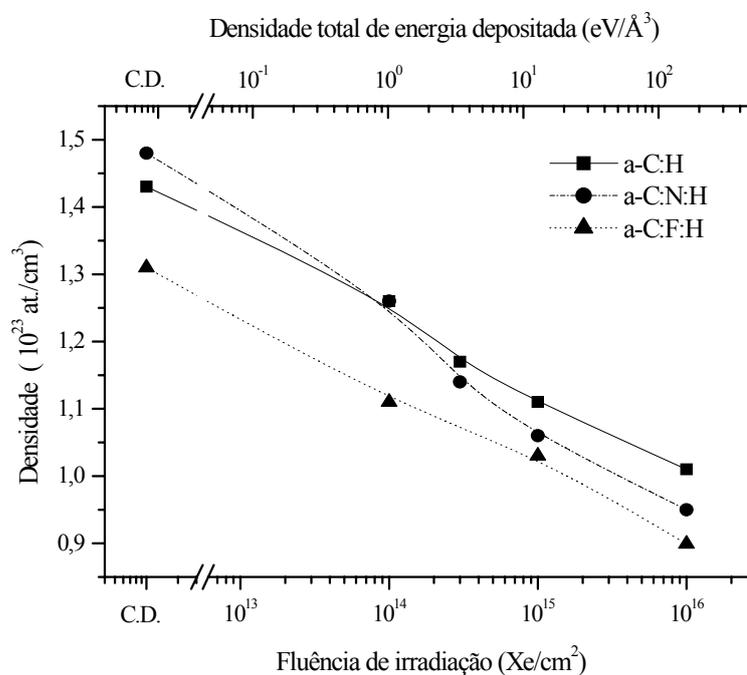


Figura 4.15. Densidade atômica dos filmes de a-C:H, a-C:N:H e a-C:F:H como função da fluência de irradiação de  $\text{Xe}^{++}$  e da densidade total de energia depositada. As linhas cheias são para guiar os olhos.

### 4.3 - Espectroscopia Raman

A estrutura de carbono dos filmes como depositados foi investigada através da técnica de micro-Raman. Os espectros Raman, antes da remoção do sinal de fundo para os filmes de a-C:H, a-C:N:H e a-C:F:H, como depositados são apresentados na Figura 4.16. Todos os espectros exibem uma larga banda assimétrica, formada pela sobreposição dos picos Raman G e D, uma característica típica de filmes de carbono amorfo. Em todos os casos, nota-se a presença de uma linha estreita e intensa, localizada em  $521\text{ cm}^{-1}$ . A presença dessa linha está associada ao modo normal de vibração do silício do substrato, o que é um indicativo de que os filmes como depositados apresentam certo grau de transparência na região de comprimento de onda da luz vermelha ( $632,9\text{ nm}$ ) do laser utilizado para excitação Raman. Observa-se ainda que os espectros dos filmes como depositado não apresentam sinal de fluorescência.

Para obter informações qualitativas a respeito da microestrutura dos filmes estudados, os espectros Raman foram tratados de acordo com o seguinte procedimento: (i) o sinal de fundo foi removido após o seu ajuste por uma curva polinomial, (ii) uma vez removido o sinal de fundo, o espectro total foi deconvolvido em duas gaussianas, associadas aos picos D e G.

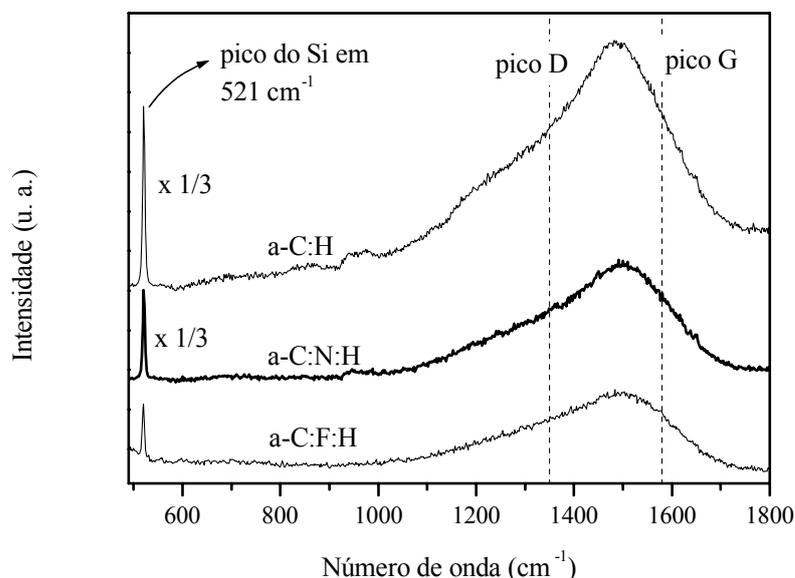


Figura 4.16. Espectro Raman antes da remoção do sinal de fundo para os filmes de a-C:H, a-C:N:H e a-C:F:H, como depositados. As linhas pontilhadas indicam as posições dos picos D ( $\approx 1350\text{ cm}^{-1}$ ) e G ( $\approx 1580\text{ cm}^{-1}$ ).

A Tabela 4.2 apresenta os parâmetros obtidos pelo ajuste dos espectros Raman para os três filmes como depositados. São indicados os valores da razão entre as intensidades dos picos D e G ( $I_D/I_G$ ), a posição ( $\omega$ ) e a largura ( $\Gamma$ ) dos picos D e G, respectivamente. Para os filmes de a-C:H e a-C:N:H a razão entre as intensidades dos picos D e G e a largura do pico G apresentam praticamente os mesmos valores,  $\approx 0,40$  e  $\approx 1495 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Estes resultados sugerem que a presença de 10 % at. de N praticamente não altera a estrutura C-sp<sup>2</sup> original do filme de a-C:H. No entanto, com a presença de 10 % at. de F, a posição do pico G ( $\approx 1518 \text{ cm}^{-1}$ ) e a razão  $I_D/I_G$  ( $\approx 0,74$ ) para o filme de a-C:F:H apresenta valores superiores aqueles apresentados pelos filmes de a-C:H e a-C:N:H como depositados.

O deslocamento na posição do G para maiores frequências está associado ao aumento de sítios C=C com ligações sp<sup>2</sup>, seja na forma de anéis ou de cadeias. Já o acréscimo na razão  $I_D/I_G$  indica, a princípio, um aumento no número e/ou tamanho de sítios C=C sp<sup>2</sup> contendo anéis de carbono hexagonais. Entretanto, a presença de picos largos no espectro de todos os filmes como depositados indica grandes distorções no ângulo das ligações C=C sp<sup>2</sup> [60], o que impede o estabelecimento da ordem planar gráfica como sugere a equação (3.23). Portanto, para o carbono amorfo a razão  $I_D/I_G$  está associada ao crescimento de anéis, mas não necessariamente ao tamanho da ordem planar. Assim, o aumento na razão  $I_D/I_G$  associado às grandes larguras dos picos Raman indica um maior conteúdo de anéis de carbono não hexagonais, tais como anéis distorcidos de 5 e 7 membros (pentágonos e heptágonos) [71]. Concluímos então que os três filmes como depositados apresentam uma certa concentração de ligações C=C sp<sup>2</sup> na forma de cadeias e anéis, e que essa concentração de C-sp<sup>2</sup> é maior nos filmes de a-C:F:H.

**Tabela 4.2. Parâmetros relacionados aos espectros Raman dos filmes de a-C:H, a-C:N:H e a-C:F:H como depositados: posição dos picos ( $\omega$ ), largura dos picos ( $\Gamma$ ) e razão entre as intensidades das bandas D e G ( $I_D/I_G$ ).**

Filme	$\omega_D$ (cm <sup>-1</sup> )	$\Gamma_D$ (cm <sup>-1</sup> )	$\omega_G$ (cm <sup>-1</sup> )	$\Gamma_G$ (cm <sup>-1</sup> )	$I_D/I_G$
a-C:H	1276	294	1496	183	0,41
a-C:N:H	1282	281	1495	180	0,40
a-C:F:H	1335	304	1518	179	0,74

A análise de micro-Raman também foi utilizada para monitorar alterações microestruturais durante a irradiação das amostras. A Figura 4.17 apresenta os espectros Raman, após a subtração do sinal de fundo, para o filme de a-C:H como depositado e irradiado com diferentes fluências de  $N^+$  a 400 keV. Todos os espectros estão ajustados por duas gaussianas caracterizando os picos G e D. Com o aumento na fluência de irradiação verifica-se que a posição do pico G sofre um gradual deslocamento para maiores frequências, indicando um aumento no tamanho e/ou número de sítios de  $C=C$   $sp^2$  na forma de cadeias ou anéis. Esse aumento resulta da conversão  $C-sp^3 \rightarrow C-sp^2$  induzida pela transferência de energia durante o processo de irradiação. No entanto, o aumento na razão  $I_D/I_G$  indica que predominantemente ocorre um aumento de sítios  $C=C$   $sp^2$  na forma de anéis. Como dissemos anteriormente, a presença de picos largos nos espectros indica distorção nas ligações  $C-sp^2$ , o que resulta na formação de anéis distorcidos e não hexagonais. Portanto, após a irradiação com  $N^+$  os filmes de a-C:H apresentam um aumento no número e/ ou tamanho de anéis não hexagonais, tais como pentágonos e heptágonos.

Verifica-se na Figura 4.17 que a intensidade do pico Raman, referente ao modo de vibração do Si do substrato ( $521\text{ cm}^{-1}$ ) sofre um decréscimo como o aumento na fluência de irradiação. Nota-se ainda que, para fluências maiores que  $1 \times 10^{16}\text{ cm}^{-1}$  ocorre um decréscimo na intensidade total do espectro Raman. Ambos os comportamentos estão associados com o

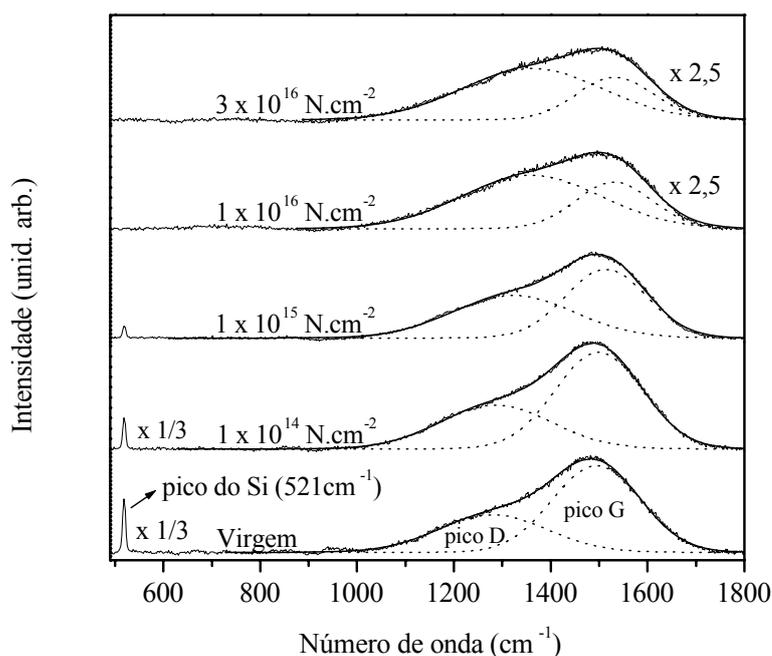


Figura 4.17. Espectros Raman para o filme de a-C:H como depositado e irradiados com  $N^+$  a 400 keV.

escurecimento do filme durante o processo de irradiação. O aumento na opacidade dos filmes está associado ao aumento na concentração de ligações C=C  $sp^2$ , maiores detalhes serão apresentados na seção-4.4.

As Figuras 4.19 e 4.20 mostram os espectros Raman para os filmes de a-C:N:H e a-C:F:H, respectivamente, como depositados e irradiados com diferentes fluências de  $N^+$  a 400 keV. De forma semelhante ao caso do filme de a-C:H, o aumento na fluência de irradiação de  $N^+$  resulta num progressivo deslocamento do pico G para maiores frequências e num aumento relativo na intensidade do pico D. Com o aumento na fluência de irradiação também são observados os decréscimos na intensidade do sinal do Si, e para altas fluências de irradiação um decréscimo na intensidade total dos espectros. Portanto, podemos concluir que da mesma forma que no filme de a-C:H, as irradiações de  $N^+$  nos filmes de a-C:N:H e a-C:F:H provocam um aumento no número e/ou tamanho de sítios de C=C com ligações  $sp^2$  contendo anéis distorcidos.

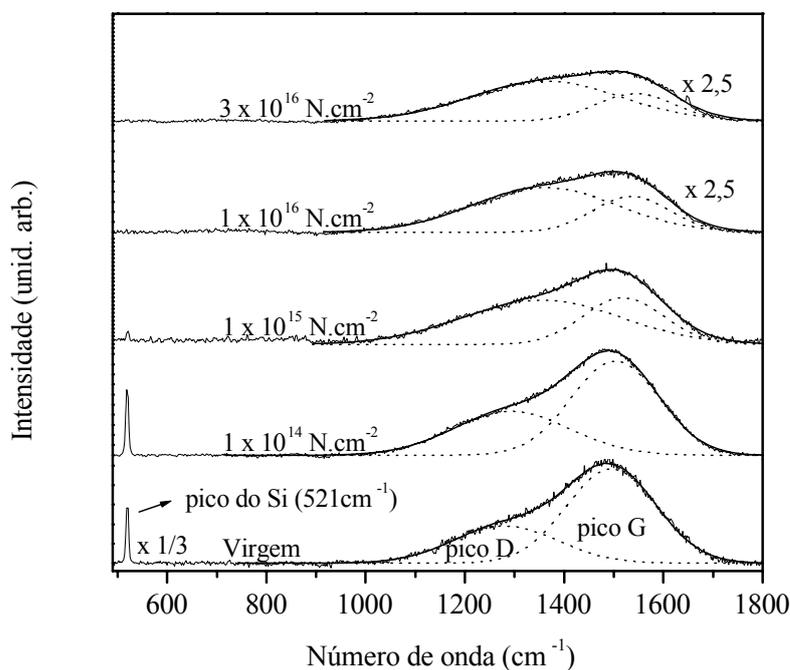
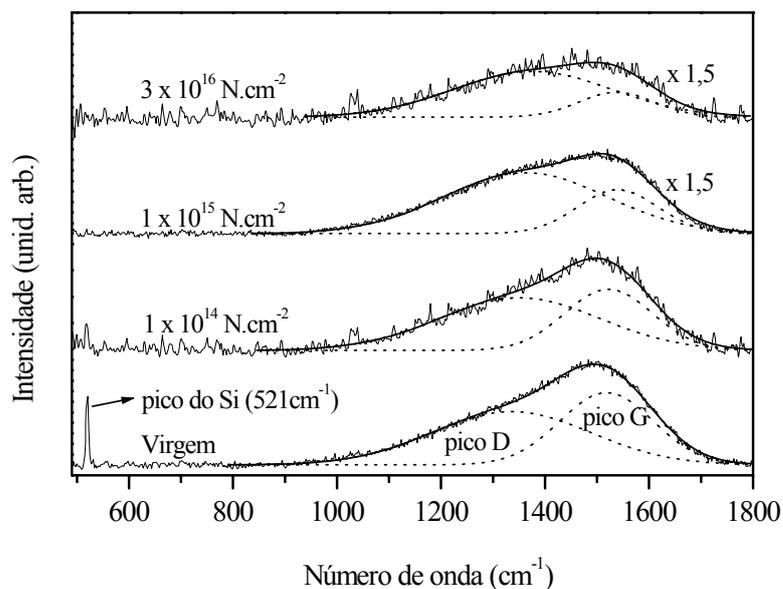


Figura 4.18. Espectros Raman para o filme de a-C:N:H como depositado e irradiados com  $N^+$  a 400 keV.



**Figura 4.19.** Espectros Raman para o filme de a-C:F:H como depositado e irradiados com  $N^+$  a 400 keV.

As Figuras 4.21, 4.22 e 4.23 mostram os espectros Raman para os filmes de a-C:H, a-C:N:H e a-C:F:H, como depositados e irradiados com diferentes fluências de  $Xe^{++}$  a 800 keV. Para os três casos os efeitos das irradiações de  $Xe^{++}$  na microestrutura das amostras estudadas são semelhantes aqueles provocados pelas irradiações de  $N^+$ . Exceto que, para a máxima irradiação com  $Xe^{++}$  o aumento da intensidade relativa do pico D, e conseqüentemente o aumento da razão  $I_D/I_G$  para os três filmes é menor comparado aquele alcançado com a máxima irradiação de  $N^+$ . O escurecimento dos filmes durante as irradiações com  $Xe^{++}$  também é observado, no entanto, a intensidade do sinal do Si do substrato vai a zero para fluências menores que durante as irradiações de  $N^+$ . Esses resultados mostram que as irradiações com  $Xe^{++}$  nos três filmes provocam um aumento no número e/ou tamanho de sítios de C=C com ligações  $sp^2$  contendo anéis distorcidos. É interessante mencionar que nenhuma das amostras irradiadas com íons de  $N^+$  ou de  $Xe^{++}$  apresentaram sinais de fluorescência nos seus respectivos espectros Raman.

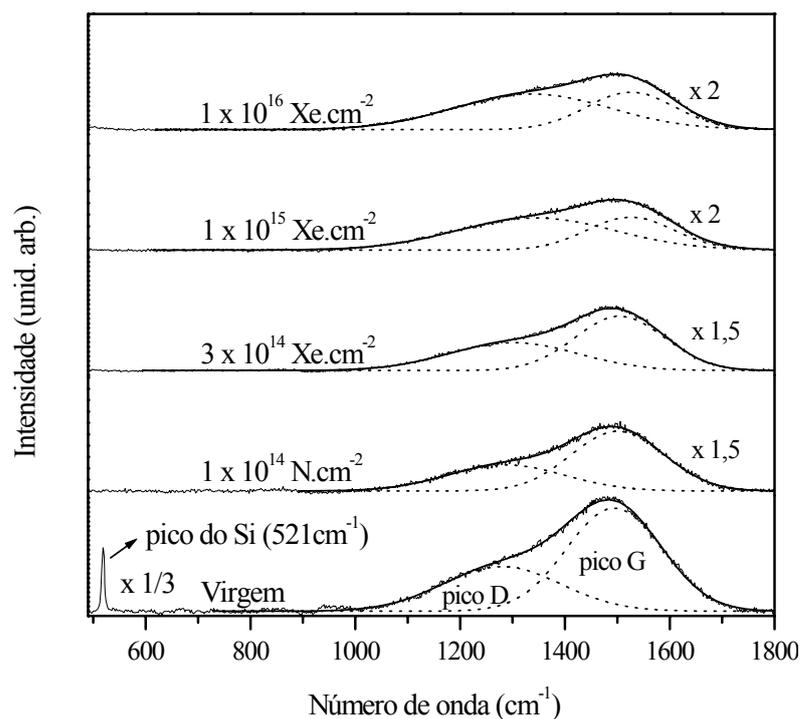


Figura 4.20. Espectros Raman para o filme de a-C:H como depositado e irradiados com  $Xe^{++}$  a 800 keV.

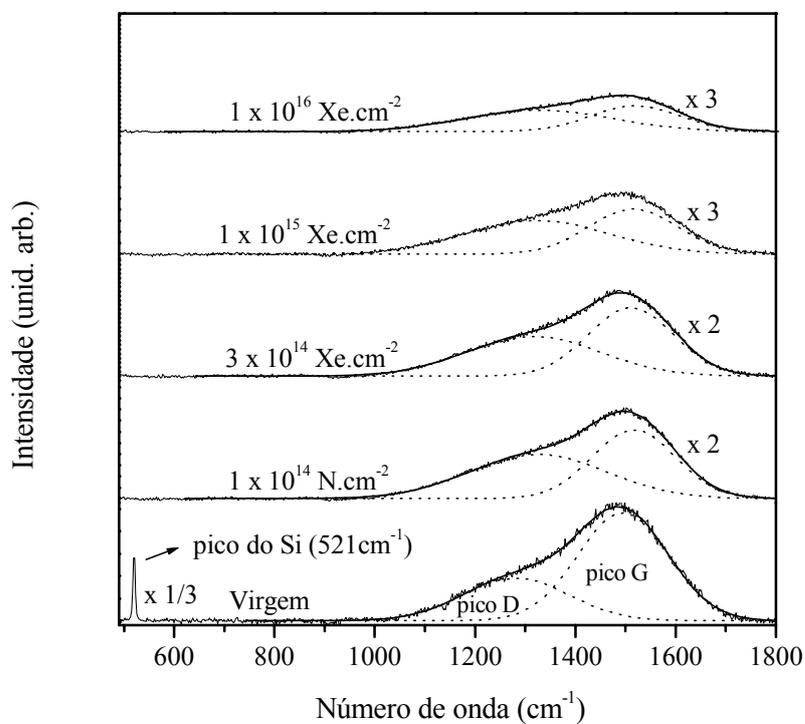


Figura 4.21. Espectros Raman para o filme de a-C:N:H como depositado e irradiados com  $Xe^{++}$  a 800 keV.

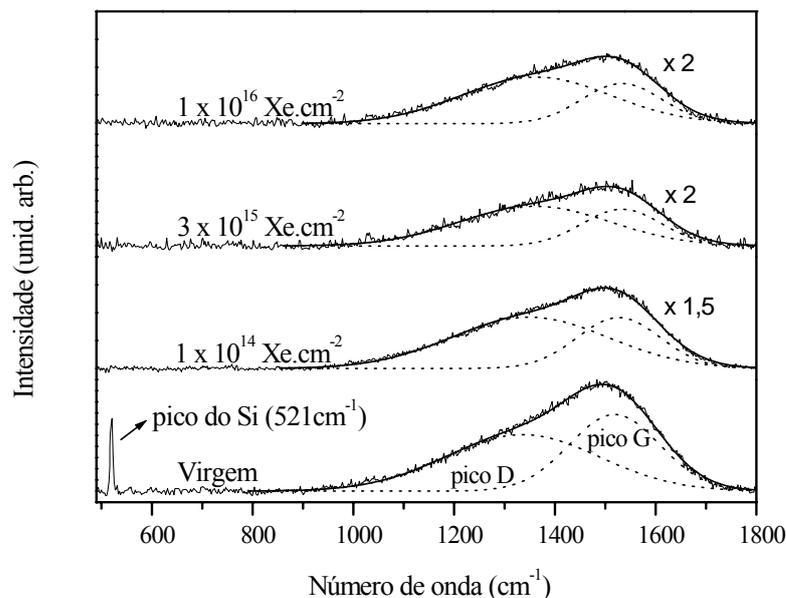
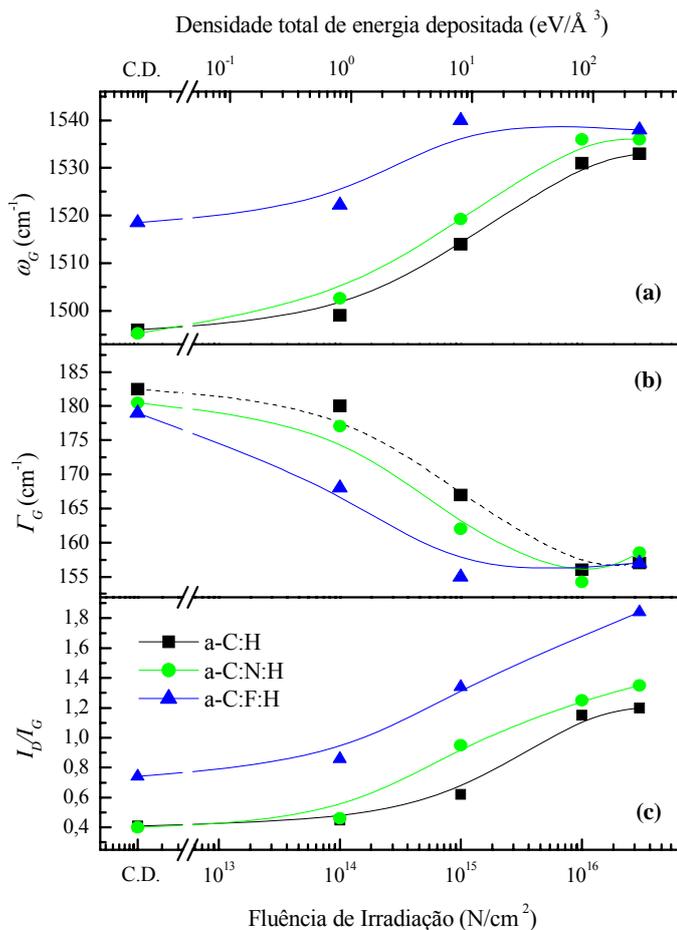


Figura 4.22. Espectros Raman para o filme de a-C:F:H como depositado e irradiados com  $\text{Xe}^{++}$  a 800 keV.

A Figura 4.23 mostra os parâmetros do ajuste [posição ( $\omega$ ), largura ( $\Gamma$ ) do pico G e razão  $I_D/I_G$ ] obtidos na deconvolução do espectro Raman de cada um dos três filmes irradiados com  $\text{N}^+$  como função da fluência e da densidade total de energia depositada. Para os três filmes, com o aumento na fluência de irradiação (correspondendo a um aumento na densidade total de energia depositada), a posição do pico G é deslocada para maiores frequências, sua largura sofre um ligeiro decréscimo, enquanto que a razão  $I_D/I_G$  sofre um aumento. Para os filmes de a-C:H e o a-C:N:H o pico G sofre um deslocamento de  $\approx 1500$  para  $\approx 1535 \text{ cm}^{-1}$  na sua posição e um decréscimo de  $\approx 180$  para  $\approx 157 \text{ cm}^{-1}$  na sua largura. A razão  $I_D/I_G$  sofre um acréscimo de  $\approx 0,4$  para  $\approx 1,3$ . Para o filme de a-C:F:H, o pico G sofre um deslocamento de  $\approx 1520$  para  $\approx 1540 \text{ cm}^{-1}$  na sua posição, um decréscimo de  $\approx 180$  para  $\approx 157 \text{ cm}^{-1}$  na sua largura, enquanto que a razão  $I_D/I_G$  sofre um aumento de  $\approx 0,7$  para  $\approx 1,8$ .

O deslocamento do pico G para maiores frequências é um indicativo de um aumento no tamanho e/ou número de sítios C=C com ligações  $\text{sp}^2$ . A princípio, o acréscimo na razão  $I_D/I_G$  indica um aumento no número e/ou tamanho de sítios C=C na forma de anéis hexagonais. Contudo, a presença de picos largos nos espectros apresentados nas Figuras 4.21, 4.22 e 4.23 indica grandes distorções nas ligações C=C  $\text{sp}^2$ , o que resulta na formação de anéis distorcidos e não hexagonais. Portanto, concluímos que, em todos os filmes as irradiações com  $\text{N}^+$  provocam um aumento no número e/ou no tamanho dos sítios C=C  $\text{sp}^2$  predominantemente na forma de

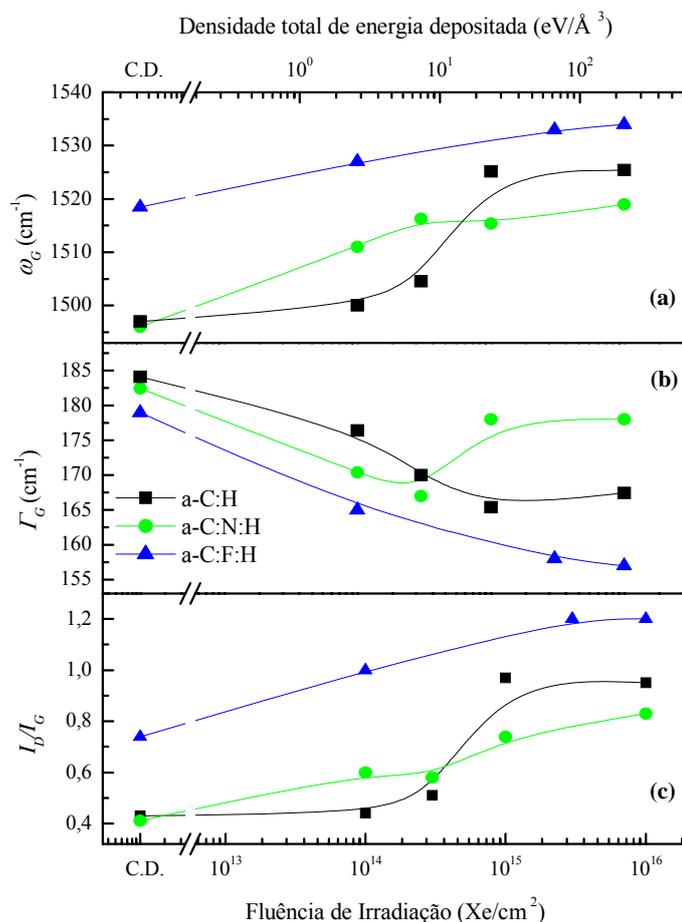


**Figura 4.23.** Parâmetros obtidos pelo ajuste dos espectros Raman para filmes a-C:H, a-C:N:H e a-C:F:H (Figuras 4.18, 4.19 e 4.20, respectivamente), como função da fluência de irradiação de N<sup>+</sup> e da densidade total de energia depositada. (a) Posição do pico G (b) largura do pico G, (c) razão  $I_D/I_G$ . As linhas cheias são para guiar os olhos.

anéis e que, devido às distorções nas ligações C-sp<sup>2</sup>, formas como pentágonos e heptágonos são mais prováveis que anéis hexagonais.

É sabido que as ligações C-sp<sup>3</sup> causam distorções no comprimento e no ângulo das ligações C=C sp<sup>2</sup>. Assim, com o decréscimo na concentração de ligações sp<sup>3</sup> devido à conversão C-sp<sup>3</sup> → C-sp<sup>2</sup> durante o processo de irradiação espera-se uma estrutura um pouco mais ordenada. Portanto, o pequeno decréscimo observado na largura do pico G durante a irradiação com todos os filmes sugere um ligeiro aumento na ordem de curto alcance da estrutura C=C com ligações sp<sup>2</sup>, seja na forma de anéis ou de cadeias.

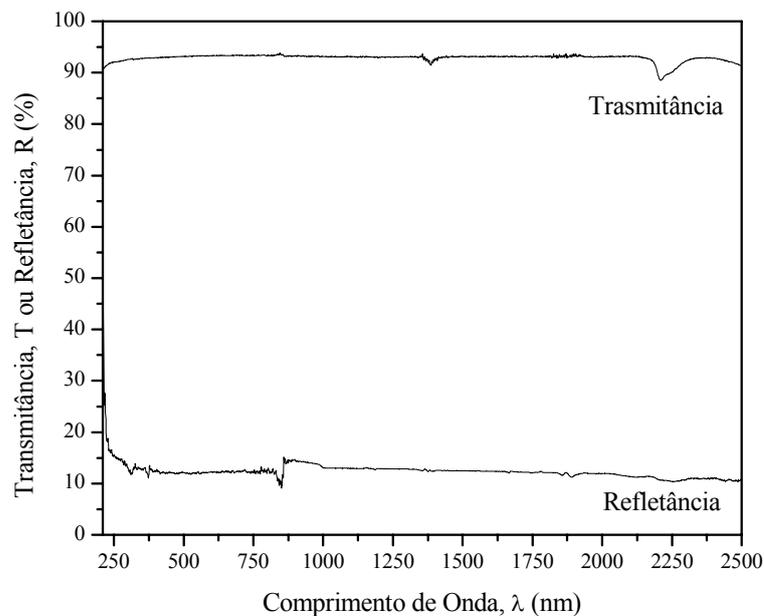
Na Figura 4.24 são apresentados os parâmetros do ajuste obtido na deconvolução dos picos G e D para os três filmes irradiados com  $\text{Xe}^{++}$ . Com o aumento na fluência de irradiação os parâmetros do ajuste seguem tendências muito semelhantes àquelas observadas durante as irradiações de  $\text{N}^+$ . Esses resultados revelam que, da mesma forma que durante as irradiações de  $\text{N}^+$ , as irradiações com  $\text{Xe}^{++}$  provocam um aumento no número e/ou tamanho de sítios  $\text{C}=\text{C}$   $\text{sp}^2$  predominantemente na forma de anéis distorcidos (pentágonos e heptágonos) em todos os filmes analisados. Entretanto, nota-se que os valores apresentam uma menor amplitude de variação e ocorre uma maior flutuação nos valores da largura do pico G. Esses fatos sugerem que, após a máxima fluência, os filmes irradiados com  $\text{N}^+$  apresentam um maior número de sítios  $\text{C}=\text{C}$   $\text{sp}^2$  na forma de anéis não hexagonais comparado aqueles irradiados com  $\text{Xe}^{++}$ .



**Figura 4.24.** Parâmetros obtidos pelo ajuste dos espectros Raman para filmes a-C:H, a-C:N:H e a-C:F:H (Figuras 4.18, 4.19 e 4.20, respectivamente), como função da fluência de irradiação com  $\text{Xe}^{++}$ . (a) Posição do pico G (b) largura do pico G, (c) razão  $I_D/I_G$ . As linhas cheias são para guiar os olhos.

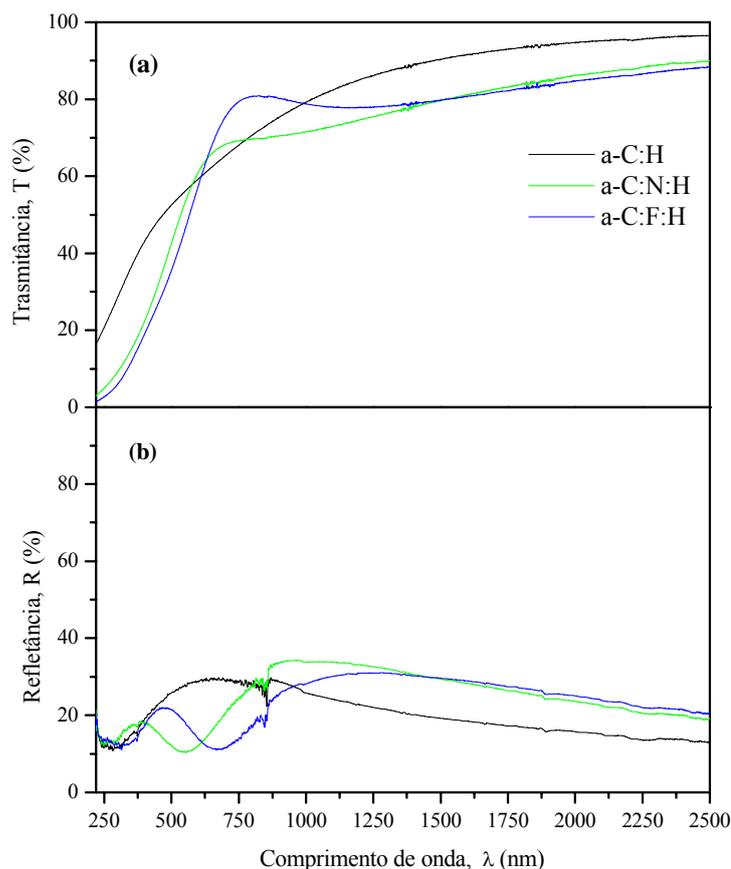
#### 4.4 - Propriedades Ópticas

O *gap* óptico de semicondutores amorfos pode ser determinado a partir do coeficiente de absorção do material. O coeficiente de absorção das amostras estudadas foi determinado a partir dos espectros de transmitância e refletância óptica obtidos pela técnica de espectrofotometria na região do ultravioleta até o infravermelho-próximo (200 e 2500 nm). Para facilitar as análises, filmes de a-C:H, a-C:N:H e a-C:F:H foram crescidos sobre substratos de quartzo, cujo coeficiente de absorção é muito baixo na região de comprimento de onda analisado. Como pode ser visto na Figura 4.25, em todo o espectro investigado o substrato de quartzo apresenta valores de transmitância e refletância de aproximadamente 90% e 10%, respectivamente.



**Figura 4.25.** Espectros de transmitância e refletância para o substrato de quartzo sobre os quais foram crescidos filmes de a-C:H, a-C:N:H e a-C:F:H para medidas das propriedades ópticas.

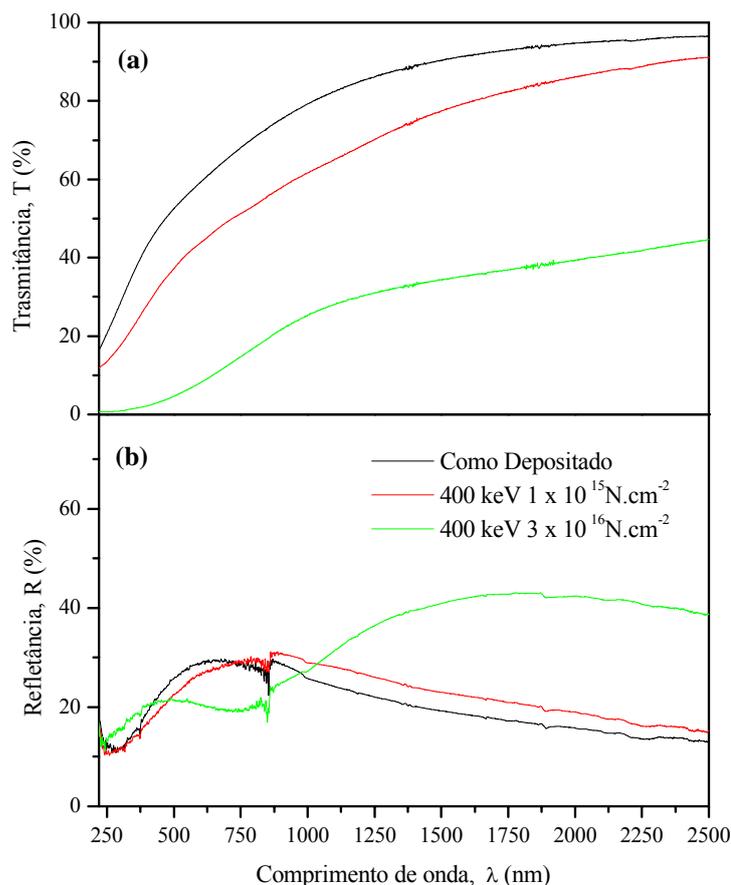
A Figura 4.26 apresenta os espectros típicos de transmitância (a) e refletância (b) para os filmes de a-C:H, a-C:N:H e a-C:F:H como depositados. Verifica-se que todos os filmes apresentam baixa absorção na região do infravermelho-próximo ( $\approx 700$  a 2500 nm). Visualmente os filmes como depositados são marrons, o que decorre da maior absorção óptica na região do azul e do UV. No entanto, os filmes de a-C:N:H e a-C:F:H são um pouco mais



**Figura 4.26.** Espectros de (a) transmitância e (b) refletância para os filmes de a-C:H, a-C:N:H e a-C:F:H como depositados.

escuras comparados ao filme de a-C:H, o que se confirma nos espectros de transmitância apresentados na Figura 4.26 (a). Em nenhum momento são observadas franjas de interferência nos espectros das amostras analisadas.

Verifica-se visualmente que após as irradiações todos os filmes ficam mais escuros. A Figura 4.27 mostra os espectros de transmitância e refletância do filme de a-C:H antes e após as irradiações de  $N^+$ . Nota-se que, em toda a região de análise, a transmitância decresce gradualmente com o aumento na fluência de irradiação. Ao mesmo tempo, a refletância aumenta com a fluência de irradiação. Esses fatos estão relacionados com o aumento no coeficiente de absorção do material na região do visível, o que sugere alterações no *gap* óptico das amostras durante as irradiações. O escurecimento dos filmes é observado em todas as amostras, independente do íon utilizado na irradiação. Tais fatos justificam o progressivo decréscimo observado na intensidade do sinal do Si e na intensidade total do espectro Raman



**Figura 4.27.** Espectros de (a) transmitância e (b) refletância para o filme de a-C:H como depositado e irradiado com diferentes fluências de  $\text{N}^+$ .

com o aumento na fluência de irradiação, conforme discutido na seção-4.3. Devido ao aumento no coeficiente de absorção  $\alpha$  na região do visível os filmes tornam-se mais opacos à radiação vermelha do laser utilizado na excitação Raman.

A partir dos espectros de transmitância e refletância e do valor da espessura dos filmes, o coeficiente de absorção  $\alpha$  foi determinado através da equação (3.24). A Figura 4.28 mostra os espectros de absorção  $\alpha$  para os três filmes como depositados. Observe que os valores de  $\alpha$  concordam com os espectros de transmitância dos filmes como depositados (Figura 4.26), ou seja, para um dado comprimento de onda (ou energia) maiores valores de  $\alpha$  implicam num maior valor de absorbância e conseqüentemente num menor valor de transmitância.

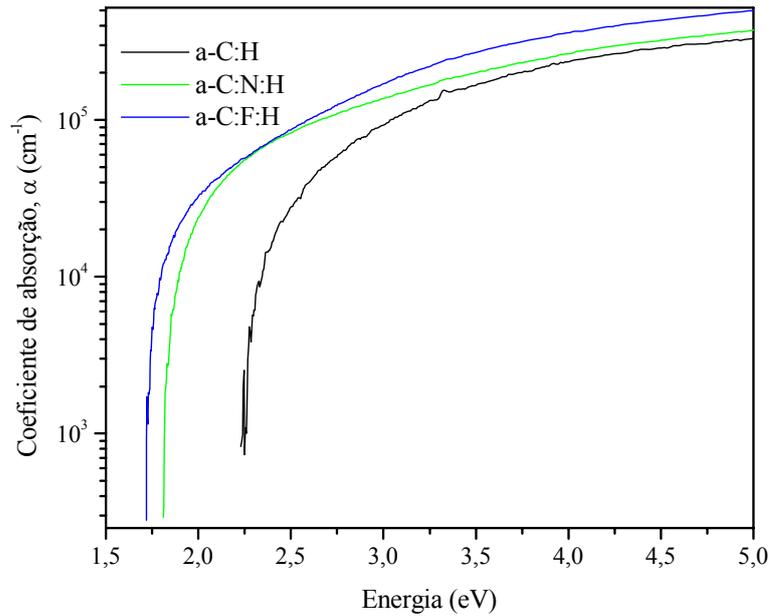


Figura 4.28. Coeficiente de absorção  $\alpha$  para os filmes de a-C:H, a-C:N:H e a-C:F:H, como depositados.

Para semicondutores amorfos, a curva de absorção em função da energia pode ser dividida em duas regiões características: A região de baixa energia, correspondente ao infravermelho e infravermelho-próximo está associada a interações da radiação incidente com oscilações da rede (fônons). As regiões de média e alta energia, correspondente ao visível, ultravioleta-próximo e ultravioleta estão associadas a transições eletrônicas no sólido. Portanto, as variações no coeficiente de absorção ótica nas regiões de média e alta energia estão correlacionadas com o *gap* de energia entre as bandas de valência e condução.

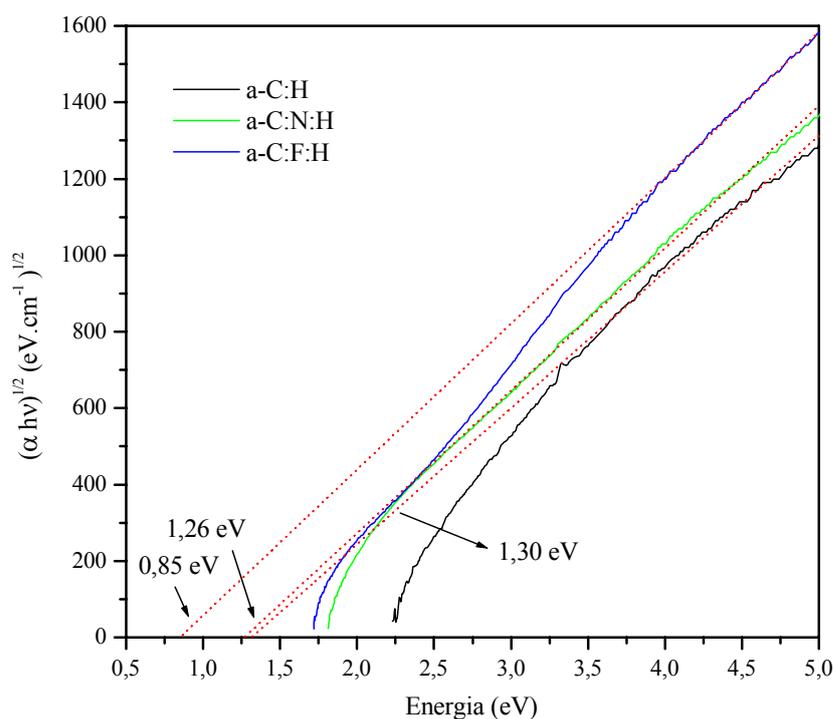
Na região de alta energia do espectro de absorção, para  $\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$  [72] o valor do *gap* óptico pode ser determinado usando uma expressão empírica que resulta dos estudos de semicondutores amorfos realizados por Tauc [73]:

$$(\alpha h\nu)^{1/2} = B^{1/2}(h\nu - E_{Tauc}), \quad (4.1)$$

onde  $\alpha$  é o coeficiente de absorção,  $h\nu$  é a energia do fóton,  $B$  é uma constante e  $E_{Tauc}$  o *gap* de Tauc. A expressão (4.1) é obtida supondo que a densidade de energia e de estados das bandas de valência e de condução apresentam uma forma parabólica.

A partir do valor de  $\alpha$ , o *gap* óptico pode ser determinado através do gráfico de  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  em função da energia do fóton, conhecido como gráfico de Tauc. A extrapolação da parcela

linear da curva, para região de altas energias até o eixo das abscissas [quando  $(\alpha hv)^{1/2}=0$ ] corresponde ao valor de energia do *gap* de Tauc. A Figura 4.29 mostra o gráfico de Tauc para os filmes de a-C:H, a-C:N:H e a-C:F:H como depositados. As linhas vermelhas correspondem à extrapolação da parte linear da curva. As setas indicam o valor do *gap* de Tauc de cada uma das amostras como depositadas.



**Figura 4.29.** Gráfico de Tauc para os filmes de a-C:H, a-C:N:H e a-C:F:H como depositados, as retas em vermelho representam a extrapolação da parcela linear da curva até o eixo  $(\alpha hv)^{1/2} = 0$ , o que define o valor do *gap* de Tauc.

A Figura 4.30 (a) apresenta o gráfico de Tauc para os filmes de a-C:H, a-C:N:H e a-C:F:H irradiados com a maior fluência de  $N^+$ . Verifica-se que, após a máxima fluência de  $N^+$  o valor do *gap* de Tauc dos três filmes converge para aproximadamente 0,2 eV. O mesmo comportamento é observado após a máxima fluência de  $Xe^{++}$  nos filmes de a-C:H, a-C:N:H e a-C:F:H, conforme a Figura 4.30 (b). Entretanto, após a máxima fluência de Xe os valores do *gap* de Tauc dos três filmes convergem para  $\approx 0,5$  eV. A Tabela 4.3 mostra os valores do *gap* de Tauc antes e após as irradiações de  $N^+$  e  $Xe^{++}$  nos três filmes.

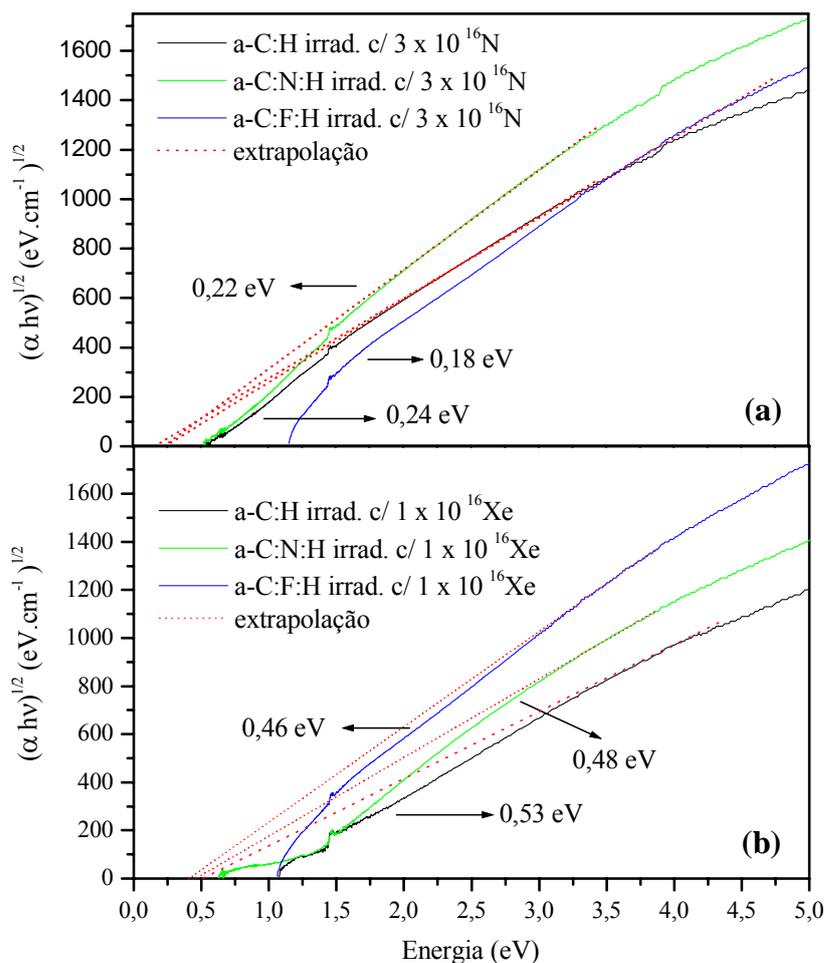


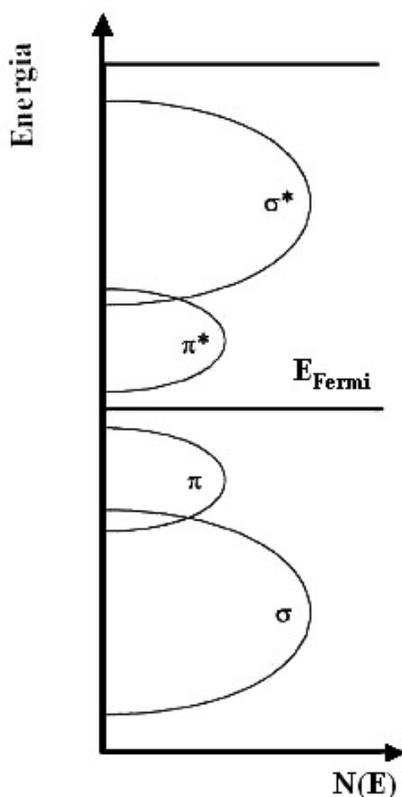
Figura 4.30. Gráfico de Tauc para filmes de a-C:H, a-C:N:H e a-C:F:H irradiados com a maior fluência de: (a)  $N^+$  e (b)  $Xe^{++}$ . As retas em vermelho representam a extrapolação da parcela linear da curva até o eixo  $(\alpha hv)^{1/2} = 0$ , o que define o valor do gap de Tauc.

Tabela 4.3. Valores do gap de Tauc para os filmes de a-C:H, a-C:N:H e a-C:F:H antes e após as irradiações de  $N^+$  e  $Xe^{++}$ .

Fluência (íon.cm <sup>-2</sup> )	a-C:H $E_{Tauc}$ (eV)	a-C:N:H $E_{Tauc}$ (eV)	a-C:F:H $E_{Tauc}$ (eV)
Como Depositado	1,30	1,26	0,85
$1 \times 10^{15}$ de $N^+$	0,96	0,82	0,65
$3 \times 10^{16}$ de $N^+$	0,24	0,22	0,18
$5 \times 10^{15}$ de $Xe^{++}$	0,95	0,90	-
$1 \times 10^{16}$ de $Xe^{++}$	0,53	0,48	0,46

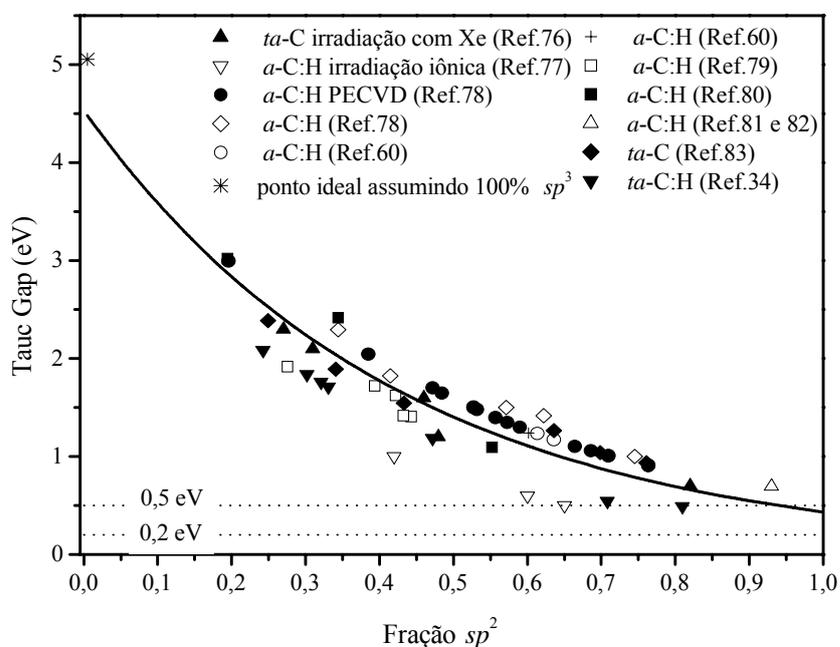
Segundo Robertson [74] a presença de ligações  $sp^2$  e  $sp^3$  tem um efeito sobre a estrutura eletrônica de filmes de carbono amorfo. Nas ligações  $\sigma-sp^2$  ou  $\sigma-sp^3$ , a banda de valência  $\sigma$  e a banda de condução  $\sigma^*$  são separadas por um *gap* de  $\approx 6$  eV. Os estados  $\pi$  dos sítios  $sp^2$  formam ligações fracas que introduzem estados de valência  $\pi$  e condução  $\pi^*$  dentro do *gap*  $\sigma-\sigma^*$ , conforme ilustra a Figura 4.31. Esses estados formam as bordas das bandas de valência e de condução e controlam o *gap* óptico do material. Portanto, existe uma correlação direta entre o *gap* óptico de filmes de a-C e a fração de ligações C- $sp^2$ . A Figura 4.32 apresenta um gráfico que relaciona o *gap* de Tauc e a fração de átomos de carbono com ligações  $sp^2$  para filmes de carbono amorfo para diversos trabalhos da literatura, os valores experimentais foram determinados através das técnicas de NMR e EELS. Os resultados da literatura conduzem a uma relação universal que mostra que o *gap* de Tauc varia exponencialmente com a fração de átomos de carbono com ligação  $sp^2$ . Quanto maior a fração de C- $sp^2$  menor a energia do *gap* de Tauc. Através do ajuste dos pontos experimentais mostrados na Figura 4.32 é possível estimar a fração de C- $sp^2$  nas amostras estudadas.

O valor do *gap* de Tauc dos filmes de a-C:H e a-C:N:H como depositados era de



**Figura 4.31.** Representação esquemática da densidade de estados eletrônicos (DOS) para os estados  $\sigma$  e  $\pi$  de filmes de carbono amorfo (adaptado de [75])

≈ 1,30 eV, o que de acordo com a Figura 4.32 corresponde a uma concentração de ≈ 50 % de estados  $sp^2$ . O valor do  $gap$  de Tauc do filme de a-C:F:H como depositado era de 0,85 eV, o que de acordo com a Figura 4.32 corresponde a uma concentração de 71 % de estados  $sp^2$ . Após as máximas fluências de  $N^+$  e  $Xe^{++}$ , os valores do  $gap$  de Tauc dos três filmes convergem para ≈ 0,2 e 0,5 eV, respectivamente. Assim, podemos inferir que a concentração de estados  $sp^2$  para os três filmes converge para ≈ 100 % após as irradiações com  $N^+$  e 95 % após as irradiações com  $Xe^{++}$ . Como dissemos anteriormente, a redução na concentração de estados  $sp^3$  resulta da conversão  $C-sp^3 \rightarrow C-sp^2$  induzida pela transferência de energia durante o processo de irradiação.

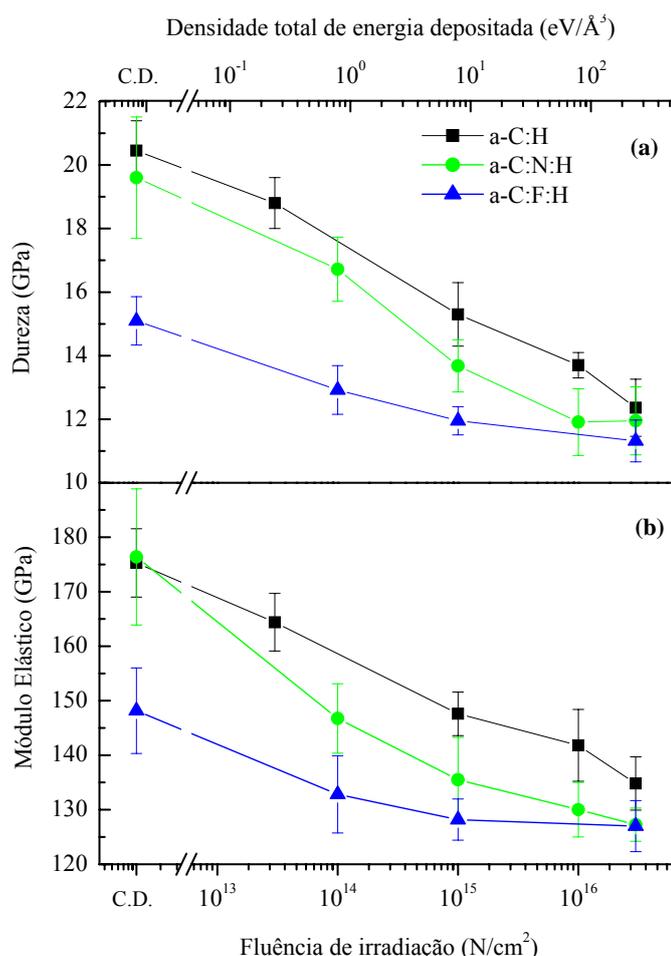


**Figura 4.32.** Correlação entre o  $gap$  de Tauc e a fração de átomos de carbono com ligações  $sp^2$  para filmes de carbono amorfo referente a trabalhos da literatura.

## 4.5 - Propriedades Nanomecânicas

As propriedades nanomecânicas de dureza e módulo elástico antes e após as irradiações foram analisadas pela técnica de nanoindentação. Os valores foram determinados para profundidades da ordem de 40% da espessura dos filmes, garantindo que os parâmetros do substrato e da superfície não interferissem nos resultados.

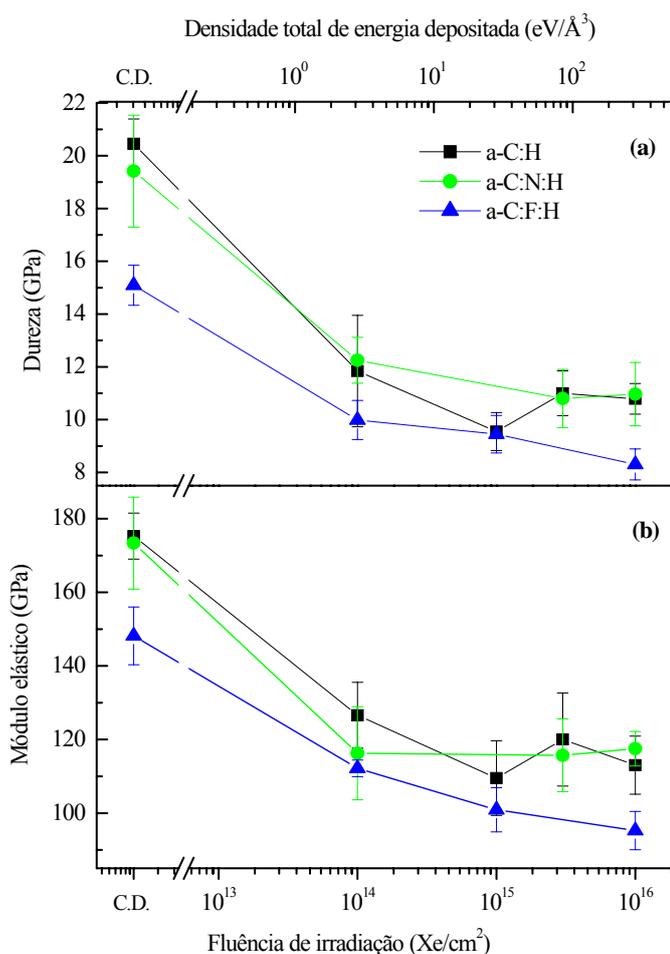
A Figura 4.33 mostra os valores de dureza e módulo elástico para os filmes de a-C:H, a-C:N:H e a-C:F:H para diferentes fluências de  $N^+$ . Observa-se que os filmes de a-C:H e a-C:N:H como depositados apresentam praticamente os mesmos valores de dureza e módulo elástico,  $\approx 20$  e 175 GPa, respectivamente. O filme de a-C:F:H como depositado apresenta valores de dureza e módulo elástico de  $\approx 15$  e 150 GPa, respectivamente. Com o aumento na



**Figura 4.33.** Dureza (a) e Módulo Elástico (b) para os filmes de a-C:H, a-C:N:H e a-C:F:H, como função da fluência de irradiação de  $N^+$  e da densidade total de energia depositada.

fluência de irradiação de  $N^+$  observa-se um gradual decréscimo na dureza e no módulo elástico de todas as amostras. Para a máxima fluência de irradiação a dureza e módulo elástico dos três filmes convergem aproximadamente para o mesmo valor, 12 e 130 GPa, respectivamente.

A Figura 4.34 mostra a variação nos valores de dureza e módulo elástico, para os filmes de a-C:H, a-C:N:H e a-C:F:H durante as irradiações de  $Xe^{++}$ . De maneira semelhante às irradiações de  $N^+$ , o aumento na fluência de  $Xe^{++}$  resulta no gradual decréscimo nos valores de dureza e módulo elástico. Entretanto, verifica-se que a taxa de decréscimo nos valores de dureza e módulo elástico são maiores comparados às irradiações com  $N^+$ . Esse fato está associado à maior densidade de energia transferida durante as irradiações com  $Xe^{++}$ , o que resulta em maiores alterações em relação àquelas obtidas com a mesma fluência de  $N^+$ . Após a máxima fluência de  $Xe^{++}$ , para os filmes de a-C:H e a-C:N:H os valores de dureza e módulo elástico convergem para  $\approx 11$  e 115 GPa, respectivamente. Enquanto para o filme de



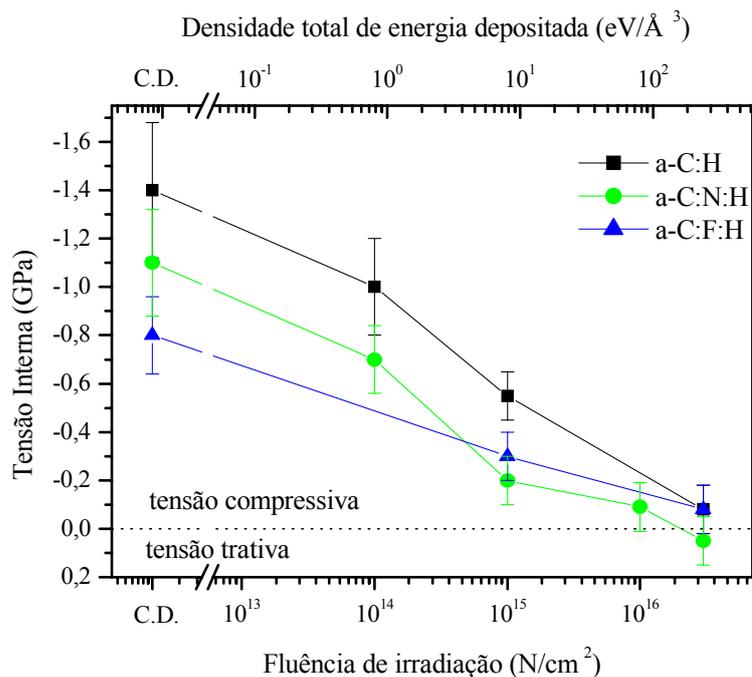
**Figura 4.34. Dureza (a) e Módulo Elástico (b) para os filmes de a-C:H, a-C:N:H e a-C:F:H, como função da fluência de irradiação de  $Xe^{++}$  e da densidade total de energia depositada.**

a-C:F:H os valores dureza e módulo elástico são de  $\approx 8$  e 95 GPa, respectivamente. Portanto, após a máxima fluência de  $\text{Xe}^{++}$  os valores de dureza e módulo elástico são menores que aqueles obtidos após a máxima fluência de  $\text{N}^+$ . Acreditamos que tal fato esteja associado à maior concentração residual de hidrogênio apresentada pelos filmes irradiados com  $\text{Xe}^+$  (seção-4.2). É sabido que, na presença de H, a maioria das ligações  $\text{sp}^3$  estão envolvidas em grupos terminais do tipo  $\text{C-CH}_n$  [8]. Assim, embora os filmes irradiados com  $\text{Xe}^{++}$  apresentem maior concentração de estados  $\text{sp}^3$ , como evidenciam as medidas das propriedades ópticas e as análises de Raman, a fase não contribui para a rigidez da estrutura. Além do mais, a presença de ligações terminais do tipo  $\text{CH}_n$  impede o entrelaçamento de cadeias, o que prejudica a conectividade da rede e compromete a qualidade mecânica da estrutura [51].

#### 4.6 - Tensão Mecânica

A tensão interna nas amostras como depositadas e irradiadas foi calculada a partir da medida do raio de curvatura do conjunto filme-substrato utilizando a equação de Stoney [67]. Nos experimentos foram medidos os raios de curvatura do substrato antes da deposição do filme e os raios de curvatura do conjunto filme-substrato, antes e após as irradiações. A Figura 4.35 mostra a variação na tensão interna para os filmes de a-C:H, a-C:N:H e a-C:F:H em função da fluência de irradiação de  $\text{N}^+$ .

Verifica-se na figura que todos os filmes como depositados apresentam uma tensão interna compressiva, isto é, o conjunto filme-substrato curva-se na forma convexa (observada pela face do filme). A tensão interna compressiva é uma característica típica de filmes de carbono amorfo. Com o aumento da fluência de irradiação de  $\text{N}^+$  observa-se uma redução no valor da tensão interna de todas as amostras. Após a máxima fluência de irradiação de  $\text{N}^+$  todos os filmes apresentam-se praticamente livres de tensão interna.



**Figura 4.35.** Tensão interna para os filmes de a-C:H, a-C:N:H e a-C:F:H como função da fluência de irradiação de  $\text{N}^+$  e da densidade total de energia depositada.

A Figura 4.36 mostra a variação na tensão interna para os filmes de a-C:H, a-C:N:H e a-C:F:H como função da fluência de irradiação com  $\text{Xe}^{++}$ . Observa-se a mesma tendência apresentada pelas amostras irradiadas com  $\text{N}^+$ . No entanto, durante as irradiações com  $\text{Xe}^{++}$  o decréscimo na tensão interna é mais acentuado comparado às irradiações de  $\text{N}^+$ , o que está associado à maior taxa de deposição de energia durante as irradiações com  $\text{Xe}^{++}$ , o que resulta em maiores alterações em relação àquelas obtidas com a mesma fluência de  $\text{N}^+$ . Após a máxima fluência de  $\text{Xe}^{++}$  todos os filmes apresentam-se praticamente livres de tensão interna.

Os elevados valores de tensão interna compressiva que os filmes de a-C:H apresentam são geralmente atribuídos à presença de ligações C-C  $\text{sp}^3$  [84]. Essas ligações causam distorções no comprimento e nos ângulos das ligações C=C  $\text{sp}^2$  [40]. Portanto, concluímos que a relaxação na tensão interna dos filmes esteja associada ao decréscimo na concentração de estados  $\text{sp}^3$ , que após a máxima fluência de irradiação, é nula nos três filmes irradiados com  $\text{N}^+$  e de aproximadamente 5 % nos mesmos três filmes irradiados com  $\text{Xe}^{++}$ .

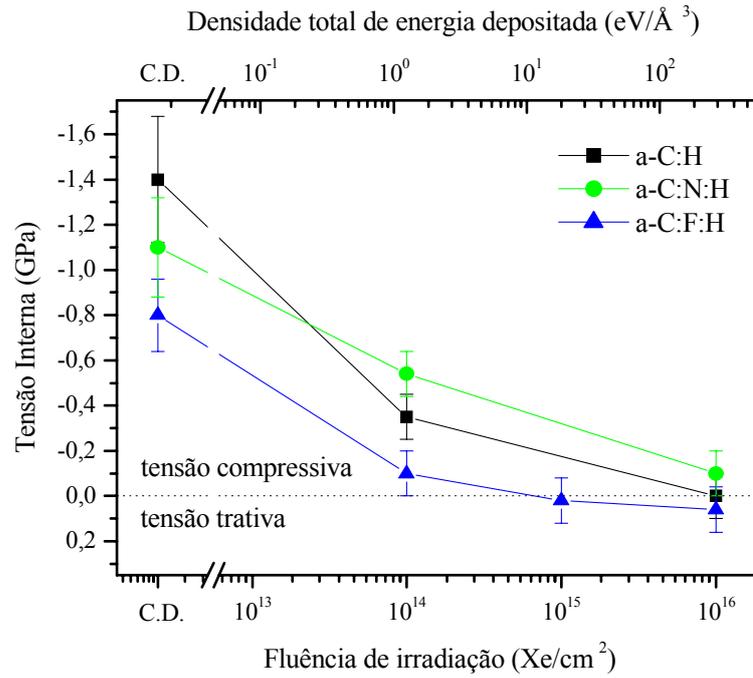


Figura 4.36. Tensão interna para filmes de a-C:H, a-C:N:H e a-C:F:H como função da fluência de irradiação de  $\text{Xe}^{++}$  e da densidade total de energia depositada.

## Capítulo 5 - Discussão

Nesse capítulo serão discutidas as características dos filmes de a-C:H, a-C:N:H e a-C:F:H como depositados. Serão analisados, e discutidos os resultados das modificações nas propriedades estruturais, ópticas e mecânicas desses filmes quando irradiados com diferentes fluências de  $N^+$  e  $Xe^{++}$ . Por fim serão comparadas as principais alterações nas propriedades após as irradiações dos três filmes.

### 5.1 - Estrutura e Propriedades dos Filmes como Depositados

A Tabela 5.1 reúne as características medidas dos filmes de a-C:H, a-C:N:H e a-C:F:H como depositados. Os valores foram determinados através das análises experimentais empregadas. Com respeito à composição dos filmes, estudos da literatura mostram que a incorporação de N em filmes de a-C:H não altera o conteúdo de H no filme, já que na estrutura do filme o N substitui o C [85]. Nossos resultados indicam que a inserção de 10 % de N provoca um pequeno decréscimo na concentração de C. Entretanto, a concentração de H também diminui (de 28 para 22 % at.). Por outro lado, a incorporação de F no a-C:H resulta num pronunciado decréscimo na concentração de H (28 para 15 % at.) enquanto que a concentração de C praticamente não varia. Isto está de acordo com resultados encontrados na literatura, que mostram que o F substitui o H nas terminações  $CH_n$  [86].

Quanto à estrutura carbono dos filmes como depositados, as análises dos espectros Raman mostram que os filmes de a-C:H e a-C:N:H apresentam praticamente os mesmos valores para a razão  $I_D/I_G$  ( $\approx 0,40$ ), e a mesma posição do pico G ( $\approx 1495 \text{ cm}^{-1}$ ). Esses resultados são indícios que as estruturas  $C=C \text{ sp}^2$  dos filmes de a-C:H e a-C:N:H são muito similares. Para o filme de a-C:F:H como depositado, verifica-se que a razão  $I_D/I_G$  (0,74) e a posição do pico G ( $1518 \text{ cm}^{-1}$ ) apresentam maiores valores em relação aos filmes de a-C:H e a-C:N:H. A posição do pico G deslocada para maiores frequências está associada ao aumento na concentração de ligações  $C=C \text{ sp}^2$ , seja na forma de anéis ou de cadeias. A princípio, o aumento na razão  $I_D/I_G$  indica um maior número de anéis hexagonais. Entretanto, picos D e G largos nos espectros são indicativos da presença de anéis distorcidos como pentágonos e heptágonos. Portanto, os três

filmes como depositados apresentam uma determinada concentração de ligações C=C  $sp^2$  na forma de cadeias e anéis distorcidos (pentágonos e heptágonos) e essa concentração é um pouco maior nos filmes de a-C:F:H.

Os filmes de a-C:H e a-C:N:H apresentam praticamente o mesmo valor para o *gap* de Tauc, aproximadamente 1,30 eV. De acordo com a curva universal que relaciona valores do *gap* de Tauc com a concentração de estados  $sp^2$  para diversos resultados encontrados na literatura (Figura 4.18), é possível inferir que os filmes de a-C:H e a-C:N:H apresentam aproximadamente a mesma concentração de estados  $sp^2$ , 55 %. Isto está de acordo com os resultados obtidos através das análises de micro-Raman e também com resultados da literatura, onde concentrações inferiores a 10 % de N na estrutura do a-C:H não alteram a concentração de estados  $sp^2$  [87]. O *gap* de Tauc do filme de a-C:F:H como depositado é de 0,85 eV, o que de acordo com a relação da Figura 4.18 corresponde a 71 % de estados  $sp^2$ , o que também está de acordo com os resultados das análises de micro-Raman e com os resultados da literatura [88], onde a presença de F provoca o aumento no número de estados  $sp^2$ .

Com relação às propriedades mecânicas, os filmes de a-C:H e a-C:N:H como depositados, apresentam praticamente os mesmos valores de dureza e módulo elástico, aproximadamente 20 GPa e 175 GPa, respectivamente. A tensão interna no filme de a-C:H como depositado é de 1,4 GPa, enquanto que para o a-C:N:H esse valor decresce em aproximadamente 20 %. Esses resultados indicam que a inserção de 10 % at. de N no filme de a-C:H diminui a tensão interna e praticamente não altera os valores de dureza e módulo elástico, o que está em perfeito acordo com os resultados da literatura [87, 12]. Entretanto, no caso do filme de a-C:F:H os valores de dureza e módulo elástico (15 GPa e 148 GPa, respectivamente), são menores que aqueles apresentados pelos filmes de a-C:H e a-C:N:H, enquanto que a tensão interna sofre um decréscimo de aproximadamente 30 % em relação ao a-C:H. Ou seja, a inserção de 10 % de F na estrutura do a-C:H resulta num decréscimo nos valores de H, E e  $\sigma$ , o que também está de acordo com a literatura [85].

Os elevados valores de dureza e tensão interna dos filmes de a-C:H são geralmente atribuídos à elevada concentração de estados  $sp^3$  [39]. Medidas de espectrometria de massa evidenciaram que num plasma de  $CH_4/CF_4$ , as principais espécies do plasma são  $CH_3^+$  e  $CF_2^+$  [61]. Para tensões de polarização da ordem de algumas centenas de volts esses íons moleculares quebram ao colidir com a superfície do filme. Através das leis de conservação da energia demonstra-se que a energia dos fragmentos é proporcional à razão entre a massa do átomo e da molécula. Assim, após a quebra de íons de  $CH_3^+$ , a energia é praticamente concentrada no átomo de C. Entretanto, após a quebra dos íons de  $CF_2^+$  a energia é quase que

igualmente dividida entre os átomos de C e F. Portanto, na presença de  $\text{CF}_4$ , o bombardeamento iônico é menos eficiente que aquele devido somente a íons como  $\text{CH}_3^+$  ou  $\text{C}_2\text{H}_2^+$ . Resultados da literatura mostram ainda que a formação da fase  $\text{sp}^3$  diminui com o aumento da pressão parcial dos gases na câmara de deposição [89]. A pressão parcial dos gases foi mantida em 3,5 Pa durante a deposição dos filmes de a-C:F:H e 3,0 Pa durante a deposição dos filmes de a-C:H e a-C:N:H (ver seção-3.1.2). Lembrando que a formação da fase  $\text{sp}^3$  depende fortemente da energia com que os íons  $\text{C}^+$  do plasma incidem sobre a superfície do filme em crescimento (seção-1.6), podemos concluir que o decréscimo na dureza e na tensão interna dos filmes de a-C:F:H é devido a uma redução na concentração de estados  $\text{sp}^3$  devido a menor energia de íons de  $\text{C}^+$  durante o crescimento desses filmes. Os resultados de Raman e os valores obtidos para o *gap* de  $T_{\text{auc}}$  mostram que realmente os filmes de a-C:F:H apresentam uma concentração de estados  $\text{sp}^3$  inferior àquela apresentada pelos filmes de a-C:H e a-C:N:H.

Alterações na concentração de estados  $\text{sp}^2$  devido à presença de  $\text{N}_2$  durante a deposição do filme têm origem diferente daquela devido à presença de  $\text{CF}_4$ . No caso de plasmas de  $\text{N}_2$  a espécie iônica mais importante são íons de  $\text{N}_2^+$  [23]. Como o N compete com o C, ocorre uma redução nas ligações C- $\text{sp}^3$ . No entanto, para concentrações de N inferiores a 10 % at., verificamos que não ocorrem alterações na concentração de estados C=C  $\text{sp}^2$ , o que está de acordo com resultados da literatura [87]. Por isso não foram observadas alterações na dureza e no módulo elástico dos filmes de a-C:N:H como depositados.

**Tabela 5.1. Propriedades dos filmes de a-C:H, a-C:N:H e a-C:F:H como depositados. São indicados: a densidade e composição dos três filmes, a posição e largura do pico G ( $\omega_G$  e  $\Gamma_G$ , respectivamente), a razão entre as intensidades das bandas D e G ( $I_D/I_G$ ), a concentração de estados C- $\text{sp}^2$ , a dureza ( $H$ ), o módulo elástico ( $E$ ) e a tensão interna  $\sigma_{\text{int}}$ .**

Filme	Densidade ( $10^{23}$ at.cm $^{-3}$ )	Composição (at %)				$\omega_G$ (cm $^{-1}$ )	$\Gamma_G$ (cm $^{-1}$ )	$I_D/I_G$	C- $\text{sp}^2$ (%)	$H$ (GPa)	$E$ (GPa)	$\sigma_{\text{int}}$ (GPa)
		C	F	N	H							
a-C:H	1,43	72	—	—	28	1496	183	0,41	53	20,5	175,0	1,4
a-C:N:H	1,48	68	—	10	22	1495	180	0,40	55	19,5	176,0	1,1
a-C:F:H	1,30	75	10	—	15	1518	179	0,74	71	15,0	148,0	0,8

## 5.2 - Alterações nas propriedades dos filmes irradiados com $N^+$

Durante a irradiação com íons de  $N^+$ , verifica-se um gradual decréscimo na concentração de H nos filmes de a-C:H, a-C:N:H e a-C:F:H. A dinâmica de perda de H em filmes de carbono amorfo hidrogenado já foi observada em trabalhos anteriores e será discutida com maiores detalhes na seção-5.4.

A concentração de N nos filmes de a-C:N:H não sofre alterações durante as irradiações com  $N^+$ . Entretanto, verifica-se um gradual decréscimo na concentração de F durante as irradiações nas amostras de a-C:F:H. Na literatura existem trabalhos que mostram a perda de F em filmes de a-C:F:H tratados termicamente [90]. Não temos evidências experimentais de como os átomos de F escapam das amostras de a-C:F:H.

Todos os filmes sofrem alterações microestruturais durante o processo de irradiação com  $N^+$ . As análises dos espectros Raman revelam que, para os três filmes, o aumento na fluência de irradiação provoca um aumento na razão  $I_D/I_G$ , um deslocamento na posição do pico G para maiores frequências, e um decréscimo na sua largura.

Após a máxima fluência de irradiação nos filmes de a-C:H e o a-C:N:H o pico G sofre um deslocamento de  $\approx 1500$  para  $\approx 1535 \text{ cm}^{-1}$ , enquanto que a sua largura decresce de  $\approx 180$  para  $\approx 160 \text{ cm}^{-1}$ . A razão  $I_D/I_G$  sofre um aumento de  $\approx 0,4$  para  $\approx 1,3$ . Para o filme de a-C:F:H verifica-se que o pico G sofre um deslocamento na sua posição de  $1518$  para  $1538 \text{ cm}^{-1}$  e um decréscimo na sua largura de  $179$  para  $157 \text{ cm}^{-1}$ , enquanto que razão  $I_D/I_G$  sofre um aumento de  $\approx 0,7$  para  $\approx 1,8$ .

O deslocamento do pico G para maiores frequências está associado ao aumento na concentração de sítios  $C\text{-}sp^2$ , seja na forma de anéis ou de cadeias. Esse aumento decorre da conversão  $C\text{-}sp^3 \rightarrow C\text{-}sp^2$  induzida pela transferência de energia durante o processo de irradiação. Acreditamos que o pequeno decréscimo na largura do pico G, observado durante as irradiações com  $N^+$  em todos os filmes esteja associado a um ligeiro aumento na ordem estrutural de curto alcance devido a menor concentração de estados  $sp^3$ , visto que esses estados causam distorções nos ângulos das ligações  $C=C \text{ } sp^2$  [60]. A princípio, o aumento na razão  $I_D/I_G$  está associado ao aumento no número e/ou no tamanho de *clusters* de anéis hexagonais. No entanto, mesmo após a máxima fluência de irradiação, os espectros Raman ainda apresentam picos largos. Portanto, após as irradiações todos os filmes apresentam um aumento no número e/ou tamanho de sítios  $C=C \text{ } sp^2$  na forma de anéis distorcidos, como pentágonos e heptágonos. Além disto, o pequeno estreitamento na largura do pico G, indica que a estrutura

carbono, após a máxima fluência de irradiação em todos os filmes, é ligeiramente mais ordenada devido ao decréscimo na concentração de estados  $sp^3$ .

Com o aumento na fluência de irradiação de  $N^+$  verifica-se um gradual decréscimo no valor do *gap* de Tauc de todos os filmes (Tabela 4.3). Após a máxima fluência de irradiação, o valor do *gap* de óptico de todos os filmes converge para  $\approx 0,2$  eV (valores do *gap* de Tauc dos filmes como depositados são mostrados na Tabela 5.1). Comparando o *gap* dos nossos filmes com a curva da Figura 4.18, que relaciona o *gap* de Tauc com a concentração de estados  $sp^2$  para filmes de carbono amorfo de diversos trabalhos da literatura, podemos inferir que após a máxima fluência de  $N^+$  todos os filmes apresentam  $\approx 100$  % de estados  $sp^2$ .

A densidade de todos os filmes diminui gradativamente com o aumento na fluência de  $N^+$ . Esse decréscimo está associado a duas contribuições, a perda de massa (devido ao decréscimo no conteúdo de hidrogênio e flúor no caso dos filmes de a-C:F:H) e ao decréscimo na coordenação média da estrutura carbono durante as irradiações. Na fase C- $sp^3$  cada átomo de carbono faz 4 ligações covalentes com átomos de carbono vizinhos, número de coordenação 4. Na fase  $sp^2$  cada átomo de carbono liga-se a 3 átomos de C vizinhos, número de coordenação 3. Como resultado, todos os filmes apresentam uma estrutura final menos vinculada. Assim, somada ao decréscimo na concentração elementar das amostras, temos um decréscimo na concentração de estados  $sp^3$  durante as irradiações, fatores que justificam o decréscimo na densidade dos três filmes após a maior fluência de  $N^+$ .

Durante as irradiações com  $N^+$  verifica-se um gradual decréscimo na dureza e no módulo elástico dos filmes. Após a máxima fluência de irradiação os valores de dureza e módulo elástico dos três filmes convergem para  $\approx 12$  e 135 GPa, respectivamente. Concomitantemente verifica-se uma relaxação na tensão interna compressiva durante a irradiação dos três filmes. Para a máxima fluência de irradiação de  $N^+$ , a tensão interna em todos os filmes alcança valores médios nulos. De acordo com a literatura, elevados valores de tensão interna compressiva estão relacionados com a concentração de estados  $sp^3$  [36]. Como dissemos anteriormente, após a máxima fluência de  $N^+$  a concentração de estados  $sp^3$  nos três filmes é nula, o que permite uma relaxação na tensão interna compressiva dos filmes. A dureza e o módulo elástico também costumam ser associados à presença de estados  $sp^3$ . No entanto, após a máxima fluência de irradiação os filmes apresentam 100 % de estados  $sp^2$  e ainda são duros. Entendemos que a qualidade mecânica desses filmes esteja associada à presença de anéis C=C  $sp^2$  distorcidos. A presença desses anéis não planares possibilita a formação de uma estrutura C- $sp^2$  tridimensional com alto grau de entrelaçamento [51, 52], o que garante uma

estrutura rígida. A relaxação na tensão interna deve-se a conversão total de estados C-sp<sup>3</sup> para estados C-sp<sup>2</sup>.

### 5.3 - Alterações nas propriedades dos filmes irradiados com Xe<sup>++</sup>

Durante as irradiações com Xe<sup>++</sup>, também são observados os decréscimos na concentração de H de todos os filmes. No entanto, verifica-se que após a máxima fluência de irradiação, a concentração residual de H em todos os filmes é sempre superior àquela apresentada após as máximas fluências de N<sup>+</sup>. Como dissemos anteriormente, a dinâmica de perda de H será discutida com maiores detalhes na seção-5.4.

Do mesmo modo que durante as irradiações com íons de N<sup>+</sup>, não são observadas alterações na concentração de nitrogênio nos filmes de a-C:N:H durante as irradiações com Xe<sup>++</sup>. Verifica-se ainda que a concentração de flúor nos filmes de a-C:F:H também sofre um decréscimo durante as irradiações com Xe<sup>++</sup>.

As análises de micro-Raman revelam que, de maneira muito semelhante ao que ocorre durante as irradiações de N<sup>+</sup>, com o aumento na fluência de Xe<sup>++</sup> todas as amostras apresentam um gradual deslocamento na posição do pico G para maiores frequências, acompanhado por um aumento na razão I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> e um ligeiro decréscimo na largura do pico G. Portanto, podemos concluir que durante as irradiações com Xe<sup>++</sup> também ocorre um aumento na concentração de ligações C=C sp<sup>2</sup> na forma de cadeias e anéis não-hexagonais, como pentágonos e heptágonos. Embora semelhante, nota-se que a razão I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub>, posição e largura do pico G apresentam menor amplitude de variação quando comparados aquelas durante as irradiações com N<sup>+</sup>. Tal fato sugere que, após a máxima fluência, os filmes irradiados com íons de N<sup>+</sup> apresentam um maior número de sítios C=C sp<sup>2</sup> comparado àqueles irradiados com íons de Xe<sup>++</sup>.

Assim como ocorre durante as irradiações de N<sup>+</sup>, o valor do *gap* de Tauc de todos os filmes também sofre um gradual decréscimo durante as irradiações com íons de Xe<sup>++</sup>. Entretanto, após a máxima fluência de Xe<sup>++</sup> os valores do *gap* de Tauc dos três filmes convergem para um valor um pouco maior, 0,5 eV. Esse resultado está de acordo com as análises dos espectros Raman, e revelam que após a máxima fluência de Xe<sup>++</sup> a concentração de estados sp<sup>2</sup> é um pouco menor que aquela alcançada após a máxima fluência de N<sup>+</sup>. De acordo com a relação mostrada na Figura 4.18, podemos inferir que após a máxima fluência de Xe<sup>++</sup> todas as amostras apresentam ≈ 95 % de estados sp<sup>2</sup> nas suas estruturas.

Durante as irradiações com  $\text{Xe}^{++}$  também se verifica um gradual decréscimo na densidade dos três filmes. Entretanto, após a máxima fluência, o valor da densidade de todos os filmes é um pouco menor que aquela apresentada pelos mesmos três filmes irradiados com  $\text{N}^+$ . A princípio, os filmes irradiados com  $\text{Xe}^{++}$  deveriam ser mais densos. Pois de acordo com as análises das propriedades ópticas, após a maior fluência, todos os filmes apresentam  $\approx 5\%$  de ligações  $\text{sp}^3$ , o que implica em estruturas com coordenação média superior aquelas após a máxima fluência de  $\text{N}^+$ . Além disso, a perda de massa nesses filmes é menor, a concentração residual de H nas três amostras é superior àquela obtida após as irradiações de  $\text{N}^+$ . O hidrogênio é monovalente e liga-se ao carbono obrigatoriamente na extremidade de cadeias, impedindo a formação de ligações cruzadas. Portanto, concluímos que após as irradiações com  $\text{Xe}^{++}$  o grau de entrelaçamento das estruturas  $\text{C}=\text{C}$   $\text{sp}^2$ , e conseqüentemente a densidade dos três filmes são inferiores àquelas obtidos após as irradiações com  $\text{N}^+$ .

Quanto às propriedades mecânicas, de modo semelhante ao que ocorre durante as irradiações com  $\text{N}^+$ , observa-se um gradual decréscimo na dureza e no módulo elástico dos três filmes durante as irradiações com  $\text{Xe}^{++}$ . No entanto, somente os filmes de a-C:H e a-C:N:H apresentam convergência nos valores de dureza e módulo elástico, aproximadamente 11 e 115 GPa, respectivamente após a maior fluência de irradiação. Após a maior fluência de  $\text{Xe}^{++}$ , o filme de a-C:F:H apresenta valores de dureza e módulo elástico de  $\approx 8$  e 95 GPa, respectivamente. Embora semelhante, após a máxima fluência de  $\text{N}^+$  os valores de dureza e módulo elástico dos três filmes convergem para valores um pouco maiores. A tensão interna também sofre uma gradual relaxação durante as irradiações com  $\text{Xe}^{++}$ . Da mesma forma que durante as irradiações com  $\text{N}^+$ , após a máxima fluência todos os filmes apresentam valores médios nulos para a tensão interna. Entretanto, observa-se que os valores da tensão interna, densidade atômica, dureza e módulo elástico apresentam uma taxa de decréscimo superior àquela durante as irradiações com  $\text{N}^+$ . Tal fato está associado à maior taxa de deposição de energia durante as irradiações com  $\text{Xe}^{++}$ , o que resulta em maiores alterações em relação àquelas obtidas com a mesma fluência de  $\text{N}^+$ .

Concluímos que, do mesmo modo que após as irradiações com  $\text{N}^+$ , a presença de anéis  $\text{C}=\text{C}$   $\text{sp}^2$  não planares [51, 52] na estrutura de todos os filmes possibilita a formação de uma estrutura  $\text{sp}^2$  tridimensional interconectada, o que garante que após as irradiações os filmes ainda sejam duros. Acreditamos que as menores qualidades mecânicas desses filmes estão associadas aos menores valores de densidade após as irradiações com  $\text{Xe}^{++}$ . A relaxação na tensão interna compressiva está associada ao decréscimo na concentração de estados  $\text{sp}^3$ .

No entanto, mesmo apresentando  $\approx 5\%$  de estados  $sp^3$ , após a máxima fluência de irradiação de  $Xe^{++}$  a tensão interna de todos os filmes apresenta valores médios nulos. Este resultado indica que realmente os sítios  $sp^3$  estão majoritariamente presentes nas extremidades de cadeias, não contribuindo, portanto para a rigidez da rede  $C=C\ sp^2$ .

#### 5.4 - Modelo de Recombinação Molecular para a Emissão de H

Conforme os resultados apresentados na seção-4.2.1, durante as irradiações com  $N^+$  e  $Xe^{++}$  verifica-se em todas as amostras um gradual decréscimo na concentração de hidrogênio. A perda de hidrogênio em filmes de carbono amorfo já foi observada em trabalhos anteriores. Através de análises por NRA, Baptista e colaboradores [51, 91] verificaram que filmes de a-C:H poliméricos depositados por *magnetron sputtering* com aproximadamente 20% at de H apresentam uma concentração final de hidrogênio de aproximadamente 5% at. e 11% at, após as máximas fluências de  $N^+$  e  $Xe^{++}$ , respectivamente.

Wild e Koidl [92] verificaram experimentalmente que durante o tratamento térmico de filmes de carbono amorfo hidrogenado, o elemento hidrogênio escapa na forma de moléculas de  $H_2$  e não na forma de compostos voláteis ou átomos individuais. Os autores concluíram que, após a cisão de ligações C-H no interior da amostra, moléculas de  $H_2$  são formadas pela combinação de dois radicais H. Via processos de difusão essas moléculas chegam até a superfície da amostra e são ejetadas. Resultados similares foram encontrados por Moller e colaboradores [93] que observaram a ejeção de moléculas  $H_2$  e HD durante a irradiação com  $D^+$  em amostras de grafite implantadas com  $H^+$ . Com base nesses trabalhos, Adel e colaboradores [94] descreveram a dinâmica de escape de hidrogênio durante o processo de irradiação de filmes de a-C:H através de um modelo de recombinação molecular.

Segundo o modelo de recombinação molecular, as moléculas de  $H_2$  são formadas no interior do filme da seguinte forma: A deposição de energia durante a passagem do íon através do material provoca a cisão de ligações C-H. Existe a probabilidade de que dois radicais H se combinem formando uma molécula de  $H_2$ . O processo ocorre no interior de um determinado volume que engloba no mínimo duas ligações pendentes (chamado de volume de recombinação  $V_r$ ), originadas pela quebra de ligações C-H. Contudo, também existe a probabilidade de que um radical H seja recapturado por uma ligação pendente. Portanto temos uma competição entre dois processos estatísticos: a combinação de dois radicais hidrogênio, formando moléculas de

H<sub>2</sub> e a recaptura de radicais H por ligações pendentes, formando ligações C–H. Quando dois radicais H liberados pela quebra da ligação C–H estiverem separados por uma distância maior que um certo comprimento crítico, a probabilidade de que ocorra a formação de moléculas de H<sub>2</sub> tende a zero. Nesse estágio os processos de liberação e recaptura de radicais H atingem um equilíbrio e o escape de H<sub>2</sub> cessa. Assim, a variação na concentração de hidrogênio,  $d\rho$  em função da fluência de irradiação  $d\phi$ , é proporcional ao número de pares de átomos de hidrogênio livres no interior do volume crítico  $V_r$ :

$$\frac{d\rho}{d\phi} = k\rho(\rho V_r - 1) \quad (5.1)$$

onde  $k$  é a seção de choque efetiva para o escape de H<sub>2</sub>. A equação diferencial acima tem como solução [94]:

$$\rho(\phi) = \left[ \frac{1}{\rho_f} + \left( \frac{1}{\rho_0} - \frac{1}{\rho_f} \right) \exp(-k\phi) \right]^{-1} \quad (5.2)$$

onde  $\rho_0$  e  $\rho_f$  são a densidade volumétrica inicial e final de hidrogênio, respectivamente.

As Figuras 5.1 e 5.2 mostram a variação na concentração média de H para os filmes de a-C:H, a-C:N:H e a-C:F:H como função da fluência de irradiação de N<sup>+</sup> e Xe<sup>++</sup>, respectivamente. Também são mostrados os ajustes obtidos pelo modelo de recombinação molecular [equação (5.2)]. Em todos os casos verifica-se que os pontos experimentais são bem ajustados pelo modelo de recombinação molecular, comprovando sua validade na descrição da perda de H nos três filmes durante as irradiações com N<sup>+</sup> e Xe<sup>++</sup>.

A Tabela 5.2 mostra os parâmetros  $\rho_0$ ,  $\rho_f$  e  $k$ , obtidos através do ajuste pelo modelo de recombinação molecular para os três filmes irradiados. Verifica-se que após a máxima fluência de N<sup>+</sup>, a concentração de H nos três filmes decresce em aproximadamente 50 % do seu valor inicial. Isto sugere que a dinâmica de perda de H seja muito semelhante para todas as amostras irradiadas com N<sup>+</sup>. Este fato é corroborado pelo valor da seção de choque efetiva para a perda de H<sub>2</sub>,  $k$  que tem praticamente o mesmo valor nos três casos,  $\approx 2 \text{ \AA}^2$ . Da mesma forma, verifica-se que durante as irradiações com Xe<sup>++</sup> a concentração de H decresce em aproximadamente 25 %, para os três filmes o valor de  $k$  é de  $\approx 40 \text{ \AA}^2$ .

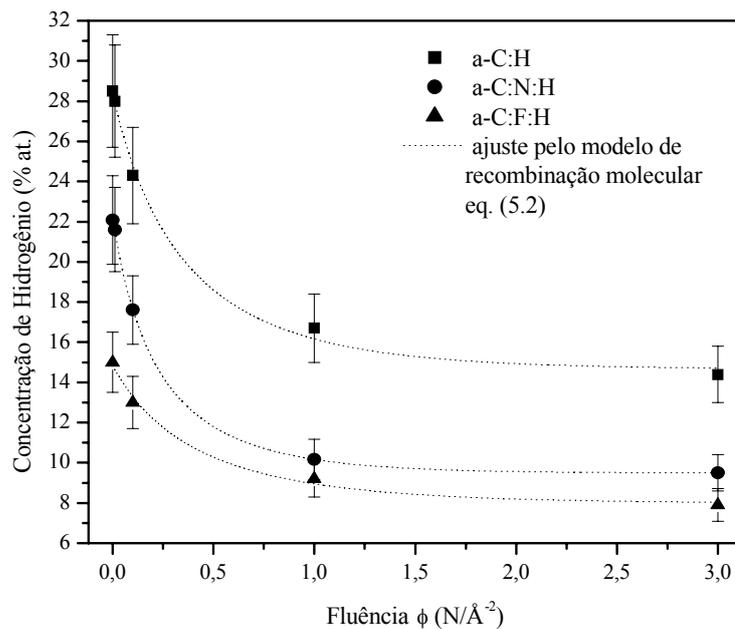


Figura 5.1. Ajuste pelo modelo de recombinação molecular para a variação na concentração de H nos filmes de a-C:H, a-C:N:H e a-C:F:H durante as irradiações com N<sup>+</sup>.

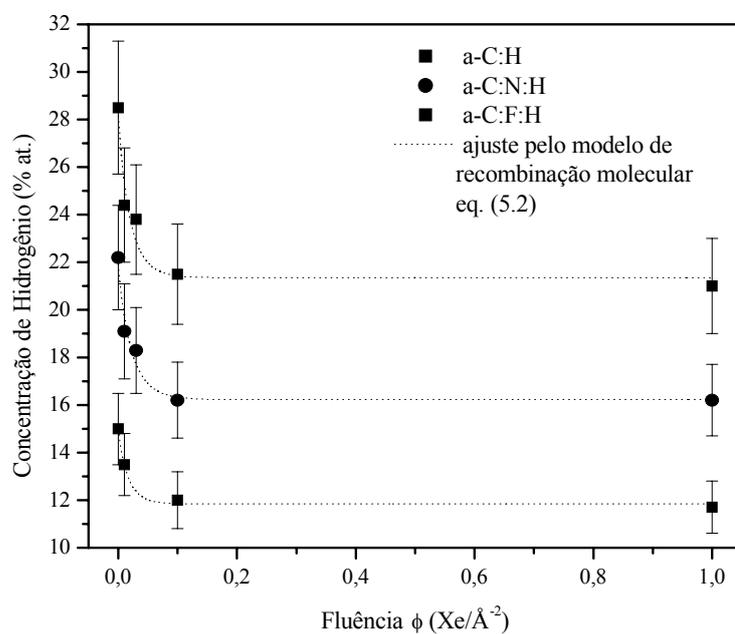


Figura 5.2. Ajuste pelo modelo de recombinação molecular para a variação na concentração de H nos filmes de a-C:H, a-C:N:H e a-C:F:H durante as irradiações com Xe<sup>++</sup>.

**Tabela 5.2. Parâmetros relacionados ao ajuste pelo modelo de recombinação molecular:  $\rho_0$ ,  $\rho_f$  (concentração inicial e final de hidrogênio, respectivamente) e  $k$  (seção de choque molecular efetiva para cada irradiação. Também são indicados  $S_e$ ,  $S_n$ ,  $S_t$  (poder de freamento eletrônico, nuclear e total da irradiação, respectivamente).**

Irradiação	Filme	$S_e$ (eV/Å)	$S_n$ (eV/Å)	$S_t$ (eV/Å)	$\rho_0$ (%at.)	$\rho_f$ (%at.)	$k$ (Å <sup>2</sup> )
N 400 keV	a-C:H	77,1	2,8	79,9	28,2	15,2	1,6
	a-C:N:H				22,1	9,5	2,1
	a-C:F:H				14,8	8,0	1,5
Xe 800 keV	a-C:H	115,4	179,2	193,4	28,1	21,3	41,0
	a-C:N:H				22,0	16,2	38,6
	a-C:F:H				15,0	11,8	53,1

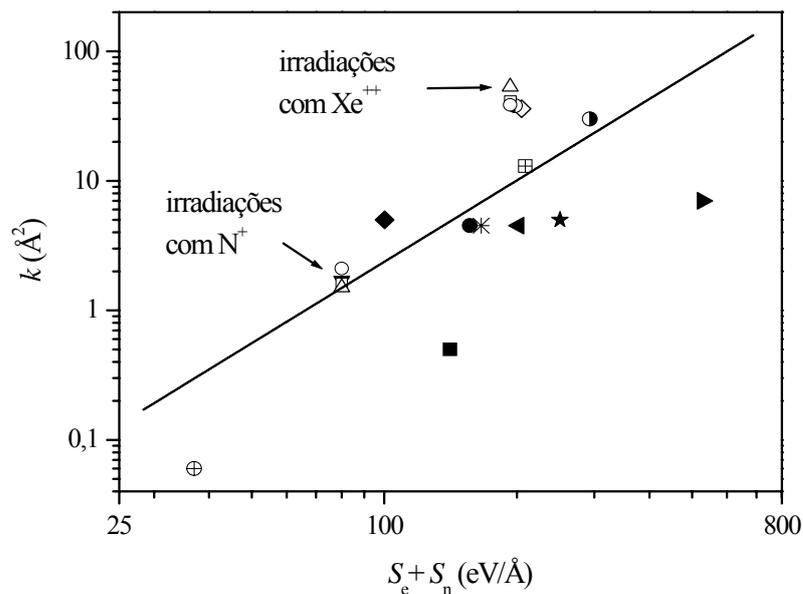
De acordo com o trabalho de Baptista e colaboradores [91], sabe-se que os valores de  $k$  estão relacionados ao poder de freamento total da irradiação ( $S_t = S_e + S_n$ ). Segundo o modelo de recombinação molecular,  $k$  é proporcional a probabilidade ( $P$ ) de se criar uma molécula de H<sub>2</sub>:

$$P = P_1^2 P_2, \quad (5.3)$$

onde  $P_1$  é a probabilidade de que seja criado um radical H e  $P_2$  a probabilidade de que dois radicais H criados estejam dentro do volume de recombinação característico  $V_r$ .

A Figura 5.3 mostra o valor de  $k$  como função do poder de freamento total da irradiação ( $S_t = S_e + S_n$ ), nesse gráfico nossos resultados são comparados com resultados encontrados na literatura. Em escala logarítmica, verifica-se uma dependência aproximadamente linear entre  $k$  e  $S_t$ . Quanto maior o valor de  $S_t$  maior o valor de  $k$ , o que implica numa queda mais acentuada na concentração de H em função da fluência de irradiação [equação (5.1)], justificando os resultados obtidos durante as irradiações com Xe<sup>++</sup> a 800 keV. Portanto, o valor de  $k$  depende dos mecanismos de quebra de ligações C-H e conseqüentemente depende do poder de freamento total da irradiação,  $S_t$ .

No entanto, verifica-se para todos os filmes, que a concentração residual de H após a máxima fluência de irradiação de Xe<sup>++</sup> é sempre superior àquela encontrada nos filmes irradiados com a máxima fluência de N<sup>+</sup>. Tal comportamento está associado ao maior número



**Figura 5.3.** Seção de choque efetiva ( $k$ ) em função do poder de freamento total  $S_t = S_e + S_n$ . ( $\square$ ) a-C:H, ( $\circ$ ) a-C:N:H, ( $\triangle$ ) a-C:F:H, ( $\blacktriangledown$   $\diamond$   $\bullet$ ) [91], ( $\bullet$   $*$   $\blacksquare$   $\blacktriangleleft$ ) [95], ( $\boxplus$ ) [96], ( $\blacktriangleright$   $*$ ) [97], ( $\blacklozenge$ ) [98], ( $\oplus$ ) [99].

de ligações pendentes (radicais carbono) formados durante as irradiações com  $\text{Xe}^{++}$ . Como dissemos anteriormente, as ligações pendentes atuam como centros de recaptura para os radicais hidrogênio, de modo que existe uma competição entre os processos de formação de moléculas de  $\text{H}_2$  e recaptura de radicais H pelos centros de recombinação. Portanto, acima de  $1 \times 10^{15}$  de  $\text{Xe}^{++}$  o processo de recaptura de H passa a ser dominante, como resultado o escape de moléculas de  $\text{H}_2$  cessa, daí a maior concentração residual de H nas amostras após a máxima fluência de  $\text{Xe}^{++}$ . Portanto, o número de centros de recaptura de H acaba definindo o volume de recombinação  $V_r$ .

## 5.5 - Comparação entre os Efeitos das Irradiações com $N^+$ e $Xe^{++}$ nos Três Filmes

Nossos resultados mostram que após a máxima fluência de  $N^+$  a 400 keV, correspondendo a uma densidade de energia depositada de aproximadamente  $240 \text{ eV}/\text{Å}^3$ , três filmes com composição diferentes foram transformados em camadas de carbono amorfo apresentando propriedades físicas, químicas, ópticas, e mecânicas muito similares. A Tabela 5.3 reúne as características medidas dos filmes de a-C:H, a-C:N:H e a-C:F:H após a máxima fluência de irradiação com  $N^+$ . Após as irradiações verificou-se uma redução na concentração de H dos três filmes, bem como uma redução na concentração de F na amostra de a-C:F:H. A dureza e o módulo elástico dos três filmes sofreu uma redução durante as irradiações, entretanto, mesmo após a máxima fluência os filmes ainda são relativamente duros. A tensão interna dos três filmes também decresce durante as irradiações, alcançando valores médios nulos após a máxima fluência de irradiação de  $N^+$ . Através das medidas do *gap* óptico podemos inferir que, após a máxima fluência de  $N^+$  os três filmes apresentam uma fase carbono 100 %  $sp^2$ , o que justifica a relaxação na tensão interna dos filmes. Conforme mostram os resultados de Raman, após a máxima fluência de irradiação verifica-se que os três filmes apresentam predominantemente anéis de C=C  $sp^2$  distorcidos como pentágonos e heptágonos. A presença desses anéis não planares possibilita a formação de uma estrutura C=C  $sp^2$  tridimensional interconectada capaz de combinar dureza e tensão interna nula.

**Tabela 5.3. Propriedades dos filmes de a-C:H, a-C:N:H e a-C:F:H após a máxima fluência de irradiação de  $N^+$ . São indicados: a densidade e composição dos três filmes, a posição e largura do pico G ( $\omega_G$  e  $\Gamma_G$ , respectivamente), a razão entre as intensidades das bandas D e G ( $I_D/I_G$ ), a concentração de estados C- $sp^2$ , a dureza ( $H$ ), o módulo elástico ( $E$ ) e a tensão interna  $\sigma_{int}$ .**

Filme	Densidade ( $10^{23} \text{ at.cm}^{-3}$ )	Composição (at %)				$\omega_G$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Gamma_G$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$I_D/I_G$	C- $sp^2$ (%)	$H$ (GPa)	$E$ (Gpa)	$\sigma_{int}$ (Gpa)
		C	F	N	H							
a-C:H	1,15	85	—	—	15	1533	157	1,20	100	12,4	134,8	-0,1
a-C:N:H	1,09	80	—	10	10	1536	159	1,35	100	11,9	127,3	+0,1
a-C:F:H	0,99	84	9	—	8	1538	157	1,84	100	11,3	127,0	-0,1

As irradiações com íons de  $\text{Xe}^{++}$  a 800 keV, correspondendo a uma densidade de energia depositada de aproximadamente  $295 \text{ eV}/\text{Å}^3$  nos três filmes mostram tendências similares, mas não iguais às aquelas obtidas durante as irradiações de  $\text{N}^+$ . A Tabela 5.4 reúne as características medidas dos filmes de a-C:H, a-C:N:H e a-C:F:H após a máxima fluência de irradiação com  $\text{Xe}^{++}$ . Todos os filmes apresentam o mesmo fenômeno de convergência de suas propriedades ópticas e mecânicas após a máxima fluência de irradiação com exceção do filme de a-C:F:H, onde os valores de dureza e módulo elástico são um pouco menores que aqueles dos dois outros filmes. Entretanto, os valores de densidade, dureza, módulo elástico se mantiveram em média um pouco abaixo daqueles obtidos durante as irradiações de  $\text{N}^+$ . Os resultados de Raman indicam amplitudes de variação inferiores aquelas durante as irradiações de  $\text{N}^+$ . Através da medida do *gap* de Tauc, podemos inferir que após a máxima fluência de  $\text{Xe}^{++}$  todos os filmes apresentam aproximadamente 95 % de estados  $\text{sp}^2$  ou 5 % de estados  $\text{sp}^3$ . Portanto, após as irradiações de  $\text{Xe}^{++}$  temos estruturas de carbono amorfo com uma fase majoritariamente  $\text{sp}^2$  desordenada e tridimensional, com a presença de anéis não planares e cadeias  $\text{sp}^2$ , mas contendo alguns sítios  $\text{sp}^3$ . No entanto, devido a maior concentração de H nas amostras irradiadas com íons de  $\text{Xe}^{++}$ , o grau entrelaçamento devido à formação de ligações cruzadas nessas estruturas é um pouco menor que aquele nos filmes irradiados com  $\text{N}^+$ . Além do fato que na presença do H, são formados preferencialmente grupos terminais do tipo  $\text{sp}^3\text{-CH}_n$ . Portanto a fase  $\text{sp}^3$  não contribui para a rigidez da rede. Daí os menores valores de dureza e módulo elástico dos três filmes após as irradiações de  $\text{Xe}^{++}$ .

**Tabela 5.4. Propriedades dos filmes de a-C:H, a-C:N:H e a-C:F:H após a máxima fluência de irradiação de  $\text{Xe}^{++}$ . São indicados: a densidade e composição dos três filmes, a posição e largura do pico G ( $\omega_G$  e  $\Gamma_G$ , respectivamente), a razão entre as intensidades das bandas D e G ( $I_D/I_G$ ), a concentração de estados C- $\text{sp}^2$ , a dureza ( $H$ ), o módulo elástico ( $E$ ) e a tensão interna  $\sigma_{\text{int}}$ .**

Filme	Densidade ( $10^{23} \text{ at.cm}^{-3}$ )	Composição (at %)				$\omega_G$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Gamma_G$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$I_D/I_G$	C- $\text{sp}^2$ (%)	$H$ (GPa)	$E$ (Gpa)	$\sigma_{\text{int}}$ (Gpa)
		C	F	N	H							
a-C:H	1,01	79	—	—	21	1525	167	0,95	93	10,8	113,0	0,0
a-C:N:H	0,95	74	—	10	16	1519	178	0,83	95	10,9	117,5	-0,1
a-C:F:H	0,90	81	7	—	12	1534	157	1,20	97	8,3	95	+0,1

Embora com algumas diferenças, após as irradiações de  $N^+$  e  $Xe^{++}$  foram sintetizadas novas estruturas apresentando alta concentração de estados  $sp^2$ , rigidez e tensão interna nula. Trabalhos anteriores já haviam mostrado que através da irradiação iônica é possível sintetizar filmes com essas características [51, 52]. A princípio, como prevê o modelo de *cluster*, a fase  $sp^2$  é composta por anéis hexagonais planares, e assim como no cristal de grafite, essas estruturas não contribuem para a rigidez da rede. No entanto, as grandes distorções nas ligações  $C=C$   $sp^2$ , permitem a formação de anéis não planares, como pentágonos e heptágonos. Esses anéis possibilitam a formação de sítios curvos, criando assim uma rede tridimensional  $sp^2$  rígida.

Finalmente, as diferenças básicas entre as irradiações com íons de  $N^+$  e  $Xe^{++}$  dos três filmes são as seguintes: Para as irradiações com  $N^+$  a 400 keV, a transferência de energia ocorre predominantemente via poder de freamento eletrônico. Nesse regime, possivelmente ocorram processos de *spike* térmico. Como resultado, o excesso de energia transferido pelo íon é convertido em energia térmica. Após os estágios de excitação e termalização ocorre um estágio de relaxação, permitindo que as ligações carbono sejam rearranjadas em seu estado de menor energia, que é a fase  $sp^2$ . Contudo, o tempo característico de relaxação é da ordem de pico-segundos, o que impossibilita a formação de uma fase em equilíbrio termodinâmico. Isto justifica o fato de que após as irradiações com  $N^+$  seja formada em todos os casos uma estrutura rica em carbonos  $sp^2$ , mas sem atingir uma grafitização macroscópica.

Nas irradiações com  $Xe^{++}$ , dominam os processos de transferência energética via poder de freamento nuclear. Entretanto, uma grande parcela da energia também é transferida via freamento eletrônico. Assim, as fases formadas pelas irradiações de  $Xe^{++}$  são semelhantes àquelas formadas pelas irradiações de  $N^+$ . Entretanto, a estrutura final de todos os filmes apresenta cerca de 5 % de estados  $sp^3$ . A presença desses estados tem origem nos deslocamentos atômicos, devido às cascatas de colisões, que resultam na formação de regiões de alta densidade atômica localizada. Essas regiões permitem que alguns átomos de carbono relaxem preferencialmente no estado de hibridização  $sp^3$ .

Portanto, a irradiação iônica mostra-se uma eficiente ferramenta na criação de novas fases metaestáveis de carbono. Através da escolha da massa e da energia do íon é possível um controle na síntese da estrutura carbono sintetizada.

## Capítulo 6 - Conclusões

Nesse trabalho são apresentados os resultados dos efeitos da irradiação com diferentes fluências de  $N^+$  a 400 keV e  $Xe^{++}$  a 800 keV em filmes de a-C:H, a-C:N:H e a-C:F:H. Esses íons e suas energias foram escolhidos de forma que nas irradiações com  $N^+$  predomine o freamento eletrônico e nas irradiações com  $Xe^{++}$  predomine o freamento nuclear.

Os resultados das análises pelas técnicas de feixe de íons revelam que durante o processo de irradiação com íons de  $N^+$  e  $Xe^{++}$ , ocorre um decréscimo na concentração de hidrogênio em todas as amostras. Verificou-se que o decréscimo na concentração de H em função da fluência de irradiação segue o modelo de recombinação molecular, proposto por Adel e colaboradores. De acordo com esse modelo, ligações C-H são quebradas devido à transferência de energia durante o processo de irradiação. Quando dois radicais H liberados encontram-se no interior de um determinado volume característico, chamado de volume de recombinação, existe a probabilidade de que eles se recombinem formando moléculas de  $H_2$ . Por difusão essas moléculas chegam à superfície do filme e são ejetadas. Também existe a probabilidade de que os radicais H liberados sejam recapturados por radicais carbono. O decréscimo na concentração de H em função da fluência de irradiação é bem ajustado pelo modelo de Adel e colaboradores, assim podemos concluir que a perda de hidrogênio nas nossas amostras ocorre na forma de moléculas de  $H_2$ .

Durante as irradiações de  $Xe^{++}$ , para fluências menores que  $1 \times 10^{15}$ , verifica-se que a taxa de decréscimo na concentração de H é mais alta em relação aquela durante as irradiações com  $N^+$ . No entanto, após a máxima fluência de irradiação, todos os filmes apresentam concentrações residuais de H superiores àquelas encontradas nas mesmas amostras após a máxima fluência de  $N^+$ . A maior taxa de decréscimo na concentração de H para baixas fluências de  $Xe^{++}$  está associada ao maior número de ligações C-H quebradas durante as irradiações com  $Xe^{++}$  onde o poder de freamento total da irradiação é mais de duas vezes superior àquele durante as irradiações de  $N^+$ . Assim a probabilidade de formação de moléculas de  $H_2$  é maior durante as irradiações com baixas fluências de  $Xe^{++}$ . A maior concentração residual de H nos filmes está associada ao fato de que, um maior número de ligações pendentes (centros de recaptura) são formadas durante as irradiações de  $Xe^{++}$ . Para baixas fluências o processo de formação de moléculas de  $H_2$  domina, no entanto, para fluências maiores que  $1 \times 10^{15}$ , o processo de saturação de ligações pendentes por radicais H passa a ser dominante, nesse estágio o processo de formação e liberação de moléculas de  $H_2$  cessa e a concentração residual de H satura.

Análises por reação nuclear revelam que não ocorrem alterações na concentração de N nos filmes de a-C:N:H durante as irradiações com  $N^+$  e  $Xe^{++}$ . Entretanto, verifica-se que ocorre a perda de F nas amostras de a-C:F:H. Não temos evidências experimentais de como o F escapa das amostras. Acreditamos que durante as irradiações, o F escape principalmente na forma de moléculas de  $F_2$ , e não na forma de HF, já que a perda de H é bem descrita pelo modelo de recombinação molecular que supõe que o H escapa na forma de moléculas de  $H_2$ . Uma vez formadas, via difusão as moléculas de  $F_2$  devem chegar à superfície e então são ejetadas.

Análises pela técnica de micro-Raman mostram que todas as amostras como depositadas apresentam espectros Raman característicos de filmes de carbono amorfo. O estudo desses espectros foi feito de acordo com o modelo de Ferrari e Robertson, que leva em conta as intensidades relativas entre os picos D e G, bem como a posição e a largura do pico G. As análises revelam que os filmes de a-C:H e a-C:N:H como depositados apresentam praticamente os mesmos valores da intensidade relativa entre os picos D e G, posição e largura do pico G, indicando que esses filmes possuem praticamente a mesma estrutura  $C-sp^2$ . No entanto, o filme de a-C:F:H como depositado apresenta maiores valores para a razão  $I_D/I_G$  e para a posição do pico G. Esses resultados mostram que, o filme de a-C:F:H como depositado apresenta uma estrutura contendo um maior número de sítios  $C-sp^2$  em relação aos filmes de a-C:H e a-C:N:H. A grande largura do pico G nos espectros de todos os filmes como depositados indica a presença de anéis  $C=C sp^2$  distorcidos (pentágonos e/ou heptágonos).

Após a máxima fluência de irradiação de  $N^+$ , os espectros Raman das três amostras indicam uma estrutura  $C-sp^2$  muito semelhante. Com o aumento da fluência de irradiação nota-se um deslocamento da posição do pico G para maiores frequências e um aumento na razão  $I_D/I_G$ . Esses resultados sugerem um aumento no número e/ou tamanho dos sítios de  $C=C sp^2$  predominantemente na forma anéis. A presença de picos largos no espectro de todos os filmes após a maior fluência de  $N^+$  sugerem a presença de anéis não hexagonais, como pentágonos e heptágonos. Assim, podemos concluir que a estrutura carbono final dos três filmes é formada predominantemente por anéis  $C=C sp^2$  distorcidos. Os mesmos comportamentos são verificados após a máxima fluência de  $Xe^{++}$ . Entretanto, as variações nos valores da razão  $I_D/I_G$  e da posição do pico G são menores que os respectivos valores alcançados após a maior fluência de  $N^+$ . Portanto, concluímos que após a maior fluência de  $Xe^{++}$  os três filmes apresentam uma estrutura carbono formada predominantemente por anéis  $C=C sp^2$  distorcidos, mas em menor número que aquela formada após a maior fluência de  $N^+$ .

A concentração de estados  $sp^2$  foi estimada através da determinação do *gap* de Tauc das amostras antes e após as irradiações. Os resultados concordam com as análises de micro-

Raman. Os filmes de a-C:H e a-C:N:H como depositados apresentam aproximadamente a mesma concentração de estados  $sp^2$ ,  $\approx 55\%$ . O filme de a-C:F:H apresentam uma concentração de estados  $sp^2$  um pouco maior,  $\approx 71\%$ . Durante as irradiações com  $N^+$  e  $Xe^{++}$  verifica-se um aumento na concentração de estados  $sp^2$  de todas as amostras. Esse aumento resulta da conversão  $C-sp^3 \rightarrow C-sp^2$  induzido pela transferência de energia durante a passagem dos íons. Após a máxima fluência de irradiação com  $N^+$ , todos os filmes apresentam aproximadamente  $\approx 100\%$  de estados  $sp^2$ . Para as irradiações com  $Xe^{++}$  também se verifica o aumento na concentração de estados  $sp^2$ . No entanto, após as máximas fluências de  $Xe^{++}$ , todas as amostras apresentam aproximadamente  $\approx 95\%$  de estados  $sp^2$ , o que está de acordo com o resultados das análises de micro-Raman dos filmes irradiados.

O aumento na concentração de estados  $sp^2$  induzido pela irradiação provoca um decréscimo na densidade de todos os filmes. Concomitantemente, ocorre um decréscimo na dureza e no módulo elástico das amostras. Durante as irradiações de  $Xe^{++}$ , verifica-se que todos os filmes apresentam menores valores de dureza, módulo elástico e densidade em relação às mesmas amostras irradiadas com  $N^+$ . Tal fato está relacionado com a maior quantidade de H na estrutura desses filmes. O hidrogênio impede a formação de ligações cruzadas, o que justifica a menor densidade e menor qualidade mecânica dos filmes irradiados com  $Xe^{++}$ . Além disso, na presença de H as ligações  $C-sp^3$  são predominantemente do tipo  $sp^3-CH_n$ , assim, embora a concentração de estados  $sp^3$  seja maior nos filmes irradiados com  $Xe^{++}$ , na presença de H a fase  $sp^3$  está na maior parte envolvida em ligações com grupos terminais e não contribui para a rigidez da estrutura.

Verificamos que após as máximas fluências de  $N^+$  e  $Xe^+$  ocorre um decréscimo na tensão interna de todos os filmes. Essa sem dúvidas é a contribuição mais importante desse trabalho. A relaxação na tensão interna está associada ao aumento na concentração de estados  $C=C sp^2$ . Após as máximas fluências de  $N^+$  e  $Xe^{++}$  a tensão interna em todos os filmes apresenta valores médios nulos. Portanto, após as irradiações obtivemos filmes de a-C:H, a-C:N:H e a-C:F:H, com propriedades mecânicas otimizadas, isto é, apresentando elevados valores de dureza e livres de tensão interna. A elevada tensão interna, uma característica típica de filmes de carbono amorfo, limita a espessura máxima do filme, prejudica sua adesão sobre determinados substratos e torna o filme suscetível a falhas mecânicas por delaminação. Nesse trabalho mostramos que, através da irradiação iônica são formadas novas fases de carbono amorfo. A forte redução na tensão interna compressiva dos filmes sem uma redução significativa na dureza é um resultado muito interessante. Esses filmes podem ser aplicados como revestimentos

protetores em dispositivos ópticos, eletrônicos, e nas tecnologias MEMS, Sistemas Micro-Elétrico-Mecânicos (*Micro-Electro-Mechanical Systems*) e NEMS, Sistemas Nano-Elétrico-Mecânicos (*Nano-Electro-Mechanical Systems*).

Finalmente, nossos resultados mostram que após as irradiações com  $N^+$  e  $Xe^{++}$  são formados filmes com elevada concentração de sítios  $sp^2$  entrelaçados, apresentando baixa ordem planar e ligações C=C com alta distorção angular. As distorções nas ligações C=C  $sp^2$  dão origem a anéis de 5 ou 7 membros, o que possibilita a formação de uma estrutura  $sp^2$  tridimensional interconectada e rígida. Essa estrutura tridimensional é responsável pelas boas propriedades mecânicas dos filmes. Além disso, a irradiação iônica é muito mais eficiente na redução da tensão interna compressiva dos filmes de a-C:H do que a simples adição de impurezas.

As diferenças básicas entre as irradiações com  $N^+$  e  $Xe^{++}$  residem nos processos de transferência de energia via poder de freamento. Nas irradiações com  $N^+$  onde predomina o poder de freamento eletrônico ocorrem processos de *spike* térmico. O excesso de energia transferido pelo íon é convertido em energia térmica, após um estágio de excitação e termalização a estrutura relaxa e as ligações entre os átomos de carbono se rearranjam em seu estado de menor energia, a fase C- $sp^2$ . Nas irradiações com  $Xe^{++}$  o poder de freamento nuclear é dominante, no entanto, uma grande parcela da energia também é transferida via freamento eletrônico, o que justifica as semelhanças observadas entre as fases obtidas pelas irradiações de  $N^+$  e  $Xe^{++}$ . A presença de 5 % de estados  $sp^3$  nos três filmes após a máxima fluência de  $Xe^{++}$  tem origem nos deslocamentos atômicos, que resultam em regiões de alta densidade atômica localizada, condição suficiente para que alguns átomos relaxem preferencialmente no estado C- $sp^3$ .

As perspectivas para a continuação do trabalho envolvem análise das propriedades tribológicas, coeficiente de atrito e ângulo de contato, com o objetivo de realizar um estudo completo sobre as alterações nas propriedades mecânicas dos filmes durante as irradiações. Com o objetivo de caracterizar as ligações C-N e C-F na superfície das amostras, será importante a realização de medidas de Espectroscopia de Fotoelétrons Induzida por Raios-X (XPS). Para estudar a evolução das estruturas C=C  $sp^2$  dos filmes irradiados, seriam interessantes análises de Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) em condições de alta resolução. Esforços para obter imagens de microscopia de tais estruturas foram realizados nesse trabalho. Contudo, como está descrito no Anexo A, não obtivemos sucesso nessas análises.

## Referências Bibliográficas

---

- [1] J. Robertson, Prog. Solid. State Chem., **21** (1991) 199.
- [2] J. Robertson, Thin Solid Films, **383**, 1-2 (2001) 81.
- [3] J. Gunther, J. Reschke, Surf. Coat. Technol., **60**, 1-3 (1993) 531.
- [4] <<http://www.gillete.com>>. Acesso em 26 nov. 2006.
- [5] V. Tainen, Diamond. Relat. Mater., **10**, 2 (2001) 153.
- [6] Y. Lifshitz, S. R. Kasi, J. W. Rabalais, W. Eckstein, Phys. Rev. B., **41** 15 (1990) 10468.
- [7] J. Robertson, Mater. Sci. Eng. R, **37** (2002) 129.
- [8] M. Benlahsen, V. Branger, J. Henocque, F. Badawi, K. Zellama, Diamond Relat. Mater., **7**, 6 (1998) 769.
- [9] A. Grill, Thin Solid Films, **398-399** (2001) 527.
- [10] H. Yokomichi, T. Hayashi, A. Masuda, Appl. Phys. Lett., **72**, 21 (1998) 2704.
- [11] S. S. Camargo, A. L. Baia Neto, R. A. Santos, F. L. Freire, Jr., R. Carius, F. Finger, Diamond Relat. Mater., **7** (1998) 619.
- [12] D. F. Franceschini, C. A. Achete, F. L. Freire, Jr., Appl. Phys. Lett., **60** (1992) 3229.
- [13] A. Grill, Diamond Relat. Mater., **10** (2001) 234.
- [14] J. A. Theil, J. Vac. Sci. Technol. B, **17** (1999) 2397.
- [15] L. H. Van Vlack, Princípios de Ciência e Tecnologia dos Materiais, Editora Campus, 1984.
- [16] A. Putnis. Introduction to Mineral Sciences, Cambridge University Press 1992.
- [17] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, Nature **318** (1985) 162.
- [18] W. Kratschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. Huffman, Nature, **347** (1990) 354.
- [19] S. Iijima, Nature, **354** (1991) 56.
- [20] W. Jacob, W. Moller, Appl. Phys. Lett., **63** (1993) 1771.
- [21] D. Marton, K. J. Boyd, J. W. Rabalais, Int. J. Mod. Phys., B **9** (1995) 3527.
- [22] F. L. Freire Jr., Jpn. J. Appl. Phys., **36** (1997) 4886.
- [23] D. F. Franceschini, Braz. J. Phys., **30** (2000) 517.
- [24] S. Muhl, J. M. Mendez, Diamond Relat. Mater., **8** (1999) 1809.
- [25] A. Y. Liu, M. L. Cohen, Science, **245** (1989) 841.
- [26] D. F. Franceschini, F. L. Freire, Jr., S. R. P. Silva, Appl. Phys. Lett., **68** (1996) 2645.
- [27] S. Metin, J. H. Kaufman, D. D. Saperstein, J. C. Scotch, J. Heyman, E. E Haller, J. Mater. Res., **9** (1994) 396.

- 
- [28] W. C. Chan, B. Zhou, Y. W. Chung, C. S. Lee, and S. T. Lee, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **16** (1998) 1907.
- [29] T. E. Karis, G. W. Tyndall, D. Fenzel-Alexander, M. S. Crowder, *J. Appl. Phys.*, **81** (1997) 5378.
- [30] K. Endo, T. Tatsumi, *J. Appl. Phys.*, **78** (1995) 1370.
- [31] R. E. Sah, B. Dischler, A. Bubenzer, P. Koidl, *Appl. Phys. Lett.*, **46** (1985) 739.
- [32] A. C. Davis, *Thin Solid Films*, **226**, 1 (1993) 30.
- [33] J. Robertson, *Pure Appl. Chem.*, **66**, 9 (1994) 1789.
- [34] P. J. Fallon, V. S. Veerasamy, C. A. Davis, J. Robertson, G. A. J. Amaratunga, W. I. Milne, J. Koskinen, *Phys. Rev. B*, **48** 7 (1993) 4777.
- [35] M. Weiler, S. Sattel, K. Jung, H. Ehrhardt, V. S. Veerasamy, J. Robertson, *Appl. Phys Lett.*, **64** (1994) 2797.
- [36] R. G. Lacerda, F. C. Marques, F. L. Freire Jr., *Diamond Relat. Mater.*, **8** (1999) 495.
- [37] A. von, Keudell, T. Schwarz-Selinger, W. Jacob, *J. Appl. Phys.*, **89** (2001) 2979.
- [38] D. L. Baptista, *Novas fases amorfas de carbono produzidas por irradiação iônica de filmes de C<sub>60</sub>, a-C e a-C:H*. Tese (Doutorado em ciências) - Programa de Pós Graduação em Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre (2003) 22.
- [39] V. Kulikovsky, P. Bohac, F. Franc, A. Deineka, V. Vorlicek, L. Jastrabik, *Diamond Relat. Mater.*, **10** (2001) 1076.
- [40] R.G. Lacerda, F. C. Marques *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 5 (1998) 617.
- [41] J. Robertson, *J. Non-Cryst. Solids*, **198-200** (1996) 615.
- [42] W. H. Bragg, R. Kleeman, *Phil. Mag.*, **10**, (1905) S318.
- [43] J. F. Ziegler, M. Manoyan, *Nucl. Instr. and Meth. In Phys. Res. B*, **35**, 3-4, (1988), 215.
- [44] J. Lindhard, M. Scharff, H. E. Schiott, *Mat. Fys. Medd.*, **33**, 14 (1963) 1.
- [45] J. F. Ziegler, J. P. Biersack, U. Littmark. *The stopping and range of ions in solids*. New York: Pergamon, 1985.
- [46] I. T. S. Garcia, D. Samios, F. C. Zawislak, J. A. H. Jornada, C. E. Foerster, F.C. Serbena, C. M. Lepienski, *MRS Proc.*, Boston/2000.
- [47] G. K. Kinchin, R. S. Pease, *Rep. Prog. Phys.*, **18** (1955) 1.
- [48] A. Hedin, P. Hkansson, B. Sundqvist, R. E. Johnson, *Phys. Rev. B.*, **31**, 4 (1985) 1780.
- [49] E. J. Kobetich, R. Katz, *Phys. Rev.*, **170** 2 (1968) 391.
- [50] T. A. Tombrello, *Nucl. Instrum. Methods. in Phys. Res. B.*, **94** 4 (1994) 424.
- [51] D. L. Baptista, F. C. Zawislak, *Diamond Relat. Mater.*, **13** (2004) 1791.

- 
- [52] D. L. Baptista, C. E. Forester, C. M. Lepienski, F. C. Zawislak, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B, **218** (2004) 61.
- [53] H. R. Koenig, L. I. Maissel, IBM J. Res. Develop., **14** (1970) 168.
- [54] L. G. Jacobsohn, D. F. Franceschini, M. E. H. Maia da Costa, F. L. Freire, Jr., J. Vac Sci Technol. A, **18** (2000) 2230.
- [55] K. Endo, T. Tatsumi Appl. Phys. Lett., **68**, 20 (1996) 2864.
- [56] W. Chu, J. W. Mayer, M. Nicolet. Backscattering Spectroscopy, New York: Academic Press (1978).
- [57] J. R. Tesmer, M. Nastasi, Handbook of Modern Ion Beam Materials Analysis, Pittsburg: Materials Research Society (1995).
- [58] C. V. Raman, K. S. Krishnan, Nature, **121** (1928) 501.
- [59] O. Sala; Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho, Editora UNESP: São Paulo, 1996.
- [60] A. C. Ferrari, J. Robertson, Phys Rev. B, **61** (2000) 10451.
- [61] T. E. Karis, G. W. Tyndall, D. Fenzel-Alexander, M. S. Crowder, J. Vac. Sci. Technol. A, **15** (1997) 2382.
- [62] F. Tuinstra, J. L. Koenig, The J. Chem. Phys., **53**, 3 (1970) 1126.
- [63] H. Tang, K. Prasad, R. Sanjinès, P. E. Schmid, F. Lévy, J. Appl. Phys., **75**, 4 (1994) 2042.
- [64] W. C. Oliver, G. M. Phar, J. Mater. Res., **7** (1992) 1564.
- [65] C. M. Lepienski, C. E. Foerster, Nanomechanical Properties by Nanoindentation, Enciclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, American Scientific Publishers, **7**, (2004) 1-20.
- [66] J. Scarminio, S. Moehlecke, Rev. Fís. Aplic. Inst., vol **3**, 4 (1988) 290.
- [67] G. G. Stoney, Proc. Roy Soc. London Ser A, **82** (1909) 172.
- [68] P. J. Tatsch, Deposição de filmes finos, Disponível em: <<http://www.ccs.unicamp.br/cursos/fee107/download/cap11.pdf>>. Acesso em 03 fev. 2007.
- [69] X. L. Peng, T. W. Clyne, Thin Solid Films, **312**, 1-2 (1998) 207.
- [70] <<http://www.ioffe.ru/SVA/NSM/Semicond/Si/mechanic.html>>. Acesso em 05 fev. 2007.
- [71] M. P. Siegal, D. R. Tallant, L. J. Martinez-Miranda, J. C. Barbour, R. L. Simpson, D. L. Overmyer. Phys. Rev. B., **61**, 15 (2000) 10451.
- [72] D. L. Wood, J. Tauc, Phys Rev. B, **5**, 8 (1972) 3144.
- [73] J. H. Kim, H. K. Baik, Solid State Commun., **104** (1997) 653.
- [74] J. Robertson, Philos. Mag. B, **76** (1997) 335.
- [75] C. Ye, Z. Ning, S. Cheng, Y. Xin, S. Xu, Diamond Relat. Mater., **13** (2004) 191.

- 
- [76] R. Kalish, A. Reznik, K. W. Nugent, S. Prawer, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B, **148** (1999) 626.
- [77] D. G. McCulloch, E. G. Gerstner, D. R. McKenzie, S. Prawer, R. Kalish, Phys. Rev. B, **52** 2 (1995) 850.
- [78] G. Compagnini, L. Calcagno, G. Foti, Phys. Rev. Lett, **69**, 3 (1992) 454.
- [79] M. A. Tamor, W. C. Vassel, W. C, J. Appl. Phys., **76**, 6 (1994) 3823.
- [80] R. Kleber, K. Jung, H. Ehrhardt, I. Muhling, K. Breuer, H. Metz, F. Engelke, Thin Solid Films, **205**, 2 (1991) 274.
- [81] R. H. Jarman, G. J. Ray, R. W. Stanley, G. W. Zajac, Appl.Phys. Lett., **49**, 17 (1986) 1065.
- [82] F. Li, J. S. Lannin, Appl.Phys. Lett., **61** 17 (1992) 2116.
- [83] F. Li, J. S. Lannin, Appl.Phys. Lett., **65**, 15 (1990) 1905.
- [84] J. Robertson, Diamond and Relat Matter., **3** (1994) 361.
- [85] F. L. Freire, Jr., J. Non-Cryst. Solids., **304** (2002) 251.
- [86] L.G. Jacobsohn, D. F. Franceschini, M. E. H. Maia da Costa, F. L. Freire, Jr., J. Vac. Sci. Technol. A, **18** (2000) 2230.
- [87] L.G. Jacobsohn, F. L. Freire, Jr., D. F. Franceschini, M. M. Lacerda, G. Mariotto, Vac. Sci. Technol. A, **17**, 2 (1999) 545.
- [88] Y Xin, Z. Q. Gang, L Fang, Z. Y. Ning, F. G. Zheng, S. H. Cheng, Surf. Coat. Technol., **149**, 1 (2002) 89.
- [89] L. G. Jacobsohn, F. L. Freire, Jr., J. Vac. Sci. Technol. A, **17**, 2 (1999) 2841.
- [90] M. E. H. Maia da Costa, I. J. R Baumvol, C. Radke, L. G. Jacobsohn, R. R. M. Zamora, F. L. Freire, Jr, J. Vac. Sci. Technol. A, **22**, 6 (2004) 2321.
- [91] D. L. Baptista, Irene T. S. Garcia, F. C. Zawislak, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B, **219-220** (2004) 846.
- [92] Ch. Wild, P. Koidl, Appl. Phys. Lett., **51**, 19 (1987) 1506.
- [93] W. Moller, P. Borgesen, B. M. U. Scherzer, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B, **19** (1987) 826.
- [94] M.E. Adel, O. Amir, R. Kalish, L.C. Feldman, J. Appl. Phys., **66**, 7 (1989) 3248.
- [95] H. Baumann, Th Rupp, K. Bethge, P. Koidl, Ch. Wild, Eur Mater. Res. Soc. Conf. Proc. **17** (1987) 343.
- [96] J.W. Zou, K. Schmidt, K. Reichelt, B. Strizker, J. Vac. Sci. Technol. A, **6** (1988) 3103.
- [97] D. C.Ingram, A. W. McCormick, Nucl. Instr. and Meth., **34** (1988) 68.
- [98] F. Fujimoto, M. Tanaka, Y. Iwata, A. Ootuka, K. Komaki, M. Haba, K. Kobayashi, Nucl. Instr. and Meth. B, **33** (1988) 792.

---

[99] S. Praver, R. Kalish, M. Adel, V. Richter, J. Appl. Phys., **61** (1987) 4492.