INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**FILMES FINOS DE CARBONO DEPOSITADOS POR MEIO DA TÉCNICA DE
MAGNETRON SPUTTERING USANDO COBALTO, COBRE E NÍQUEL COMO BUFFER-
LAYERS**

Danilo Lopes Costa e Silva

**Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Mestre em Ciências na Área de Tecnologia
Nuclear - Materiais**

**Orientadora:
Profa. Dra. Marina Fuser Pillis**

Versão Corrigida
Versão Original disponível no IPEN

São Paulo
2015

Dedico este trabalho à minha mãe,
aos meus amigos e familiares por sempre
me incentivarem e me mostrarem que não
estou sozinho.

AGRADECIMENTOS

À profa. Dra. Marina F. Pillis pela orientação e amizade durante o mestrado.

Ao prof. Dr. José Roberto Martinelli *in memorium* por todo apoio, amizade e orientação durante boa parte do mestrado.

À profa. Dra. Luciana Reyes Pires Kassab pela idealização do projeto, pela amizade e por toda a ajuda durante o mestrado.

Ao prof. Dr. Antônio Domingues dos Santos, por toda a ajuda e disponibilização do equipamento e materiais do *sputtering* situado no Laboratório de Materiais Magnéticos do Instituto de Física da USP para a realização das deposições.

Ao Sérgio Romero por toda a ajuda, amizade e apoio durante a montagem do *sputtering* e deposições.

Ao Thiago A. A. Assumpção pela realização das medidas de HRTEM no Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais do Laboratório Nacional de Nanotecnologia em Campinas-SP.

À CNEN pela concessão da bolsa de mestrado.

Ao Laboratório de Cristalografia do Instituto de Física da USP pela realização das difratometrias de raios X.

Ao Laboratório de Microeletrônica (LME) situado no Departamento de Engenharia Elétrica da POLI-USP pela realização das análises de espectroscopia Raman.

Ao Laboratório de Sistemas Integrados (LSI) situado no Departamento de Engenharia Elétrica da POLI-USP e ao Laboratório de Microscopia Eletrônica e de Força Atômica (LabMicro) do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da POLI-USP pelas análises de microscopia eletrônica de varredura FEG-SEM e MEV, respectivamente.

Ao prof. Angelo Luiz Gobbi do Laboratório de Microfabricação e Filmes Finos do LNLS de Campinas pela concessão do forno para tratamento térmico.

A toda minha família, pelo suporte e paciência a mim oferecidos.

A todos que, de alguma forma, colaboraram para a realização deste trabalho.

FILMES FINOS DE CARBONO DEPOSITADOS POR MEIO DA TÉCNICA DE MAGNETRON SPUTTERING USANDO COBALTO, COBRE E NÍQUEL COMO BUFFER-LAYERS

Danilo Lopes Costa e Silva

RESUMO

Neste trabalho, foram produzidos filmes finos de carbono pela técnica de *magnetron sputtering* usando substratos monocristalinos de alumina com plano-*c* orientado em (0001) e substratos de Si (111) e Si (100), empregando Co, Ni e Cu como filmes intermediários (*buffer-layers*). As deposições foram conduzidas em três etapas, sendo primeiramente realizadas com *buffer-layers* de cobalto em substratos de alumina, onde somente após a produção de grande número de amostras, foram então realizadas as deposições usando *buffer-layer* de cobre em substratos de Si. Em seguida foram realizadas as deposições com *buffer-layers* de níquel em substratos de alumina. A cristalinidade dos filmes de carbono foi avaliada por meio da técnica de espectroscopia Raman e complementarmente por difração de raios X (DRX). A caracterização morfológica dos filmes foi feita por meio da microscopia eletrônica de varredura (MEV E FEG-SEM) e microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM). Picos de DRX referentes aos filmes de carbono foram observados apenas nos resultados das amostras com *buffer-layers* de cobalto e de níquel. A espectroscopia Raman mostrou que os filmes de carbono com maior grau de cristalinidade foram os produzidos com substratos de Si (111) e *buffers* de Cu, e com substratos de alumina com *buffer-layers* de Ni e Co, tendo este último uma amostra com o maior grau de cristalinidade de todas as produzidas no trabalho. Foi observado que o cobalto possui menor recobrimento sobre os substratos de alumina quando comparado ao níquel. Foram realizados testes de absorção de íons de Ce pelos filmes de carbono em duas amostras e foi observado que a absorção não ocorreu devido, provavelmente, ao baixo grau de cristalinidade dos filmes de carbono em ambas amostras.

CARBON THIN FILMS DEPOSITED BY THE MAGNETRON SPUTTERING TECHNIQUE USING COBALT, COPPER AND NICKEL AS BUFFER-LAYERS

Danilo Lopes Costa e Silva

ABSTRACT

In this work, carbon thin films were produced by the magnetron sputtering technique using single crystal substrates of alumina c-plane (0001) and Si (111) and Si (100) substrates, employing Co, Ni and Cu as intermediate films (buffer-layers). The depositions were conducted in three stages, first with cobalt buffer-layers where only after the production of a large number of samples, the depositions using copper buffer-layers were carried out on Si substrates. Then, depositions were performed with nickel buffer-layers using single-crystal alumina substrates. The crystallinity of the carbon films was evaluated by using the technique of Raman spectroscopy and, complementarily, by X-ray diffraction (XRD). The morphological characterization of the films was performed by scanning electron microscopy (SEM and FEG-SEM) and high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM). The XRD peaks related to the carbon films were observed only in the results of the samples with cobalt and nickel buffer-layers. The Raman spectroscopy showed that the carbon films with the best degree of crystallinity were the ones produced with Si (111) substrates, for the Cu buffers, and sapphire substrates for the Ni and Co buffers, where the latter resulted in a sample with the best crystallinity of all the ones produced in this work. It was observed that the cobalt has low recovering over the alumina substrates when compared to the nickel. Sorption tests of Ce ions by the carbon films were conducted in two samples and it was observed that the sorption did not occur probably because of the low crystallinity of the carbon films in both samples.

SUMÁRIO

	Página
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVO.....	4
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
3.1 Filmes finos.....	5
3.2 Mecanismos de crescimento de filmes finos.....	5
3.3 Sistemas de vácuo.....	7
3.4 Plasmas.....	8
3.5 Epitaxia.....	9
3.6 Metais de transição.....	11
3.7 Filmes finos de carbono.....	12
3.7.1 Filmes de carbono amorfo a-C (amorphous-Carbon).....	12
3.7.2 Filmes de carbono amorfo tipo diamante (a-DLC – Amorphous – Diamond – Like-Carbon).....	12
3.7.3 Nanotubos NTC (Nanotubos de Carbono).....	14
3.7.4 Grafita.....	14
3.7.5 Grafeno.....	15
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	19
4.1 A técnica de sputtering.....	19
4.2 Interações Íon-Superfície no processo de sputtering.....	19
4.3 Magnetron Sputtering.....	20
4.4 Sputtering RF e DC.....	21
4.5 Parâmetros importantes do processo de sputtering.....	21
4.5.1 Temperatura de aquecimento do substrato e taxa de deposição.....	22
4.5.2 Fluxo de gás e pressão de trabalho.....	23
4.5.3 Pressão interna da câmara.....	24
4.5.4 Potência aplicada aos eletrodos.....	24

4.5.5 Sputter-Yield.....	25
4.6 Estruturas dos filmes depositados por sputtering e Diagramas de Zona-Estrutura.....	26
4.7 Sistema de deposição.....	27
4.8 Amostras.....	28
4.9 Deposições.....	28
4.10 Tratamentos térmicos.....	32
4.11 Caracterização.....	32
4.11.1 Espectroscopia Raman.....	33
4.11.2 Difração de raios X.....	36
4.11.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS).....	37
4.11.4 Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM).....	38
4.11.5 Caracterização quanto à absorção de íons de Ce.....	38
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	40
5.1. Amostras produzidas com buffer-layer de cobalto.....	40
5.2 Amostras produzidas com buffer-layer de cobre.....	53
5.3 Amostras produzidas com buffer-layer de níquel.....	58
5.4 Resultados dos testes de absorção de íons de Ce.....	64
6. CONCLUSÕES.....	65
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	66

LISTA DE TABELAS

	Página
TABELA 1 – Regiões de vácuo e respectivas pressões assumidas.....	7
TABELA 2 - Parâmetros usados nas deposições dos filmes finos empregando buffer-layer de cobalto.....	30
TABELA 3 - Parâmetros usados nas deposições dos filmes finos empregando buffer-layer de cobre.....	31
TABELA 4 - Parâmetros usados nas deposições dos filmes finos empregando buffer-layer de níquel.....	31
TABELA 5 – Condições utilizadas nos tratamentos térmicos.....	32
TABELA 6 – Resultados dos cálculos de compatibilidade de parâmetros de rede.....	40
TABELA 7- Elementos químicos identificados antes e após o teste de absorção.....	64

LISTA DE FIGURAS

	Página
FIGURA 1 – Espectro Raman de um filme de carbono depositado a 500°C sob pressão de trabalho de 10 mTorr.....	2
FIGURA 2 - Filme de ZnO depositado em substrato de vidro.....	5
FIGURA 3 - Micrografias eletrônicas de transmissão dos estágios de crescimento de filmes de Ag depositados em NaCl (111), sendo: (a) nucleação, (b) e (c) crescimento, (d) coalescência e (e) preenchimento dos canais e formação do filme contínuo.....	6
FIGURA 4 - Regimes de fluxos dominantes em função da pressão do gás e do diâmetro da tubulação pela qual ele passa.....	7
FIGURA 5 - Mini-câmara de sputtering em funcionamento.....	9
FIGURA 6 – Três tipos existentes de interfaces epitaxiais: (a) casada, (b) tensionada e (c) relaxada.....	10
FIGURA 7 – Região central da tabela periódica dos elementos químicos contendo os elementos dos blocos s (azul), bloco d (laranja) e bloco p (bege).....	11
FIGURA 8 - Possíveis hibridizações do átomo de carbono.....	12
FIGURA 9 - Estrutura cristalina de filmes de carbono do tipo DLC.....	13
FIGURA 10 - Dispositivos stent : (a) recoberto por Ag/Pt/DLC e (b) sem o recobrimento.....	13
FIGURA 11 - Representação da estrutura cristalina dos nanotubos de carbono: (a) de parede única (SWNT) e (b) de paredes múltiplas (MWNT).....	14
FIGURA 12 - Representação da estrutura cristalina da grafita.....	15
FIGURA 13 - Representação da estrutura cristalina do grafeno, a qual é a base para formação dos alótropos: (a) fulereno C ₆₀ , (b) nanotubos e (c) grafita.....	15
FIGURA 14 - (a) Luz incidindo verticalmente sobre uma folha de grafeno o que resulta em coeficiente de absorção de 2,3 %; (b) luz incidindo lateralmente sobre o grafeno transferido para um guia de ondas mostrando a dependência da absorção da luz em relação ao comprimento da folha de grafeno.....	16

FIGURA 15 - Esquema ilustrando a produção de grafeno sobre diferentes substratos: (a) substrato de SiO_2/Si resultando em filmes de Co e grafeno policristalinos e (b) substrato de Al_2O_3 plano-c (0001), resultando em filmes monocristalinos de Co e grafeno.....	17
FIGURA 16 - Percentual de absorção de radiação pelo óxido de grafeno, argila bentonítica e carvão ativado.....	18
FIGURA 17 - Representação do mecanismo de absorção dos elementos radioativos pelo OG, onde o U e Pu são atraídos pelos grupos funcionais do OG.....	18
FIGURA 18 - Representação do processo de pulverização catódica (sputtering).....	20
FIGURA 19 - Esquema ilustrando a câmara de um magnetron sputtering e os espécimes envolvidos no processo de deposição.....	21
FIGURA 20 – Variação da taxa de deposição em função do fluxo de gás e pressão de trabalho.....	23
FIGURA 21 – Variação do tamanho e espessura do cristalito em função da potência.....	25
FIGURA 22 – Sputter-yeild para vários materiais em função da energia do íon incidente.....	26
FIGURA 23 – Diagrama de zona-estrutura de Thornton.....	26
FIGURA 24 - Magnetron sputtering situado no LLM-IFUSP.....	27
FIGURA 25 - Fluxograma de produção das amostras.....	29
FIGURA 26 - Modelo de três fases de desordem crescente: (a) variação da posição da banda G e a razão de intensidades $I_{(D)}/I_{(G)}$, com o aumento da desordem. As setas pontilhadas apontando para a esquerda em (b) marcam a região de não- singularidade na trajetória de cristalização e (c) variação da configuração sp^2 em três etapas de amorfização.....	34
FIGURA 35 – Espectros Raman das amostras: (a) A-4 e (b) A-5.....	46
FIGURA 36 - Difratoograma de raios X das amostras A-4 e A-5.....	46
FIGURA 37 – Superfície da amostra A-4: (a) geral, (b) ampliada e (c) com tamanhos de alguns grãos de cobalto.....	47
FIGURA 38 – Superfície da amostra A-5: (a) região 1, (b) região 2 e (c) região 3 com tamanhos de alguns grãos de cobalto.....	48

FIGURA 39 - Espectro Raman da amostra A-6: (a) região 1 e (b) região 2.....	49
FIGURA 40 - Espectro Raman da amostra A-6: (a) região 1 e (b) região 2.....	49
FIGURA 41 - Difratoograma de raios X da amostra A-6: (a) completo e (b) ampliado na região dos picos menos intensos.....	50
FIGURA 42 - Espectro Raman da amostra A-7: (a) antes do tratamento térmico e (b) depois do tratamento térmico.....	51
FIGURA 43 - Difratoograma de raios X da amostra A-7 obtido após tratamento térmico: (a) completo e (b) ampliado na região dos picos menos intensos.....	51
FIGURA 44 - Espectros Raman da amostras: (a) A-8 e (b) A-9.....	52
FIGURA 45 – Difratoograma de raios X da amostra A-8 térmico.....	52
FIGURA 46 - Difratoograma de raios X da amostra A-9 obtido após tratamento.....	53
FIGURA 47 - Espectros Raman da amostra B-1: (a) região 1, (b) região 2.....	53
FIGURA 48 – Espectro Raman da região 3 da amostra B-1.....	54
FIGURA 49 - Espectros Raman da amostra B-2: (a) região 1, (b) região 2 e (c) região 3.....	54
FIGURA 50 – Difratoograma de raios X da amostra B-1.....	55
FIGURA 51 – Superfície da amostra B-1: (a) região 1 totalmente recoberta pelo filme de cobre e (b) região 2 parcialmente recoberta pelo filme de cobre.....	55
FIGURA 52 - Superfície da amostra B-1: (a) ampliação da região 1 e (d) imagem em escala maior da região 2 parcialmente recoberta pelo filme de cobre.....	56
FIGURA 53 – Superfície da amostra B-2: (a) região 1 e (b) região 2.....	56
FIGURA 54 – Superfície da região 3 da amostra B-2.....	57
FIGURA 55 – Espectros Raman da amostra B-3: (a) região 1 e (b) região 2.....	57
FIGURA 56 - Espectros Raman da região 3 da amostra B-3.....	58
FIGURA 57 – Espectro Raman da amostra C-1: (a) antes do tratamento térmico e (b) após o tratamento (b).....	58
FIGURA 58 – Espectro Raman da amostra C-2.....	59
FIGURA 59 – Espectro Raman da amostra C-3: (a) região 1 e (b) região 2.....	59
FIGURA 60 – Espectro Raman da amostra C-4.....	60

FIGURA 61 – Espectro Raman da amostra C-5: (a) antes do tratamento térmico e (b) após o tratamento.....	60
FIGURA 62 – Difratoograma de raios X da amostra C-5 após tratamento térmico.....	61
FIGURA 63 – Espectro Raman da amostra C-6.....	61
FIGURA 64 – Superfície da amostra C-6: (a) geral e (b) ampliada.....	62
FIGURA 65 - Espectro EDS da amostra C-6.....	62
FIGURA 66 – Espectro Raman da amostra C-7.....	63
FIGURA 67 – Superfície da amostra C-7: (a) geral e (b) ampliada.....	63
FIGURA 68 – Espectro EDS da amostra C-7.....	64

1 INTRODUÇÃO

O carbono (C), principal elemento químico encontrado na biosfera, é a coluna vertebral da química orgânica e a base de todos os seres vivos [1]. Cada átomo deste elemento possui a capacidade de interagir quimicamente com outros quatro átomos idênticos, realizando ligações simples, duplas e triplas. Tal versatilidade confere ao carbono a existência nas formas alotrópicas: carbono amorfo, fulerenos, grafita, grafeno, nanodiamantes e nanotubos [2].

A ocorrência de filmes finos de carbono começou a ser observada no início do século XX, onde o material se depositava durante processos de descargas em plasmas de hidrocarbonetos gasosos e era considerado um aspecto acidental desses processos [3]. Ao longo dos anos, os cientistas foram descobrindo que esses filmes possuem uma combinação incomum entre propriedades como a densidade, a dureza, a inércia química, a transparência óptica e também o tamanho e área de superfície [3]. Eles podem ser depositados em substratos metálicos, cerâmicos, em sólidos iônicos e também em semicondutores [3]. A obtenção desses filmes é feita, em sua grande maioria, por meio de deposições químicas na fase vapor (CVD) e crescimento epitaxial, e também por meio de deposições físicas na fase vapor (PVD) como o *sputtering*. Os filmes amorfos de carbono como os dos tipos DLC, a-DLC (amorphous-Diamond-like-Carbon) e a-C (amorphous-Carbon), são comumente obtidos pela técnica de *sputtering* [4]. Filmes cristalinos de carbono como os nanotubos e o grafeno são obtidos pelos métodos de CVD e crescimento epitaxial [4].

A produção de filmes finos cristalinos de carbono pela técnica de *sputtering*, por sua vez, é pouco encontrada na literatura. Alguns trabalhos publicados [5 - 8] relatam a obtenção de grafeno com a utilização de *sputtering* em todo ou em parte do processo de deposição. Estes trabalhos demonstram também que filmes de Ni, Pt e Cu podem ser usados como *buffer-layers* (filmes intermediários). Entretanto, um dos fatores limitantes dessa técnica para a obtenção de grafeno in-situ é a temperatura de aquecimento do substrato durante a deposição. Na grande maioria dos equipamentos existentes, as temperaturas atingem valores de até 650 °C. Por isso, a maioria dos trabalhos encontrados

na literatura até o momento demonstra que a técnica de *sputtering* é utilizada para a deposição de filmes de carbono, mas que a cristalização dos filmes para a obtenção de grafeno tem sido obtida por meio de tratamentos térmicos feitos a vácuo após o processo de deposição. Esses tratamentos térmicos conduzem à obtenção do material empregando temperaturas mais altas, no intervalo de 750 - 900 °C, que é a faixa de temperatura usada para sua obtenção em processos de CVD.

Este trabalho teve início em 2012, como projeto [9] de iniciação científica realizado na Fatec-SP, onde foram depositados filmes finos de carbono por *magnetron sputtering* à temperatura de 500 °C em substratos de Si (100) usando um alvo de grafite (99,999% puro) e um de Ni₈₁Fe₁₉ (99,95 % puro) visando produzir filmes cristalinos de carbono. Foram obtidos filmes com razões iguais entre cristalinidade e amorfia. Na FIG. 1 é mostrado o espectro Raman de uma amostra produzida com gás de trabalho composto por Ar (95%) e H₂ (5%). A presença das bandas G e 2D, específicas de filmes cristalinos de carbono, indicou a existência de cristalinidade no filme produzido e a banda D indicou que também havia átomos de carbono em desordem cristalina.

FIGURA 1 – Espectro Raman de um filme de carbono depositado a 500°C sob pressão de trabalho de 10 mTorr [9].

Diante da escassez de trabalhos relacionados à produção de filmes cristalinos de carbono por meio da técnica de *sputtering* e para dar continuidade ao trabalho já feito durante a iniciação científica, foi proposta esta pesquisa usando *buffer-layers* para promover o crescimento epitaxial de filmes cristalinos de carbono, assim como os reportados pela literatura [4 – 11].

Esta dissertação foi dividida em seis capítulos, onde a introdução é apresentada no Capítulo 1, o objetivo no Capítulo 2.

No Capítulo 3 são apresentados os fundamentos teóricos sobre filmes finos, os tipos de filmes de carbono, o processo de *sputtering* e seus conceitos básicos.

No Capítulo 4 são descritas as principais características do *magnetron sputtering* e algumas de suas variáveis, o sistema que foi utilizado para as deposições e os tratamentos térmicos feitos a posteriori, bem como a metodologia de produção dos filmes.

Os resultados e as discussões são apresentados no Capítulo 5 e as conclusões estão apresentadas no Capítulo 6.

2 OBJETIVO

O objetivo deste trabalho foi avaliar, por meio da espectroscopia Raman, a cristalinidade de filmes finos de carbono depositados por *magnetron sputtering* visando possíveis aplicações em fotônica e optoeletrônica.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Filmes finos

Filmes finos são materiais sólidos formados por uma fina camada de átomos, com espessura entre 1 nm – 300 μm , depositados sobre uma base também sólida, chamada substrato. A formação dos filmes ocorre através da condensação de espécies atômicas, iônicas ou moleculares nas proximidades do substrato, seja por um processo físico, por reação química, eletroquímica ou por gotejamento de precursores líquidos [12]. As propriedades de um material são diferentes de acordo com suas dimensões, podendo ele ser um filme fino, um filme espesso ou então material maciço (bulk) [12]. As propriedades dos filmes finos dependem fortemente do processo de deposição utilizado, da microestrutura do filme e da influência da superfície do substrato [12]. Na FIG. 2 é apresentada uma micrografia de um filme fino de ZnO depositado por de *spin-coating*, onde os precursores líquidos foram gotejados sobre um substrato vítreo e passaram por um processo de secagem.

FIGURA 2 - Filme de ZnO depositado em substrato de vidro. Imagem em sessão transversal obtida por MEV [13].

3.2 Mecanismos de crescimento de filmes finos

Os filmes finos apresentam uma ampla variedade de microestruturas que são relacionadas a fatores como tamanho de grão, orientação cristalográfica, defeitos de rede, composição de fases e morfologia de superfície [14]. A difusão de superfície e interdifusão são processos atômicos que controlam a evolução da microestrutura durante a deposição

dos filmes finos. Esses processos são também influenciados por fatores como a temperatura do substrato T_s e o bombardeamento de partículas energéticas que podem ser usadas para controlar as taxas de nucleação e a mobilidade de adátomos (átomos solitários que se depositam na superfície de um cristal) [14].

O processo de formação de um filme fino pode ser dividido em quatro estágios, mostrados na FIG. 3.

FIGURA 3 - Estágios de crescimento de filmes de Ag depositados em NaCl (111), onde: (a) mostra a nucleação, (b) e (c) o crescimento, (d) a coalescência e (e) o preenchimento dos canais e formação do filme contínuo. Imagens obtidas por MEV [15].

A nucleação (1) corresponde ao estágio onde os adátomos se encontram na superfície do substrato e se unem formando aglomerados que tendem a aumentar de tamanho conforme mais adátomos se aproximam e aderem ao núcleo [15]. À medida que novos átomos vão incidindo sobre o substrato, ocorrem os estágios de crescimento e coalescência dos núcleos (2). Os núcleos se unem e canais se formam entre eles, expondo regiões do substrato que ainda não foram cobertas pelo filme. Com a continuidade da incidência de átomos, ocorre o preenchimento dos canais e formação do filme contínuo (3). O aumento da espessura do filme (4) é o último estágio de crescimento e ocorre quando os canais já se encontram preenchidos e a incidência de novos átomos ainda ocorre [15]. Com esses estágios, o quadro se completa: o crescimento, a morfologia e a forma de cada núcleo, seja bidimensional (uma ilha com altura de uma monocamada), bidimensional (ilhas quase planas com alguma rugosidade) ou tridimensional (um nanocristal). Tais estágios são controlados pela magnitude das barreiras de potencial sentidas pelos átomos, a qual influencia diretamente os processos difusivos na superfície do substrato e determinam a qualidade final e estabilidade dos filmes crescidos para diversas finalidades [16].

3.3 Sistemas de vácuo

Muitos processos importantes de fabricação e caracterização de filmes finos são realizados em atmosferas rarefeitas, obtidas com o auxílio de sistemas de vácuo [15]. Esses sistemas são constituídos basicamente por uma câmara de vácuo vedada do meio exterior e conectada a uma ou mais bombas de vácuo por meio de tubos, válvulas e vedações [15].

Gases ideais são aqueles constituídos por um número extremamente grande de moléculas idênticas cujo diâmetro médio é considerado desprezível quando comparado aos seus livres caminhos médios (λ_m) [15]. O movimento dessas moléculas obedece às leis de Newton e as colisões sofridas por elas são assumidas como sendo elásticas [15].

À medida que ocorre a diminuição da pressão em uma câmara de vácuo, o gás dentro dela passa por diferentes tipos de fluxo [15]. Na FIG. 4 é mostrado um gráfico contendo os fluxos: molecular, intermediário (transição) e viscoso, em função das variáveis: pressão e diâmetro de tubulação.

FIGURA 4 - Regimes de fluxos dominantes em função da pressão do gás e do diâmetro da tubulação pela qual ele passa, adaptado da referência [15].

Os sistemas de vácuo possuem regimes que são classificados em quatro regiões distintas. Para cada região devem ser usadas espécies de bombas, diâmetros de tubulações e vedações específicos. Na TAB.1 são mostradas as regiões de vácuo com suas respectivas pressões.

TABELA 1 – Regiões de vácuo e pressões assumidas

Região	Intervalo aproximado de pressão	
	(Pa)	(Torr)
Baixo Vácuo	10^5 a 10^2	$7,6 \times 10^2$ a $7,6 \times 10^{-1}$
Médio Vácuo	10^2 a 10^{-1}	$7,6 \times 10^{-1}$ a $7,6 \times 10^{-4}$
Alto Vácuo	10^{-1} a 10^{-5}	$7,6 \times 10^{-4}$ a $7,6 \times 10^{-8}$
Ultra-Alto Vácuo	10^{-5} a 10^{-10}	$7,6 \times 10^{-8}$ a $7,6 \times 10^{-13}$

Fonte: Referência [15].

Quando o sistema de vácuo encontra-se em regime estacionário, a pressão total entre os gases que são bombeados para dentro da câmara e os que são bombeados para fora dela é chamada de pressão de base. Durante o bombeamento e também durante o aquecimento de peças presentes dentro da câmara de vácuo, ocorre a degaseificação de espécies gasosas aderidas às tais peças.

3.4 Plasmas

Plasmas podem ser descritos como sendo gases parcial ou totalmente ionizados, constituídos por átomos, moléculas, partículas excitadas, íons, elétrons, radicais e radiação eletromagnética [16]. Denominados como o quarto estado da matéria, os plasmas compõem mais de 90 % do universo onde os outros estados físicos como o sólido, o líquido e o gasoso, constituem apenas uma pequena fração de toda a matéria existente [16].

Algumas espécies de plasmas são frequentemente produzidas em sistemas de vácuo para diversas aplicações. O processo inicia-se com uma descarga elétrica que é gerada quando uma corrente elétrica alta é aplicada entre dois eletrodos em meio a um gás sob pressões baixas [16]. Os elétrons nas proximidades do catodo ganham energia cinética suficiente e são acelerados em direção ao anodo. No trajeto, esses elétrons colidem com átomos de gás neutro tornando-se íons positivos (A^+). Durante esse processo, as cargas se conservam e dois elétrons são liberados em cada ionização segundo

onde os novos pares de elétrons gerados colidem com dois novos átomos de gás neutro e produzem mais pares de elétrons, íons e assim por diante [16]. A emissão de fótons no plasma é causada pelos processos de desexcitação de seus átomos recém-ionizados. Após serem conduzidos a estados energéticos temporários, esses íons decaem e emitem energia luminosa com uma coloração que está relacionada diretamente ao elemento atômico do qual são constituídos [16]. Na FIG. 5 é mostrada uma foto de uma mini-câmara de *sputtering* utilizada para recobrir corpos de prova com filmes de ouro para análise em microscopia eletrônica de varredura (MEV). A coloração roxa é proveniente da ionização do gás do plasma.

FIGURA 5 - Mini-câmara de sputtering em funcionamento [17].

3.5 Epitaxia

A epitaxia é um fenômeno que rege o crescimento ordenado de um material cristalino na superfície de um substrato. Ocorre geralmente em filmes monocristalinos com poucas camadas atômicas de espessura e crescidos sobre a superfície de um monocristal [18]. Existem dois tipos de epitaxia:

1. Homoepitaxia: ocorre quando tanto o filme quanto o substrato são constituídos pelo mesmo material;
2. Heteroepitaxia: ocorre quando o filme e o substrato são constituídos por materiais diferentes.

Os fatores que governam a epitaxia são a compatibilidade estrutural (*lattice matching*), a compatibilidade química e a temperatura [18]. A epitaxia é um processo de não equilíbrio e sua força motriz é proporcional à supersaturação σ , provocando uma transferência do material e sua incorporação na fase cristalina [18]. De uma forma simplificada, a equação para o fluxo J de material é dada por

$$J = k\sigma \quad (2)$$

onde k é o coeficiente de transporte de massa e σ é o coeficiente de supersaturação. A relação termodinâmica para a força motriz pode ser escrita como uma diferença do potencial químico do componente i na fase móvel (líquida ou vapor) e na fase sólida (cristalina), onde

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p,T} \quad (3)$$

$$\Delta\mu \approx RT \ln \left(\frac{c}{c_{eq}} \right) \quad (4)$$

ou

$$\Delta\mu \approx RT \ln \left(\frac{p}{p_{eq}} \right) \quad (5)$$

onde c e p são a concentração real ou pressão, respectivamente, do componente i na fase móvel, c_{eq} e p_{eq} são a concentração de equilíbrio correspondente ou pressão de equilíbrio do componente i na fase móvel que está em contato com a fase sólida [18].

Além da transferência de material para a superfície do cristal, reações de superfície ativadas cineticamente podem limitar a taxa de crescimento. Essa taxa interfere diretamente na cristalinidade do filme onde, taxas altas resultam em qualidade cristalina ruim e taxas baixas resultam em boa qualidade cristalina [18].

No crescimento epitaxial, um fator importante a ser considerado é o *lattice-misfit* (desajuste de parâmetros de rede) f dado por

$$f = \frac{[a_0(s) - a_0(f)]}{a_0(f)} \quad (6)$$

onde $a_0(s)$ é o parâmetro de rede do substrato e $a_0(f)$ o parâmetro de rede do filme [18]. Esse fator tem implicação direta sobre a interface entre filme e substrato no crescimento epitaxial, sendo que:

- Quando $f < 0$, não ocorrem tensões ou defeitos no filme e a interface entre as estruturas do filme e do substrato se tornam casadas;
- Quando $f > 0$, a interface entre as estruturas se torna tensionada;
- Há também um terceiro tipo de interface epitaxial chamada de relaxada, onde são geradas discordâncias em cunha no filme com linhas na junção entre o filme e o substrato.

Na FIG. 6 são mostrados os três tipos de interface que podem ocorrer no crescimento epitaxial, onde d_c sinaliza a discordância em cunha.

FIGURA 6 – Três tipos existentes de interfaces epitaxiais: (a) casada, (b) tensionada e (c) relaxada [19].

A epitaxia é muito utilizada para propiciar o crescimento de filmes em uma orientação cristalográfica desejada para um determinado fim e os filmes podem ser crescidos diretamente sobre o substrato ou então sobre uma camada intermediária (*buffer-layer*) que, dentre outras funções, possui a capacidade de acomodar diferenças muito altas entre os parâmetros $a_0(s)$ e $a_0(f)$, anteriormente mencionados. É comum a utilização de metais de transição como *buffer-layers*, pois além da acomodação de parâmetros de rede, eles realizam ligações químicas fracas com o substrato e o filme.

3.6 Metais de transição

Os elementos químicos dos grupos 3 a 11 (bloco *d*) da tabela periódica, mostrados na FIG. 7, são denominados metais de transição porque eles correspondem à transição entre os metais do bloco *s*, muito reativos, e os metais do grupo 12 e do bloco *p*, que são pouco reativos [20].

	bloco s		bloco d										bloco p	
			Metais de transição											
			3	4	5	6	7	8	9	10	11	12		
3	Mg												Al	
4	Ca		Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	
5	Sr		Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	
6	Ba		Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	
7	Ra													

FIGURA 7 – Região central da tabela periódica dos elementos químicos contendo os elementos dos blocos *s* (azul), bloco *d* (laranja) e bloco *p* (bege) [20].

Os metais de transição possuem a subcamada *d* incompleta de elétrons e a forma de seus orbitais *d* afeta suas propriedades químicas de duas maneiras:

1. Dois orbitais *d* do mesmo átomo ocupam regiões diferentes no espaço, ocorrendo assim pouca repulsão entre os elétrons de diferentes orbitais;
2. A densidade eletrônica nos orbitais *d* é baixa nas proximidades do núcleo e com isso, os elétrons ocupando os orbitais *d* não são muito efetivos na blindagem da carga nuclear positiva para os outros elétrons.

Com isso, esses metais possuem a capacidade de ceder seus orbitais *d* incompletos para outros elementos e realizar ligações químicas fracas, o que em processos de deposição de filmes finos, melhora a aderência e contribui positivamente para a epitaxia, quando usados como *buffer-layers* [20].

3.7 Filmes finos de carbono

Devido às suas formas alotrópicas, anteriormente mencionadas, tipos diferentes de materiais à base de carbono podem ser produzidos na forma de filmes finos. Cada alótropo do carbono resulta em um filme com características e aplicações essencialmente diferentes.

3.7.1 Filmes de carbono amorfo a-C (amorphous-Carbon)

Os filmes de carbono amorfo a-C são constituídos por átomos de carbono ligados por três formas de hibridização: sp^1 , sp^2 e sp^3 [21]. Na hibridização sp^3 um átomo de carbono possui quatro orbitais sp^3 e realiza ligações σ (simples) com quatro átomos vizinhos. A hibridização sp^2 confere ao átomo de carbono três orbitais sp^2 que realizam ligações σ no mesmo plano e um quarto orbital é usado para formar uma ligação π (dupla) com um átomo vizinho ortogonalmente ao plano de ligações σ [21]. Na hibridização sp^1 , por sua vez, ocorrem duas ligações σ e duas ligações π . Na FIG. 8 é mostrada uma representação dos três tipos de hibridizações realizadas pelo carbono e os respectivos orbitais resultantes.

FIGURA 8 - Possíveis hibridizações do átomo de carbono [21].

As aplicações mais comuns desses filmes são os recobrimentos de ferramentas, principalmente as que não operam em temperaturas altas, pois esses filmes reagem facilmente com O_2 em temperaturas a partir de $100^\circ C$ [21].

3.7.2 Filmes de carbono amorfo tipo diamante (a-DLC – Amorphous Diamond-Like Carbon)

Filmes do tipo a-DLC são definidos como filmes amorfos com propriedades similares às do diamante. Eles são constituídos de uma mistura aleatória de átomos de carbono ligados em orbitais sp^3 (estrutura do diamante) e átomos ligados em sp^2 [22]. Esses filmes exibem propriedades tribológicas interessantes como alta dureza, excelente resistência ao desgaste e baixo coeficiente de atrito [22]. Por esses motivos, eles são usados

para alívio de atritos superficiais e desgastes em peças automotivas. Na FIG. 9 está representada a estrutura cristalina de curto alcance assumida por filmes do tipo DLC.

FIGURA 9 - Estrutura cristalina de filmes de carbono do tipo DLC [22].

Os filmes do tipo DLC são normalmente obtidos por ambos os métodos de deposição na fase vapor: métodos PVD usando fontes sólidas (alvos); métodos CVD usando fontes gasosas de hidrocarbonetos tais como metano, acetileno e benzeno [22]. A literatura [23] reporta aplicações de filmes finos de carbono tais como o uso de filmes do tipo DLC (Diamond-Like-Carbon) na criação de superfícies biocompatíveis em implantes médicos. Os filmes de carbono tipo DLC atuam como uma barreira de difusão iônica e, quando revestem implantes metálicos como o *stent*, impedem a contaminação do tecido circundante e proximidades com íons de metais pesados como cromo e níquel [23]. Essa propriedade faz com que os filmes do tipo DLC melhorem significativamente a bio e hematocompatibilidade de implantes médicos, comparados aos procedimentos realizados sem o revestimento com os referidos filmes [23]. Na FIG. 10 é mostrada uma foto onde há dois dispositivos *stent*, um recoberto pelo filme de DLC e outro sem o recobrimento.

FIGURA 10 - Dispositivos stent: (a) recoberto por Ag/Pt/DLC e (b) sem o recobrimento [23].

3.7.3 Nanotubos de Carbono (NTC)

Os nanotubos de carbono são considerados estruturas metaestáveis que resultam do enrolamento de um plano de átomos do elemento em hibridização sp^2 [24]. Com diâmetro típico de aproximadamente 1 nm e comprimento entre 3 - 10 μm , efeitos quânticos de confinamento tornam esse material um sistema unidimensional, onde suas propriedades eletrônicas têm relação direta com seu raio e simetria (quiralidade) [24]. Há dois tipos de nanotubos: aqueles formados por uma única parede de átomos (SWNT – Single Walled Nanotubes) e os formados por várias paredes concêntricas, chamados de nanotubos de paredes múltiplas (MWNT – Multi Walled Nanotubes), conforme a representação mostrada na FIG. 11.

FIGURA 11 - Representação da estrutura cristalina dos nanotubos de carbono: (a) de parede única (SWNT) e (b) de paredes múltiplas (MWNT) [24].

As ligações covalentes entre os átomos de carbono que constituem os nanotubos fazem com que o material possua alta resistência mecânica, alta condutividade térmica e elétrica e elevada inércia química devido à inexistência de ligações químicas incompletas [24].

3.7.4 Grafita

A grafita, um material encontrado na natureza na forma de minério, é constituída por átomos de carbono hibridizados em sp^2 que formam planos atômicos em arranjo hexagonal e mantêm-se sobrepostos por causa de forças de van der Waals entre os planos [25]. As ligações π conferem à grafita seu caráter condutor, pois os elétrons se locomovem mais facilmente nesses orbitais porque sofrem a mesma atração pelas cargas nucleares efetivas de ambos os átomos de carbono envolvidos na ligação, aumentando a condutividade do material [25]. Na FIG. 12 é mostrada uma representação da estrutura cristalina da grafita onde A, B, A' e B' são os planos cristalográficos; a_0 , a_1 e a_2 são os vetores primitivos de rede e c é o vetor primitivo de rede do eixo-c.

FIGURA 12 - Representação da estrutura cristalina da grafita [26].

3.7.5 Grafeno

O grafeno é um material plano, bidimensional, constituído por apenas um ou alguns planos de átomos de carbono com estrutura idêntica à da grafita. O empilhamento de folhas de grafeno constitui a estrutura base da grafita e por isso este material possui algumas propriedades semelhantes às da grafita como boa condutividade elétrica e boa resistência mecânica [26]. Na FIG. 13 é mostrada uma representação da estrutura cristalina do grafeno e de seus alótropos derivados como o fulereno C_{60} , os nanotubos e a grafita.

FIGURA 13 - Representação da estrutura cristalina do grafeno, a qual é a base para formação dos alótropos: (a) fulereno C_{60} , (b) nanotubos e (c) grafita [27].

Conforme mencionado anteriormente, o grafeno é alvo de pesquisas envolvendo a construção de uma nova geração de dispositivos ópticos e optoeletrônicos devido a algumas de suas propriedades surpreendentes. Com excelente transporte eletrônico, possui

portadores de carga com alta densidade (até 10^{13} cm^{-2}) e alta mobilidade (até $20 \text{ m}^2/\text{Vs}$) em temperatura ambiente. Possui também excelentes propriedades ópticas e optoeletrônicas como alta transmitância, em torno de 0.98 para o filme de grafeno monocamada e 0.96 para o grafeno bicamada, ambos na faixa do visível [28]. Estudos [28] apontam o emprego do grafeno como substituto dos transistores transparentes convencionais de ITO (óxidos de Índio-Estanho) e também como material base para construção de displays ópticos como LCDs e LEDs mais baratos e com melhor desempenho.

Uma aplicação envolvendo o grafeno pode ser encontrada no ramo da optoeletrônica e está relacionada à alta mobilidade de portadores e à geração de vários pares de elétron-buraco para cada excitação de fóton de alta energia [29]. O grafeno possui baixa absorção óptica e essa propriedade o leva também a um estado de baixa foto-responsividade [29]. Quando uma folha de grafeno se encontra integrada a um guia de onda de Si isolado por um óxido, a absorção de luz na direção lateral é determinada pelo comprimento dessa folha. Com isso, é possível obter uma absorção total da luz, porém, somente se o comprimento do grafeno sobre o guia de onda for longo o suficiente [29]. A luz pode ser absorvida em direções laterais e verticais da folha de grafeno, conforme o desenho mostrado na FIG. 14.

FIGURA 14 - (a) Luz incidindo verticalmente sobre uma folha de grafeno o que resulta em coeficiente de absorção de 2,3 %; (b) luz incidindo lateralmente sobre o grafeno transferido para um guia de ondas mostrando a dependência da absorção da luz em relação ao comprimento da folha de grafeno [29].

Na FIG. 15 é mostrado um esquema que ilustra como a existência e a inexistência da epitaxia influencia profundamente a estrutura cristalina final dos filmes. Os filmes de grafeno foram produzidos por meio da técnica de CVD e as amostras foram depositadas sobre dois tipos de substratos: compostos por SiO_2/Si e os compostos por Al_2O_3 plano-c (0001).

FIGURA 15 - Esquema ilustrando a produção de grafeno sobre diferentes substratos: (a) substrato de SiO_2/Si resultando em filmes de Co e grafeno policristalinos e (b) substrato de Al_2O_3 plano-c (0001), resultando em filmes monocristalinos de Co e grafeno, adaptado da referência [4].

Os substratos de Si/SiO_2 não exercem função epitaxial devido à incompatibilidade entre os parâmetros de rede do substrato e os do filme de cobalto. Entretanto, os parâmetros de rede do filme de cobalto estão em valores que intermedeiam os valores de parâmetros de rede do substrato de Al_2O_3 plano-c (0001) e os do grafeno [4]. Com isso, ocorre a epitaxia, que induz os átomos de Co a se depositarem reproduzindo a estrutura hexagonal do substrato e o processo se repete com a deposição do filme de carbono que, havendo energia suficiente, se deposita na estrutura hexagonal do grafeno [4]. Outros trabalhos [7,8] encontrados na literatura mostram a utilização dos metais Ni, Fe e Co como *buffer-layers* na deposição de grafeno e fazem estudos a respeito das características do material obtido com esses metais.

Na literatura [7] foi demonstrado que filmes amorfos de carbono depositados por *sputtering* em substratos de alumina monocristalina (0001) com *buffer-layers* de Co e Ni foram cristalizados até obtenção de grafeno, por meio de tratamentos térmicos a vácuo, os quais otimizaram o crescimento epitaxial dos referidos filmes.

A literatura [8] reporta a deposição de filmes de grafeno por meio de *magnetron sputtering* usando substratos de Si (100) e *buffer-layers* de $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ onde foram obtidos filmes de grafita e grafeno bicamada e monocamada, em diferentes regiões do substrato.

A utilização de óxido de grafeno (OG) na remoção rápida de radionuclídeos tóxicos e de meia vida longa contaminantes em água ou em soluções ácidas ($\text{pH} < 2$) foi recentemente demonstrada [30]. A interação do OG com actínídeos incluindo Am(III), Th(IV), Pu(IV), Np(V), U(VI), Sr(II), Eu(III) e Tc(VII), que são típicos produtos de fissões, foi estudada juntamente com suas cinéticas de absorção [30]. A coagulação de Cátions/OG ocorre com a formação de agregados de nanopartículas compostas por folhas

de OG, facilitando a remoção dos referidos actínídeos [30]. Na FIG. 16 é mostrado o percentual de absorção de U(VI) pelo óxido de grafeno, em comparação a dois outros materiais tradicionalmente utilizados: a bentonita e o carvão ativado.

FIGURA 16 - Percentual de absorção de radiação pelo óxido de grafeno, argila bentonítica e carvão ativado [30].

Nos resultados reportados observou-se que as lâminas microscópicas de óxido de grafeno de espessura atômica são solúveis em água e que, depois de absorver substâncias radioativas, se rearranjam em grupos que podem ser facilmente removidos [30]. O mecanismo pelo qual os elementos radioativos são capturados pelo óxido de grafeno é mostrado na FIG. 17.

FIGURA 17 - Representação do mecanismo de absorção dos elementos radioativos pelo OG, onde o U e Pu são atraídos pelos grupos funcionais do OG [30].

A superfície do OG possui grupos funcionais, mostrados em azul na FIG. 17, constituídos por epóxios, hidroxilas e carboxilas que interagem facilmente com cátions e ânions [30].

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão descritos os equipamentos e os métodos experimentais usados no processo de deposição dos filmes finos de carbono, sendo abordada mais detalhadamente a técnica de *sputtering*, que foi a técnica utilizada para produção das amostras. Serão também apresentadas as técnicas utilizadas para caracterizar as amostras produzidas.

4.1 A TÉCNICA DE SPUTTERING

A técnica de *sputtering* é um dos processos PVD mais utilizados em pesquisas científicas de alta tecnologia. A palavra *sputter* é originária da língua inglesa e, para esse caso específico, significa arrancar átomos, moléculas e até mesmo aglomerados do material alvo por meio da transferência de energia dos íons que incidem sobre esse material. O processo é frequentemente denominado pulverização catódica.

O equipamento de *sputtering* é composto por um sistema de vácuo onde, por meio da inserção de um gás inerte dentro de uma câmara em baixas pressões, são gerados plasmas que fazem a remoção do material a ser depositado em forma de filme sobre um substrato. Para uma melhor compreensão do processo de deposição por essa técnica serão apresentados alguns dos aspectos fundamentais que a envolvem.

4.2 Interações íon-superfície no processo de *sputtering*

Nos processos de deposição por *sputtering* diversas interações físicas resultam das colisões entre os íons do plasma e os átomos da superfície dos materiais sólidos (alvos) dos quais se deseja depositar filmes [31]. O material alvo comumente sofre processos como a geração de discordâncias em sua estrutura cristalina, a implantação de íons do plasma e a pulverização catódica. Um esquema que ilustra o processo de pulverização catódica é mostrado na FIG.18.

FIGURA 18 - Representação do processo de pulverização catódica (sputtering), adaptado da referência [32].

A pulverização ocorre quando íons do plasma colidem com átomos da superfície do alvo, onde cada íon transfere seu momento linear e energia cinética para um átomo alvo e demais átomos próximos da região da colisão. De acordo com a lei da conservação de energia, o processo resulta na liberação de elétrons do alvo e nas ejeções de átomos da superfície do alvo. Os átomos ejetados percorrem trajetórias em todas as direções e colidem em diversas regiões da câmara de deposição, alguns atingindo o substrato [31]. Os átomos que incidem sobre o substrato nele se aderem por adsorção física (fisissorção). Podem também ocorrer implantações de íons do plasma para dentro do filme devido às altas energias de colisão envolvidas no processo [31].

4.3 Magnetron Sputtering

O equipamento de *magnetron sputtering* tem como principal característica a utilização de um campo magnético transversal ao campo elétrico gerado na região do alvo para promover modificações importantes no processo de deposição [33]. Esse equipamento é formado pela câmara principal, que possui uma saída para o sistema de bombas e uma entrada para o gás responsável por gerar o plasma e por dois eletrodos, conectados por fontes RF e/ou DC, que atuam como catodo e anodo na aplicação de uma diferença de potencial elétrico entre eles [33]. Abaixo do catodo estão localizados os ímãs responsáveis pela geração do campo magnético que confina o plasma próximo ao alvo. Esse confinamento tem algumas vantagens: aumentar a taxa de deposição, estabilizar o plasma em pressões menores, propiciar um fluxo direcionado de partículas incidindo sobre o alvo e aumentar a densidade dos filmes depositados. Um esquema ilustrando o sistema de *magnetron sputtering* é mostrado na FIG. 19 contendo os principais aspectos da câmara de

um sistema de *magnetron sputtering* em funcionamento: os ímãs alocados abaixo do catodo com a indicação da polaridade (em vermelho e azul); o substrato abaixo do anodo e atrás das janelas; o plasma confinado próximo ao alvo (círculos de cor rosa); a trajetória através do plasma percorrida pelos elétrons secundários emitidos pelo catodo devido à pulverização catódica; a pulverização ocorrendo superfície do alvo e o átomo pulverizado (no detalhe) [34].

FIGURA 19 - Esquema ilustrando a câmara de um magnetron sputtering e os espécimes envolvidos no processo de deposição, adaptado da referência [34].

4.4 Sputtering DC e RF

Sistemas de *sputtering* DC utilizam uma fonte de corrente contínua, onde os alvos (somente materiais condutores elétricos) são conectados ao polo negativo (anodo). Quando a fonte DC é acionada, uma diferença de potencial é criada entre o catodo e o anodo, promovendo colisões de elétrons com o gás inerte e gerando o plasma [33].

Os sistemas de *sputtering* RF, por sua vez, diferem dos sistemas DC pela fonte de alimentação, operada em altas frequências, tipicamente em torno de 13,56 MHz [33]. Em parte do ciclo RF, o catodo e o anodo são invertidos eletricamente, eliminando o acúmulo de cargas sobre a superfície de alvos isolantes e permitindo sua pulverização. Essa inversão permite também que alvos metálicos sejam usados em ambiente reativos [33].

4.5 Parâmetros importantes do processo de *sputtering*

Na deposição por *sputtering*, diversos parâmetros definem os processos atômicos pelos quais os filmes são depositados. Por isso, a análise da influência desses parâmetros é necessária para a compreensão das características dos filmes obtidos por meio dessa técnica.

4.5.1 Temperatura de aquecimento do substrato e taxa de deposição

Durante os processos de deposição a temperatura do substrato T_s e a taxa de deposição $\dot{R}$ (Å/s) são parâmetros importantes. A energia cinética dos átomos ejetados pelo processo de *sputtering* é muito grande e, durante a condensação do filme, é necessário que o substrato dissipe esta energia, evitando um superaquecimento que poderia prejudicar a qualidade e até mesmo gerar tensões nos filmes [33]. Por outro lado, o aquecimento do substrato pode ter a função de fornecer mais energia para que ocorra uma organização em rede cristalina com os átomos incidentes no substrato [33].

É possível analisar qualitativamente a influência de T_s e $\dot{R}$ através de considerações termodinâmicas, sendo a energia livre volumétrica dada por

$$\Delta G_v = -\frac{kT}{\Omega} \ln \frac{\dot{R}}{\dot{R}_e} \quad (7)$$

onde k é a constante de Boltzmann, $\dot{R}$ a taxa de deposição por unidade de área, $\dot{R}_e$ a taxa de evaporação de equilíbrio a partir de um núcleo e Ω o volume atômico. Assumindo que o substrato seja inerte, chega-se em quatro desigualdades termodinâmicas [30]:

$$\left(\frac{\partial r^*}{\partial T}\right)_R > 0 \quad (8)$$

$$\left(\frac{\partial \Delta G^*}{\partial T}\right)_R > 0 \quad (9)$$

$$\left(\frac{\partial r^*}{\partial \dot{R}}\right)_T < 0 \quad (10)$$

$$\left(\frac{\partial \Delta G^*}{\partial \dot{R}}\right)_T < 0 \quad (11)$$

Essas desigualdades implicam em questões interessantes, facilitando a compreensão de alguns fenômenos que ocorrem durante a deposição dos filmes [33]:

- É possível notar a partir da desigualdade (8) que altas temperaturas T do substrato levam ao aumento do tamanho do núcleo crítico r^* . Dessa forma, espera-se que uma estrutura descontínua de ilhas recubra uma área maior do substrato em temperaturas altas do que em temperaturas baixas;

- Na desigualdade (9) é possível ver que, em altas temperaturas, pode ocorrer uma barreira para a nucleação, que diminui de magnitude em baixas temperaturas. Tendo em vista que a taxa de nucleação varia exponencialmente com ΔG^* [33], o número de núcleos maiores do que o tamanho crítico r^* diminui rapidamente com o aumento da temperatura do substrato. Com isso, um filme depositado em baixas temperaturas demora menos para se tornar contínuo do que se fosse depositado em altas temperaturas.
- A desigualdade (10) mostra que um aumento na taxa de deposição $\dot{R}$ resulta em ilhas menores, pois como ΔG^* também diminui (desigualdade 11), os núcleos são formados com uma taxa maior, indicando que o filme se torna contínuo em espessuras menores.

Portanto, para que os filmes com tamanho de cristalito grande ou até mesmo monocristalinos sejam associados a valores grandes de tamanho crítico r^* e ΔG^* , essas condições devem prevalecer em altas temperaturas de substrato T_s e baixas taxas de deposição $\dot{R}$ [33]. Por outro lado, baixos valores de temperatura do substrato T_s e altos valores de taxa de deposição $\dot{R}$ produzem filmes policristalinos.

4.5.2 Fluxo de gás e pressão e pressão de trabalho

O *fluxo de gás* de trabalho (gás que é ionizado para gerar o plasma) é uma variável que pode influenciar a microestrutura, a morfologia e até mesmo propriedades mecânicas e eletrônicas dos filmes depositados por *sputtering* [35]. Quanto maior for o fluxo, maior a concentração de átomos/moléculas que serão ionizadas e participarão do processo de pulverização, fazendo com que a taxa de deposição aumente. A dependência da taxa de deposição com o fluxo de gás é linear e essa relação pode ser vista na FIG. 20.

FIGURA 20 – Variação da taxa de deposição em função do fluxo de gás e pressão de trabalho, adaptado da referência [35].

O aumento na taxa de deposição significa que mais átomos atingem o substrato por segundo e isso pode influenciar fatores como a morfologia e cristalinidade dos filmes.

4.5.3 Pressão interna da câmara

A pressão interna da câmara de deposição é uma grandeza que está inversamente relacionada ao livre caminho médio λ dos átomos pulverizados [36]. Essa relação é expressa por

$$\lambda = \frac{k_B T}{\sqrt{2\pi P} d^2} \quad (12)$$

onde K_B é a constante de Boltzmann, T a temperatura do sistema, P a pressão interna e d o diâmetro médio do átomo/molécula do gás [36]. Na EQ. 12 nota-se que um aumento na pressão interna do sistema acarreta a diminuição de λ , o que faz com que os átomos que formarão o filme sofram mais colisões entre si e entre as espécies contidas no plasma, perdendo energia cinética no trajeto até o substrato. Por outro lado, se a pressão interna for reduzida, esses átomos possuirão maior livre caminho médio λ e atingirão o substrato com maior energia cinética [36].

4.5.4 Potência aplicada aos eletrodos

A potência aplicada aos eletrodos é uma variável que se relaciona com a taxa de deposição e as características estruturais dos filmes depositados [37 - 40]. Variações na potência causam mudanças na densidade de carga sobre o catodo, o que altera a energia cinética dos íons incidentes. Quando baixas potências são usadas, os átomos/moléculas incidentes sobre o alvo possuem menor energia cinética, levando à baixa mobilidade dos adátomos na superfície do substrato, distribuição de adátomos aleatória e também baixa possibilidade de rearranjos atômicos no substrato [40].

O efeito contrário pode ser esperado quando altas potências são aplicadas, gerando alta mobilidade dos adátomos e distribuição mais uniforme de núcleos sobre o substrato, como pode ser visto na FIG. 21, onde diferentes tamanhos de cristalito foram observados variando-se a potência de deposição por *magnetron sputtering* de filmes de Cu.

FIGURA 21 – Variação do tamanho e espessura do cristalito em função da potência, adaptado da referência [39].

Analisando o gráfico mostrado na FIG. 21 nota-se que um aumento na potência de deposição acarretou no aumento do tamanho dos cristalitos e consequente melhora na cristalinidade dos filmes depositados [39].

4.5.5 Sputter-Yield

O *sputter-yield* (S) é um parâmetro importante nos sistemas de *sputtering* e mede a eficiência com que os átomos são arrancados do alvo pelos íons incidentes, sendo esse parâmetro dado por

$$S = \frac{n^{\circ} \text{ de átomos arrancados}}{n^{\circ} \text{ de íons incidentes}} \quad (13)$$

O *sputter-yield* depende de fatores como a massa do material do alvo e energia de ligação dos átomos, da massa atômica do gás do plasma e ainda da temperatura e pressão do sistema [41]. A energia do íon incidente é um fator que pode aumentar o rendimento, conforme pode ser visto na FIG. 22.

FIGURA 22 – *Sputter-yeild* para vários materiais em função da energia do íon incidente [41].

Nota-se na FIG. 22 que a eficiência (*sputter-yeild*) para os materiais relacionados aumenta significativamente com a energia do íon incidente até o valor máximo de 10^4 eV, voltando a cair após esse valor.

4.6 Estruturas dos filmes depositados por *sputtering* e Diagramas de Zona-Estrutura

As propriedades e a microestrutura dos filmes produzidos por *sputtering* são resultados diretos dos parâmetros empregados na deposição. Geralmente, a microestrutura e morfologia da superfície dos filmes são correlacionadas através de um modelo de estruturas por zonas, proposto por Thornton em 1974, o qual indica a zona estrutural em que o filme se encontra, de acordo com a pressão do gás de trabalho e a temperatura homóloga do substrato (T/T_m), que é a razão entre a temperatura T do substrato pela temperatura de fusão T_m do material do filme [42]. Na FIG. 23 é mostrado o modelo de Zona-Estrutura de Thorton.

FIGURA 23 – Diagrama de zona-estrutura de Thornton, adaptado da referência [43].

As características de cada zona do modelo mostrado na FIG. 23 são [43,44]:

- Zona 1: as estruturas são formadas por cones estreitos e separados por vazios, devido à baixa difusão dos adátomos;
- Zona T: nesta região a difusão dos adátomos é maior do que na Zona 1, resultando em um preenchimento dos vazios, superfícies relativamente lisas sendo difícil identificar contornos de grãos;
- Zona 2: nesta região a difusão é elevada e a migração dos contornos de grão seguindo uma orientação preferencial torna-se dominante. A estrutura se assemelha a cristais equiaxiais, como os encontrados em metais recristalizados.
- Zona 3: a difusão tem relevância ainda maior na estrutura final do filme e com isso a estrutura colunar não é formada. Em altas temperaturas, ocorre a recristalização que forma grãos cristalinos maiores e equiaxiais.

4.7 Sistema de deposição

As deposições foram realizadas em um *sputtering* marca Aja International ATC 2000 Sputtering System, instalado no Laboratório de Materiais Magnéticos do Instituto de Física da USP (LLM-IFUSP). Na FIG. 24 é mostrada uma foto do equipamento com sua câmara principal, onde ocorrem as deposições, e uma antecâmara, utilizada para carregar amostras para dentro da câmara principal.

FIGURA 24 - Magnetron sputtering situado no LLM-IFUSP.

A câmara principal tem um volume interno de aproximadamente 90 litros e possui 4 canhões, cada um com uma entrada individual de gás, que podem ser ligados a fontes DC e RF (13,56 Hz) com potências que atingem até 500W. A comunicação entre as duas

câmaras ocorre após a pressão interna da antecâmara ser reduzida até se tornar igual à da câmara principal. Com isso, a câmara principal é aberta somente na montagem do sistema e após a produção e retirada das amostras, na desmontagem. Isso permite manter sua pressão interna sempre estável e os alvos, paredes e dispositivos internos livres de impurezas. O sistema de vácuo é constituído por duas bombas turbo-moleculares sendo uma para a câmara principal com vazão nominal de 500 L/s (Edwards TCP 380), e outra para a antecâmara com vazão nominal de 50 L/s (Edwards TCP 0150). Há também bombas mecânicas acopladas às turbo-moleculares e o sistema atinge pressões de base em torno de $7,6 \times 10^{-7}$ Torr. A câmara principal possui um cabeçote interno com duas lâmpadas halógenas (1000W cada) situadas próximas ao porta-substratos e acopladas a um controlador de temperatura (MIC – 1160). O aquecimento gerado por essas lâmpadas pode atingir temperaturas de até 600 °C.

4.8 Amostras

Os filmes produzidos neste trabalho foram depositados visando obter o crescimento epitaxial. Foram usados cobalto, cobre e níquel como *buffer-layers* e substratos de Si (100), Si (111) e substratos monocristalinos de alumina com plano c orientado em (0001), buscando uma boa compatibilidade entre parâmetros de rede do substrato e do metal de transição. Foram utilizados um alvo de grafite da marca Kurt J. Lesker com pureza de 99,999%, um de Co, um de Cu e um de Ni, todos da marca Alfa Aesar com pureza de 99,95%.

4.9 Deposições

Ao efetuar a montagem do sistema, a acoplagem dos alvos foi feita usando um canhão para o alvo de grafite e um para os alvos metálicos. Foi usado um porta substratos de aço inox com janelas (orifícios) de 1 cm x 1 cm. Após a acoplagem dos alvos nos canhões, a câmara principal foi fechada e o sistema de vácuo foi acionado para que uma pressão interna na casa de 10^{-7} Torr fosse atingida. Posteriormente à estabilização da pressão da câmara principal, os substratos foram encaixados no porta substratos e este foi levado à antecâmara para o carregamento, que foi possível após a equalização entre as pressões das duas câmaras. Com os substratos posicionados, foi ligado o aquecimento das lâmpadas para que atingissem temperaturas entre 500 °C – 600 °C, e a degazeificação ocorresse por no mínimo duas horas. Em seguida, o processo de deposição foi iniciado primeiramente com a limpeza superficial dos substratos com plasma em RF, com potência

de 40 W, pressão de trabalho de 5,0 mTorr, fluxo de Ar (+ 5% de H₂) de 20 sccm e tempo de limpeza de 5 minutos. Feita a limpeza, deu-se início às deposições que consistiram em duas etapas sucessivas: a primeira foi a deposição do filme metálico e a segunda, a deposição do filme de carbono. O gás usado para gerar o plasma era composto de Ar (95%) e H₂ (5%).

Foram produzidas diversas amostras, muitas com ambos os filmes metálicos e de carbono depositados a quente, outras com os filmes metálicos depositados a quente e os filmes de carbono depositados em temperatura ambiente. Um esquema da produção das amostras pode ser visto no fluxograma mostrado na FIG. 25, onde as amostras são dispostas de acordo com a *buffer-layer* usada e seus respectivos substratos e tempos de deposição dos filmes.

FIGURA 25 - Fluxograma de produção das amostras.

Nas TAB. 2, 3 e 4 são apresentados os parâmetros de deposição das amostras usando buffer-layers de cobalto, cobre e níquel, os quais foram definidos com base na literatura [7,8] e adequados a partir dos resultados observados.

TABELA 2 - Parâmetros usados nas deposições dos filmes finos empregando *buffer-layers* de cobalto

N° da amostra	A 1/2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7	A 8/9
Substrato	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
Temp. Co (°C)	600	600	600	600	600	600	500
Temp. C (°C)	600	600	600	600	600	18	16
Pot. Co (W)	100	100	100	100	100	100	75
Pot. C (W)	150	150	150	150	150	150	75
Tempo Co (min.)	16	16	32	16	32	16	60
Tempo C (min.)	60	60	180	180	60	60	10/30**
P. Co (mTorr)	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	4,5
P. C (mTorr)	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	4,5
*Fluxo Co (sccm)	20	20	20**	20**	20	20	40
*Fluxo C (sccm)	40	40	40**	40**	40	40	40
P. Base (10 ⁻⁶ Torr)	2,4	2,4	2,6	2,4	3,1	4,2	1,9

Na TAB. 2, os valores com (**) se referem a duas amostras em cujas deposições o fluxo de gás foi composto apenas de Ar, sem conter 5% de H₂ como ocorreu nas deposições de todas as outras amostras descritas nesta tabela. A palavra **Fluxo*, mostrada nas TAB. 2 - 4 significa o valor do fluxo do gás de trabalho estabelecido em cada etapa de deposição e os termos *P. Metal/C* significam a pressão de trabalho na etapa de deposição dos filmes metálicos e de carbono, respectivamente. O símbolo (*) na coluna A 8/9 da TAB. 2 indica que o tempo de deposição de carbono dessas amostras foi contabilizado em segundos: A-8 (deposição de 10 s) e A-9 (deposição de 30 s).

TABELA 3 - Parâmetros usados nas deposições dos filmes finos com *buffer-layers* de cobre

N° da amostra	B-1	B-2	B-3
Substrato	Si (100)	Si (111)	Si (111)
Temp. Cu (°C)	18	18	18
Temp. C (°C)	600	600	600
Pot. Cu (W)	30	30	30
Pot. C (W)	150	150	150
Tempo Cu (min.)	32	32	8
Tempo C (min.)	60	60	60
P. Cu (mTorr)	5,0	5,0	5,0
P. C (mTorr)	15,0	15,0	15,0
*Fluxo Cu (sccm)	20	20	20
*Fluxo C (sccm)	40	40	40
P. Base (10^{-6} Torr)	2,5	2,5	2,5

TABELA 4 - Parâmetros usados nas deposições dos filmes finos empregando *buffer-layers* de níquel

N° da amostra	C 1/2	C 3/4	C 5/6/7
Substrato	Al ₂ O ₃ (0001)	Si (100)	Al ₂ O ₃ (0001)
Temp. Ni (°C)	500	500	500
Temp. C (°C)	18	18	18
Pot. Ni (W)	75	75	75
Pot. C (W)	75	75	75
Tempo Ni (min.)	120	30	120
Tempo C (min.)	30/5	30/5	30/60/90
P. Ni (mTorr)	5,0	5,0	5,0
P. C (mTorr)	15,0	15,0	15,0
*Fluxo Ni (sccm)	40	40	40,0
*Fluxo C (sccm)	40	40	40,0
P. Base (10^{-6} Torr)	5,4	1,9	6,0

4.10 Tratamentos térmicos

Com o objetivo de induzir maior grau de cristalização nos filmes de carbono, algumas amostras foram selecionadas para tratamentos térmicos que foram realizados em dois fornos: Forno 1 (Lindberg Blue Modelo STF55346C), acoplado a um sistema de bomba de vácuo (Oerlikon Leybold PT50) e Forno 2 (Lindberg Mdl Tipo: 59754). Na TAB. 5 são mostrados os parâmetros usados nos tratamentos.

TABELA 5 – Condições utilizadas nos tratamentos térmicos

Amostra	Forno	Pressão (Pa)	Rampa	Patamar	Temperatura
A-3	1	$3,8 \times 10^{-3}$	7°C/min.	12 min.	750°C
A-7	1	$2,3 \times 10^{-3}$	7°C/min.	12 min.	750°C
A-9	1	$3,3 \times 10^{-3}$	7°C/min.	12 min.	900°C
C-1	1	$2,5 \times 10^{-3}$	7°C/min.	12 min.	750°C
C-5	2	atmosférica	375°C/min.	15 min.	750°C

Em cada tratamento térmico, a amostra foi alojada dentro de um tubo de quartzo com diâmetro de 1,2 cm e comprimento de aproximadamente 4 cm, selado em apenas uma das extremidades, sendo a outra extremidade aberta. O tubo de quartzo contendo a amostra foi inserido no forno em temperatura ambiente e em seguida o forno foi fechado e a bomba de vácuo acionada. Após atingir a pressão desejada, o forno foi ligado para iniciar a rampa de aquecimento. A amostra C-5 foi submetida a um tratamento térmico em pressão atmosférica, porém com atmosfera de Ar, sendo introduzida no Forno 2 em temperatura ambiente para subsequente rampa e patamar nas condições descritas na TAB. 5.

4.11 Caracterização

As análises principais e mais importantes foram feitas por meio da espectroscopia Raman, para avaliar o grau de cristalização dos filmes de carbono. Complementarmente, algumas amostras foram selecionadas para caracterização por difração de raios X (DRX) para avaliar as fases cristalinas assumidas pelos filmes metálicos e identificação de estruturas grafíticas, por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e varredura com emissão de campo (FE-SEM) para visualizar a morfologia da superfície dos filmes e finalmente por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) para visualização das estruturas cristalinas dos filmes.

4.11.1 Espectroscopia Raman

Para obter informações qualitativas relacionadas aos estágios de cristalização dos filmes de carbono e a relação entre suas ligações sp^2 e sp^3 , foram realizadas medidas de espectroscopia Raman nas amostras usando um espectrômetro WITEC Confocal Raman Microscope Alpha 300 R que opera com um laser verde em 532 nm.

As técnicas espectroscópicas, em um modo geral, fornecem informações detalhadas a respeito dos níveis energéticos das espécies estudadas [46]. A espectroscopia vibracional proporciona maior riqueza de detalhes causada por níveis vibracionais de energia e é frequentemente denominada como “impressão digital” da molécula [46].

Espectros Raman são obtidos irradiando-se amostras com uma fonte de laser monocromática na faixa do visível ou no infravermelho próximo, sendo os espectros da radiação espalhada medidos em certo ângulo (normalmente 90 graus). Basicamente, o que causa o espalhamento Raman é a polarização que é induzida na molécula pelo campo elétrico oscilante, provindo da radiação eletromagnética incidente [46]. A interação entre o material e a radiação eletromagnética incidente provoca uma variação de energia ΔE . Com isso, um fóton com frequência ν e de mesma energia é emitido ou absorvido segundo

$$\Delta E = h\nu \quad (14)$$

onde h é a constante de Planck ($6,63 \cdot 10^{-34}$ J.s) [46]. Essa interação causa vibrações que provocam mudanças na polarizabilidade das moléculas do material irradiado. Por isso, a espectroscopia Raman mede a variação de vibração quando a molécula está sob a interação de uma onda eletromagnética [46]. A seção transversal de choque é expressa por

$$C = k (\partial\chi/\partial\omega)^2 \quad (15)$$

onde C é a seção de choque transversal (m^2), k o vetor de onda do fóton incidente (m^{-1}), χ o fator de polarizabilidade ($C^2 \cdot m^2 \cdot J^{-1}$) e ω a frequência do fóton incidente (Hz) [46]. Com base na análise da frequência e intensidade desses fótons é possível determinar a estrutura cristalina do material, pois a vibração dos átomos/moléculas é específica para cada elemento químico [46]. Na espectroscopia Raman há modos ativos de vibração (geram linhas espectrais) e modos inativos (não geram linhas espectrais). Os modos ativos causam uma mudança de polarizabilidade na molécula [46].

Os espectros Raman de todos os filmes de carbono podem ser descritos em termos de um modelo de desordem crescente, composto de três fases [47], conforme é mostrado na FIG. 26.

FIGURA 26 - Modelo de três fases de desordem crescente: (a) variação da posição da banda G e a razão de intensidades $I_{(D)}/I_{(G)}$, com o aumento da desordem. As setas pontilhadas apontando para a esquerda em (b) marcam a região de não-singularidade na trajetória de cristalização e (c) variação da configuração sp^2 em três etapas de amorfização, adaptado da referência [47].

Ao transitar-se de grafita monocristalina para nanocristais de grafita, em seguida para carbono amorfo (a-C) e finalmente para carbono amorfo tetragonal (ta-C), os grupos sp^2 se tornam primeiramente menores, em seguida topologicamente desordenados e acabam mudando de anéis para cadeias [47]. A trajetória de amorfização, como é denominada, consiste em três estágios, mostrados pela letra (c) na FIG. 26:

- (1) grafita $\rightarrow$ grafita nanocristalina (NC-G),
- (2) grafita nanocristalina $\rightarrow$ sp^2 a-C,
- (3) a-C $\rightarrow$ ta-C.

Nos filmes de carbono, o espectro Raman tem dependência direta com a configuração da fase sp^2 e indireta com quantidade dessa fase. Em alguns casos a configuração sp^2 pode mudar independentemente da razão $sp^2:sp^3$. Tal fenômeno,

denominado histerese ou não-singularidade, costuma ocorrer em deposições sob temperaturas altas, tratamentos térmicos pós deposições, implantações iônicas de baixa dose [47]. Na FIG. 26 (a) são mostradas as tendências para as bandas D e G com excitação de 514.5 nm. O estágio 1 corresponde à redução no tamanho do microcristalito em uma camada grafítica. A posição média da banda G move de 1581 cm^{-1} para aproximadamente 1600 cm^{-1} . A banda D surge e aumenta em intensidade seguindo a relação

$$\frac{I_D}{I_G} \propto \frac{1}{\text{tamanho do microcristal}} \quad (16)$$

onde I_D e I_G são as intensidades das bandas D e G. No estágio 2, iniciam-se as desordens topológicas dentro da camada grafítica. As ligações são em sua maioria sp^2 , mas ligações mais fracas acabam suavizando os modos vibracionais e a banda G altera sua posição para aproximadamente 1510 cm^{-1} . A relação (17) torna-se proporcional ao número de anéis aromáticos. O estágio 3 descreve a conversão de ligações sp^2 para sp^3 e, como consequência, a mudança de configuração de anéis para cadeias. A posição da banda G se altera para aproximadamente 1570 cm^{-1} , resultado do confinamento dos elétrons π em cadeias menores [47].

É possível também analisar os espectros Raman de filmes de carbono em função da trajetória inversa, a da cristalização. Na FIG. 27 são mostrados espectros Raman, retirados da literatura [8], onde filmes de carbono com diferentes estruturas cristalinas foram depositados em substrato de Si (100) com *buffer-layer* de $Ni_{81}Fe_{19}$ por meio da técnica de *magnetron sputtering*.

FIGURA 27 – Espectros Raman de diferentes regiões de um filme de carbono depositado por magnetron sputtering, adaptado da referência [8].

Notam-se os estágios: (1) onde são visíveis as bandas: D ($\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$), que está relacionada aos modos vibracionais de átomos de carbono amorfo, G ($1500 - 1630 \text{ cm}^{-1}$), relacionada aos modos vibracionais de átomos de carbono ligados em rede cristalina. Estas bandas, segundo a literatura [8], ocorrem quando o filme ainda está em seu estágio inicial de cristalização, com as bandas D e G bem definidas, porém ainda com intensidades muito próximas. Conforme são atingidos os estágios 2, 3, 4 e finalmente 5, ocorre a diminuição da banda D, um crescimento da banda G e o surgimento da banda 2D, que pode chegar a intensidades até 4 vezes maiores do que as da banda G. Nos dois últimos estágios, a estrutura é de grafeno bicamada no estágio 4 e monocamada no estágio 5. Assim, podemos dizer que no estágio 1 o filme tem alto grau de desordem cristalina que diminui à medida que se avança do estágio 2 para o 5, até que o grafeno seja formado [8].

4.11.2 Difração de raios X

Foram feitas análises por meio da técnica de difração de raios X utilizando um difratômetro (Rigaku Miniflex II) na configuração theta-2theta, existente no Laboratório de Cristalografia do IFUSP. Os difratogramas de raios X obtidos foram analisados por meio do software X'Pert Highscore.

A difração de raios X é uma técnica bastante utilizada para a identificação da estrutura cristalina dos materiais, para a análise química e determinação de tensão residual, para o estudo do equilíbrio de fases, cálculo do tamanho de partícula e também a determinação da orientação de um cristal ou conjunto de orientações de um material policristalino [48]. Na difração de raios X ocorre o fenômeno de espalhamento da radiação por planos cristalinos ao interagir com a matéria quando esta se trata de um cristal ideal, segundo as condições impostas pela lei de Bragg [48]. Esse espalhamento ocorre em uma família de planos se esta satisfizer a condição da lei de Bragg, dada pela equação

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (17)$$

Para um feixe de raios X espalhado por uma família de planos ($h \ k \ l$) ocorre interferência construtiva se as distâncias ABC e DEF forem iguais a um número inteiro de comprimento de onda (λ), conforme é mostrado na FIG. 28, onde d é a distância entre os planos cristalinos e $ABC = 2d\sin\theta$. Quando a interferência construtiva (difração) ocorre, $ABC = n\lambda$, onde n é um número inteiro, sendo a lei de Bragg é satisfeita [48].

FIGURA 28 - Representação do espalhamento dos raios X através dos planos cristalográficos [49].

4.11.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS)

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica utilizada em várias áreas do conhecimento [50]. O uso da técnica fornece informações com riqueza de detalhes (aumentos de até 300.000 vezes) sobre a morfologia, microestrutura e composição química dos materiais analisados. A micrografia eletrônica de varredura é formada pela incidência de um feixe de elétrons na amostra, sob condições de vácuo [50]. Um feixe de elétrons incide na amostra e promove a emissão de elétrons secundários, retroespalhados, *auger* e absorvidos, assim como raios X característicos e catodoluminescência. A imagem eletrônica de varredura representa em tons de cinza, o mapeamento e a contagem de elétrons secundários e retroespalhados emitidos pelo material analisado [50, 51].

Uma técnica complementar para a identificação dos elementos presentes no ponto analisado por MEV é o EDS (espectroscopia de fluorescência de raios X por energia dispersiva). Quando o feixe de elétrons incide sobre um material, os elétrons mais externos dos átomos e os íons constituintes são excitados, mudando de níveis energéticos. Ao retornarem para sua posição inicial, liberam a energia adquirida na forma de raios X característicos. Um detector instalado na câmara de vácuo do MEV mede a energia associada a esse elétron. Como os elétrons de cada átomo possuem energias distintas, é possível determinar, no ponto de incidência do feixe, os elementos químicos que estão presentes naquele local [52].

Para a observação da morfologia da superfície dos filmes, foram obtidas micrografias usando um equipamento FESEM JEOL JSM-7500F, situado no Laboratório de Sistemas

Integrados (LSI) do Departamento de Engenharia Elétrica da Poli-USP e um equipamento MEV da marca Inspect 50, situado Laboratório de Microscopia Eletrônica e de Força Atômica do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Poli-USP.

4.11.4 Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM)

A técnica de microscopia eletrônica de transmissão é muito utilizada para analisar as menores estruturas nos materiais e sua principal característica é a grande resolução de imagem com base no pequeno comprimento de onda dos elétrons [53]. Para essa técnica são necessárias amostras muito finas, pois um feixe de elétrons precisa atravessar a amostra para que as micrografias sejam obtidas [54]. No microscópio eletrônico de transmissão (MET) o feixe de elétrons é produzido por meio do aquecimento de um filamento em vácuo, onde os elétrons são acelerados por uma diferença de potencial em direção à abertura do anodo.

4.11.5 Caracterização quanto à absorção de íons de Ce

Com base nos experimentos reportados pela literatura [30] que demonstraram a remoção rápida de radionuclídeos tóxicos e de meia vida longa, contaminantes em água ou em soluções ácidas ($\text{pH} < 2$) pelo óxido de grafeno (OG), foram propostos testes preliminares de absorção de elementos simuladores de radionuclídeos como o Ce pelos filmes de carbono produzidos nesse trabalho.

Foi preparada uma solução adicionando-se 65 mL de H_2SO_4 (12 M) a 100 mL de água destilada, agitando-se e aquecendo a solução a 70 °C. Em seguida, foram pesados 0,5 g de CeO_2 (Aldrich) os quais foram adicionados imediatamente à solução que já estava em agitação. Foi obtida uma solução inicial com acidez muito elevada e, para minimizar o caráter destrutivo dessa análise, foi gotejada uma solução de NaOH (10 M) na solução ácida onde o pH foi medido simultaneamente até que atingisse valores em torno de 4 a 5, tornando então a solução ideal para o teste. Foram selecionadas as amostras B-3 e C-1 que foram então mergulhadas na solução em dois tempos de permanência distintos: 24 h para a amostra B-3 e 72 h para a amostra C-1. Cada amostra foi retirada da solução e lavada imediatamente com água destilada para a remoção de impurezas da solução sendo então levadas à estufa para a secagem a 60 °C por 2h.

A caracterização das amostras foi feita por meio da técnica de espectroscopia de fluorescência de raios X por energia dispersiva (FRX) utilizando um equipamento (EDX 70) que operou em atmosfera, com colimador de 5 mm e analitos de Ti-U e Na-Sc. Foram

feitas análises antes e após as amostras serem inseridas na solução, visando identificar se possíveis íons de Ce teriam entrado no retículo cristalino dos filmes de carbono durante o contato da superfície do filme com a solução. Na FIG. 29 são mostradas as soluções preparadas onde se observa que houve formação de precipitado na solução final, o que ocorreu com o aumento gradativo no pH.

Figura 29 – Soluções contendo H_2SO_4 e CeO_2 : (a) solução final e (b) solução inicial.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos neste trabalho classificados de acordo com o filme metálico usado como *buffer-layer* nas deposições e de acordo com cada amostra na seguinte ordem: espectroscopia Raman, difração de raios X, FE-SEM, MEV e HRTEM.

Na TAB.6 são mostrados os resultados dos cálculos de compatibilidade de parâmetros de rede (a), retirados da literatura [45], usando a EQ. 6 (pág. 10) para a escolha dos substratos e *buffer-layers* com fator de desajuste (f) abaixo da unidade.

TABELA 6 – Resultados dos cálculos de compatibilidade de parâmetros de rede

Elemento	a teórico*	Combinações	Resultados
Si	543 pm	Si/Co	1,17
Co	251 pm	Si/Ni	0,54
Al ₂ O ₃	479 pm	Si/Cu	0,50
Ni	352 pm	Al ₂ O ₃ /Co	0,91
Cu	361 pm	Al ₂ O ₃ /Ni	0,35
		Al ₂ O ₃ /Cu	0,32

*Fonte: ref. [45].

5.1 Amostras produzidas com *buffer-layer* de cobalto

O grau de ordem/desordem cristalina e as configurações sp^2 e sp^3 resultantes dos filmes de carbono depositados com *buffer-layer* de cobalto puderam ser observados qualitativamente por meio da técnica de espectroscopia Raman. Todos os espectros mostram a razão I_D/I_G para que seja analisado o grau de cristalinidade, que aumenta à medida que a intensidade da banda D diminui. Assim, quanto menor for I_D/I_G , maior é o grau de cristalinidade.

Na FIG. 30 (a) e (b) são mostrados espectros Raman de duas amostras: A-1 e A-2 cujos filmes de cobalto foram depositados por 16 min e os de carbono depositados por 60 min. É possível notar que a razão I_D/I_G está acima da unidade, o que indica que, segundo a referência [49], os filmes de carbono de ambas as amostras A-1 e A-2 possuem regiões cristalinas e amorfas e se encontram no estágio 2 (FIG. 26), possuindo a fase grafita. A razão $I_D/I_G > 1$ confirma a existência de maior concentração de carbono em desordem cristalina do que em rede cristalina e a banda 2D tem baixíssima intensidade.

FIGURA 30 – Espectros Raman das amostras: (a) A-1 e (b) A-2. Em ambas as amostras o filme de cobalto foi depositado por 16 min e o de carbono por 60 min.

Foram obtidas micrografias através da técnica de microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (FE-SEM) da amostra A-1 onde os resultados são apresentados na FIG. 32. Nas micrografias da amostra A-1 mostradas nas FIG. 31 (a) – (d) é possível notar que essa amostra apresenta superfície rugosa, com grãos do cobalto distribuídos em diferentes tamanhos e formatos com baixo recobrimento de substrato. O contraste composicional não pôde ser observado porque as imagens foram geradas apenas por elétrons secundários, porém as partículas menores e mais rugosas entre os grãos lisos de cobalto podem estar relacionadas ao filme de carbono. Não é possível observar o substrato, pois nas regiões mostradas por essas micrografias há bom recobrimento de grãos de cobalto e os canais observados entre os grãos estão preenchidos com filme de carbono.

FIGURA 31 – Superfícies de regiões distintas da amostra A-1: (a) geral cobrindo todas as regiões (b) região 1, (c) região 2 e (d) região 2 ampliada. Imagens obtidas por FE-SEM.

As micrografias da amostra A-2 são mostradas na FIG. 32 (a) - (d). Analisando a FIG. 32 (a) é possível visualizar a morfologia do filme de cobalto que apresentou ilhas de variados tamanhos e separadas por canais na região 1 e estrutura contínua com coalescência de ilhas na região 2. Na FIG. 32 (b) e (c) são mostradas a região 1 em maior aumento e na FIG. 32 (d) a imagem cobre ambas as regiões 1 e 2. Nesta amostra não é possível visualizar, no entanto, estruturas rugosas que foram associadas ao filme de carbono, como as ocorridas nas micrografias da amostra A-1 (FIG. 31).

FIGURA 32 – Superfície da amostra A-2: (a) regiões 1 e 2 ampliadas (b) e (c) região 1 ampliada e (d) regiões 1 e 2. Imagens obtidas por FE-SEM.

Para identificação de compostos formados na amostra A-3, na qual o cobalto foi depositado por 16 min e o carbono por 60 min, foram feitas análises por difratometria de raios X e os resultados são mostrados na FIG. 33 (a) e (b). No difratograma da amostra A-3, FIG. 33 (a) foi identificado um pico em $2\theta = 44,5^\circ$ (ICSD 01-089-7093) sugerindo a fase hexagonal do filme de cobalto, um pico em $2\theta = 26,5^\circ$ (ICSD 01-089-8487) sugerindo a fase grafita e um pico em $2\theta = 20,5^\circ$ (ICSD 01-073-1199), relacionado ao substrato de alumina, estes dois últimos em (b).

FIGURA 33 - Difratoograma de raios X da amostra A-3: (a) completo e (b) ampliado na região dos picos menos intensos.

A visualização das estruturas cristalinas da amostra A-3 em nível atômico, após esta ser submetida ao tratamento térmico a vácuo (TAB. 5), foi possível por micrografias eletrônicas de transmissão de alta resolução (HRTEM). Os resultados de diferentes pontos da amostra são mostrados na FIG. 34. Na micrografia apresentada na FIG. 34 (a) é possível notar estruturas cristalinas relacionadas ao filme de cobalto com padrão de ordenamento atômico. O padrão de difração eletrônica (canto superior esquerdo) com pontos e anéis indica que o filme de cobalto é policristalino. Analisando a micrografia apresentada na FIG. 34 (b), são visíveis estruturas atômicas em linha formando círculos cujas distâncias interplanares são mostradas em ampliação. O valor está de acordo com a distância interplanar teórica da grafita e estruturas desse tipo foram recentemente denominadas pela literatura [55] como “cebolas de carbono”. Na micrografia apresentada na FIG. 34 (c) são visíveis planos atômicos cujas distâncias medidas resultaram no mesmo valor encontrado na literatura para planos grafíticos. O padrão de difração eletrônica (canto superior esquerdo) mostrou anéis cujas distâncias calculadas sugerem que as estruturas analisadas são constituídas de carbono.

FIGURA 34 – Estruturas cristalinas observadas na amostra A-3 após o tratamento térmico: (a) nanopartículas de cobalto, (b) “cebola de carbono” e (c) planos grafíticos. Imagens obtidas por (HRTEM).

Foram obtidos espectros Raman para averiguar o grau de cristalização dos filmes de carbono das amostras A-4 e A-5, nas quais os filmes de cobalto foram depositados por 32 min e 16 min, respectivamente. Os resultados são mostrados na FIG. 35 (a) e (b). Analisando os espectros Raman das amostras A-4, FIG. 35 (a) e A-5, FIG. 35 (b), nota-se que o valor alto da razão I_D/I_G e a posição da banda G indicam que os filmes de carbono nessas amostras se encontram próximos ao estágio 2 (FIG. 26). Esses filmes contém grafita com configuração sp^2 e também regiões com átomos de carbono em desordem cristalina, devido à alta intensidade da banda D e também à presença da banda 2D. Entretanto, neste

estágio o número de átomos de carbono em configuração sp^3 é próximo de zero e o filme de carbono está distante da amorfização completa (estágio 3 da FIG. 26).

FIGURA 35 – Espectros Raman das amostras: (a) A-4 e (b) A-5.

Na FIG. 36 são mostrados os difratogramas de raios X obtidos das amostras A-4 e A-5 onde foi observado um pico em $2\theta = 41,85^\circ$ sugerindo a fase $AlCo_3C_{0.5}$ (ICSD 00-029-0023), um pico em $2\theta = 44,5^\circ$ sugerindo a presença de $Co_{(0002)}$ (ICSD 01-089-7093) e em $2\theta = 20,5^\circ$ (ICSD 01-073-1199), relacionado ao substrato de alumina. A fase $AlCo_3C_{0.5}$ pode ter sido gerada devido aos parâmetros: gás de trabalho composto apenas por Ar (sem 5% de H_2), pressão de trabalho relativamente baixa (5,0 mTorr) e temperatura de 600 °C. Nota-se também que o menor tempo de deposição de Co (16 min.) da amostra A-5 resultou em maior predominância do pico relacionado à fase $AlCo_3C_{0.5}$ do que o ocorrido para a amostra A-4 cujo tempo de deposição de Co foi 32 minutos.

FIGURA 36 - Difratograma de raios X das amostras A-4 e A-5.

Para visualizar a morfologia de superfície da amostra A-4 foram obtidas micrografias, mostradas nas FIG. 37 e FIG.38.

Analizando as micrografias da amostra A-4, FIG. 37 (a -c) nota-se que a amostra apresentou baixíssima coalescência dos grãos de cobalto, gerando muitos canais. Não é possível visualizar estruturas rugosas que possam ser relacionadas ao filme de carbono, entretanto, a morfologia da superfície sugere que há filme de carbono depositado entre os grãos de cobalto e as partículas escuras próximas aos grãos podem estar relacionadas à fase $\text{AlCo}_3\text{C}_{0,5}$. O tamanho médio dos grãos relacionados ao filme de cobalto da amostra A-4 resultou em 407,6 nm (c).

FIGURA 37 – Superfície da amostra A-4: (a) geral, (b) ampliada e (c) com tamanhos de alguns grãos de cobalto. Imagens obtidas por (FE-SEM).

Micrografias da amostra A-5 são mostradas na FIG. 38 (a –c) onde é possível notar que os grãos relacionados ao filme de cobalto também apresentaram baixo recobrimento sobre o substrato e o tamanho médio dos referidos grãos é 245 nm para a amostra A-5. As características morfológicas de ambas as amostras A-4 e A-5 podem ser atribuídas a dois fatores: tempo longo de deposição de carbono (3h) e gás de trabalho contendo apenas Ar, pois esses foram os únicos parâmetros diferentes dos usados em amostras anteriores, que não apresentaram tal morfologia. As manchas escuras presentes sobre os grãos não puderam ser identificadas quimicamente.

FIGURA 38 – Superfície da amostra A-5: (a) região 1, (b) região 2 e (c) região 3 com tamanhos de alguns grãos de cobalto. Imagens obtidas por (FE-SEM).

Nas FIG. 39 e 40 são mostrados os resultados de espectroscopia Raman da amostra A-6, cujo filme de cobalto foi depositado por 32 min e o de carbono por 60 min. Nos espectros Raman mostrados nas FIG. 39 (a) e (b), relacionados a duas regiões diferentes da amostra A-6, é possível observar que essa amostra apresentou grafita em dimensões maiores, devido ao menor valor da razão I_D/I_G e a posição da banda G, podendo ser classificado como próximo ao estágio 1 (FIG. 26). A intensidade da banda 2D indica que o filme possui maior grau de cristalinidade em comparação com as amostras anteriores.

FIGURA 39 - Espectro Raman da amostra A-6: (a) região 1 e (b) região 2.

Nas FIG. 40 (a) e (b) são mostrados os espectros Raman de duas regiões distintas de outra amostra da mesma série, A-6, onde nota-se uma redução no valor I_D/I_G , porém não é observada uma definição expressiva da banda 2D. Essas características, entretanto, não indicam uma mudança significativa de estrutura cristalina quando comparados aos valores da outra amostra da mesma série, A-6.

FIGURA 40 - Espectro Raman da amostra A-6: (a) região 1 e (b) região 2.

No difratograma de raios X da amostra A-6 que é mostrado na FIG. 41 foram observados picos que sugerem a presença das fases $\text{AlCo}_3\text{C}_{0.5}$ (ICSD 00-029-0023) e $\text{Co}_{(0002)}$ (ICSD 01-089-7093) e picos relacionados ao substrato de alumina (ICSD 01-073-1199). Foi identificado também um pico gráfico (indicado como Gr na letra b) em torno de $2\theta = 26,5^\circ$ (ICSD 01-089-8487) que se mostrou pouco intenso.

FIGURA 41 - Difratograma de raios X da amostra A-6: (a) completo e (b) ampliado na região dos picos menos intensos.

Nas FIG. 42 (a) e (b) são mostrados os espectros Raman da amostra A-7, antes e após o tratamento térmico descrito na TAB. 5, na qual o filme de cobalto foi depositado por 16 min e o de carbono por 60 min e em temperatura ambiente. Nota-se que antes do referido tratamento (a), o filme de carbono dessa amostra apresentava as bandas D e G pouco definidas e a banda 2D era praticamente ausente. Após o tratamento térmico (b) o filme apresentou a separação das bandas D e G, bem como o surgimento da banda 2D e um ligeiro deslocamento na posição da banda G. Isso indica que o tratamento térmico contribuiu para o avanço na cristalização do filme de carbono dessa amostra, cujo valor da razão I_D/I_G inferior a um mostra uma fração menor de átomos de carbono em desordem cristalina. Dentre todas as amostras produzidas com cobalto, essa é a que apresentou o maior grau de cristalinidade.

FIGURA 42 - Espectro Raman da amostra A-7: (a) antes do tratamento térmico e (b) depois do tratamento térmico.

A FIG. 43 mostra o difratograma de raios X da amostra A-7, obtido após o tratamento térmico descrito na TAB. 5, onde foram observadas as fases $\text{AlCo}_3\text{C}_{0.5}$ (ICSD 00-029-0023) e Co (0002) (ICSD 01-089-7093) e o pico relacionado ao substrato de alumina (ICSD 01-073-1199). Além do pico (ICSD 01-089-8487) relacionado à grafita, foi identificado um pico relacionado à fase Co_3O_4 (ICSD 03-065-2902), sugerindo a existência desse óxido que pode ter sido gerado no tratamento térmico.

FIGURA 43 - Difratograma de raios X da amostra A-7 obtido após tratamento térmico: (a) completo e (b) ampliado na região dos picos menos intensos.

Na FIG. 44 são mostrados os espectros Raman das amostras A-8 e A-9. Analisando os espectros Raman das amostras A-8, FIG. 44 (a) e A-9, FIG. 44 (b), nota-se que essas amostras não apresentaram bandas relacionadas ao filme de carbono.

FIGURA 44 - Espectros Raman das amostras: (a) A-8 e (b) A-9.

Na FIG. 45 está apresentado o difratograma de raios X da amostra A-8 onde não foi detectado o pico relacionado ao filme de carbono. O difratograma sugere que o filme de carbono foi consumido para formar a fase $\text{AlCo}_2\text{C}_{0.5}$ (ICSD 00-029-0023) pois, as bandas de espectroscopia Raman do filme de carbono dessa amostra também não foram observadas (FIG. 44 a). Na FIG. 46 é mostrado o difratograma de raios X da amostra A-9, cujo tempo de deposição do filme de carbono foi 30 segundos, em temperatura ambiente. Para essa amostra foram observadas as fases $\text{AlCo}_3\text{C}_{0.5}$ (ICSD 00-029-0023), $\text{Co}_{(0002)}$ (ICSD 01-089-7093), um pico relacionado à alumina (ICSD 01-073-1199) e à fase Co_3O_4 (ICSD 03-065-2902). A existência do pico relacionado ao Co_3O_4 sugere que essa fase possa ter sido gerada no tratamento térmico.

FIGURA 45 - Difratograma de raios X da amostra A-8.

FIGURA 46 – Difratoograma de raios X da amostra A-9 obtido após tratamento térmico.

5.2 Amostras produzidas com *buffer-layer* de cobre

O grau de cristalinidade do filme de carbono da amostra B-1, cujo filme de Cu foi depositado em 32 min e o de carbono em 60 min, em substrato de Si (100), foi avaliado qualitativamente por meio da técnica de espectroscopia Raman.

Nas FIG. 47 (a – b) e FIG. 48 são mostrados os espectros Raman da amostra B-1. Nota-se que a razão I_D/I_G possui valores maiores que a unidade, o que indica que os cristais de grafita nessa amostra são menores e há menos átomos de carbono em rede cristalina devido à maior intensidade da banda D em relação à banda G. A banda 2D não é visível e de acordo com a posição média da banda G quando comparada ao modelo da FIG. 26, o filme de carbono dessa amostra está entre os estágios 1 e 2 e contém pequena concentração de átomos de carbono em configuração sp^3 , estando mais próximo da amorfização completa.

FIGURA 47 - Espectros Raman da amostra B-1: (a) região 1, (b) região 2.

FIGURA 48 – Espectro Raman da região 3 da amostra B-1.

Nos espectros Raman que são mostrados nas FIG. 49 (a – c), relacionados à amostra B-2, depositada em Si (111) com 32 min de deposição de Cu e 60 min de C, é possível notar que a razão I_D/I_G possui valores inferiores a um, indicando que o filme de carbono dessa amostra está distante da amorfização completa e contém grande número de átomos de carbono em configurações sp^2 . A posição média da banda G mostra que, de acordo com o modelo mostrado na FIG. 26, o filme de carbono dessa amostra está localizado entre os estágios 1 e 2, e com isso o número de configurações sp^3 está ainda próximo de zero. A banda 2D não foi observada nos três espectros.

FIGURA 49 - Espectros Raman da amostra B-2: (a) região 1, (b) região 2 e (c) região 3.

A amostra B-1 foi também analisada por meio da difratometria de raios X buscando-se a possível identificação de picos gráfiticos e picos relacionados ao *buffer-layer* de cobre. No difratograma de raios X mostrados nas FIG. 50 foram observados apenas os picos relacionados ao filme de cobre (ICSD 01-085-1326) e ao substrato de Si (ICSD 01-072-1426).

FIGURA 50 – Difratograma de raios X da amostra B-1.

Nas FIG. 51 e FIG. 52 são mostradas micrografias relacionadas à amostra B-1 onde é possível ver o recobrimento do filme de Cu sobre o substrato de Si (100). O aspecto rugoso mostrado entre o canal e os grãos de cobre na FIG. 52 (a) pode estar relacionado ao filme de carbono.

FIGURA 51 – Superfície da amostra B-1: (a) região 1 totalmente recoberta pelo filme de cobre e (b) região 2 parcialmente recoberta pelo filme de cobre. Imagens obtidas por (FE-SEM).

FIGURA 52 - Superfície da amostra B-1: (a) ampliação da região 1 e (b) superfície da região 2 em escala maior, parcialmente recoberta pelo filme de cobre. Imagens obtidas por (FE-SEM).

Nas micrografias mostradas pelas FIG. 53 e FIG. 54, relacionadas à amostra B-2, nota-se um bom recobrimento do filme de cobre sobre o substrato de Si (111) e também a presença de partículas brilhantes e isoladas em algumas regiões da amostra. A composição química dessa amostra foi analisada por meio da técnica de espectroscopia de fluorescência de raios X por energia dispersiva (FRX) e foi detectada a presença de nióbio como contaminante no processo, gerando tais partículas brilhantes. Novamente, a rugosidade sobre os grãos de cobre foi associada ao filme de carbono pelos mesmos motivos mencionados anteriormente.

FIGURA 53 – Superfície da amostra B-2: (a) região 1 e (b) região 2. Imagens obtidas por (FE-SEM).

FIGURA 54 – Superfície da região 3 da amostra B-2. Imagem obtida por (FE-SEM).

Nas FIG. 55 e FIG. 56 são mostrados os espectros Raman da amostra B-3, depositada em Si (100) cujo filme Cu foi depositado em 32 min e o de C em 30 min. Nota-se que a razão I_D/I_G possui valores próximos de um, sugerindo que o número de átomos de carbono em desordem cristalina (banda D) é aproximadamente igual ao número de átomos de carbono em configuração sp^2 (banda G). A posição média da banda D indica que o filme de carbono dessa amostra está no estágio 1 (FIG. 26) e a concentração de átomos de carbono em configuração sp^3 é zero, mostrando que esse filme pode ser considerado no meio do percurso entre cristalização e amorfização totais. Entretanto, notamos ausência da banda 2D em todos os outros espectros.

FIGURA 55 – Espectros Raman da amostra B-3: (a) região 1 e (b) região 2.

FIGURA 56 - Espectros Raman da região 3 da amostra B-3.

5.3 Amostras produzidas com buffer-layer de níquel

Na FIG. 57 são mostrados espectros Raman da amostra C-1 antes e após o tratamento térmico, cuja deposição foi feita em substrato de alumina (0001), sendo o Ni depositado por 120 min e o C por 30 min. Analisando os espectros Raman da amostra C-1, nota-se que o valor da razão I_D/I_G está abaixo da unidade e isso indica que o filme de carbono dessa amostra contém grande número de átomos de carbono em configurações sp^2 através de nanocristais de grafita. A posição média da banda G indica que o filme de carbono está no estágio 1 (FIG. 26) e o número de átomos de carbono em configuração sp^3 é zero, estando a amostra distante da amorfização total (estágio 3 da FIG. 26).

É possível notar também que o tratamento térmico realizado na amostra C-1 (TAB. 5) resultou na separação das bandas D e G, porém ainda não houve o surgimento da banda 2D.

FIGURA 57 – Espectro Raman da amostra C-1: (a) antes do tratamento térmico e (b) após o tratamento.

Na FIG. 58 é mostrado o espectro Raman da amostra C-2, depositada em substrato de alumina (0001) onde o Ni foi depositado por 120 min e o C por 5 min. No espectro Raman da amostra C-2, nota-se que as bandas D e G relacionadas ao filme de carbono se apresentaram com intensidade muito baixa. Tal resultado foi atribuído ao curto tempo de deposição do filme de carbono que, para esta amostra, tinha-se o objetivo de obter um filme com a menor espessura possível.

FIGURA 58 – Espectro Raman da amostra C-2.

Nas FIG. 59 (a) e (b) são mostrados os espectros Raman da amostra C-3, depositada em Si (100) com Ni depositado por 30 min e C por 30 min. Nos espectros obtidos de duas regiões distintas nota-se que o valor da razão I_D/I_G está abaixo da unidade, indicando que o filme contém grande número de átomos de carbono em configuração sp^2 e a posição média da banda G mostra que o filme de carbono está no estágio 1 (FIG. 26), longe da amorfização completa e não contém carbono em configuração sp^3 .

FIGURA 59 – Espectro Raman da amostra C-3: (a) região 1 e (b) região 2.

Na FIG. 60 é mostrado o espectro Raman da amostra C-4, também depositada em Si (100) onde o Ni foi depositado por 30 min e o C por 5 min. Nesse espectro não foram observadas as banda D e G relacionadas ao filme de carbono. Espectros similares foram observados em dois filmes produzidos com *buffer-layer* de Co (FIG. 44).

FIGURA 60 – Espectro Raman da amostra C-4.

Na FIG. 61 são mostrados os espectros Raman da amostra C-5, depositada em substrato de alumina (0001) onde o Ni foi depositado por 120 min e o C por 30 min. Na FIG. 61 (a) e (b) o valor da razão I_D/I_G próximo à unidade indica que o filme de carbono dessa amostra possuía concentrações próximas de átomos de carbono em configuração sp^2 (banda G) e em desordem cristalina (banda D), mesmo antes do tratamento térmico. Comparando os dois espectros, nota-se que o tratamento térmico gerou uma banda em torno de 1150 cm^{-1} (circulo vermelho) que sugere a existência de grafita policristalina, quando comparado aos resultados observados na literatura [56].

FIGURA 61 – Espectro Raman da amostra C-5: (a) antes do tratamento térmico e (b) após o tratamento.

Na FIG. 62 é mostrado o difratograma de raios X após o tratamento térmico da amostra C-5, que foi depositada em substrato de alumina (0001) com o Ni depositado por 120 min e o C por 30. No difratograma de raios X mostrado na FIG. 62 os picos observados sugerem a presença de níquel (111) (ICSD 01-089-7128), Ni (004) (ICSD 00-045-1027) e da fase de carbono C_8 (ICSD 01-072-2091).

FIGURA 62 – Difratograma de raios X da amostra C-5 após tratamento térmico.

Na FIG. 63 é mostrado o espectro Raman da amostra C-6, depositada em alumina (0001) onde o Ni foi depositado por 120 min e o C por 60 min. Nesse espectro as bandas D e G são observadas com baixa intensidade.

FIGURA 63 – Espectro Raman da amostra C-6.

Analisando as micrografias da amostra C-6 mostradas na FIG. 64 (a) e (b), notam-se superfícies planas contendo ilhas com canais. Essas superfícies foram relacionadas ao filme de níquel por meio do espectro de EDS mostrado na FIG. 65 com a presença dos picos de níquel. Os picos de Al e O são relacionados ao substrato de alumina. Foi

observado que o filme de níquel tem bom recobrimento sobre o substrato e o filme de carbono não pode ser distinguido porque a imagem foi gerada por elétrons secundários.

FIGURA 64 – Superfície da amostra C-6: (a) geral e (b) ampliada. Imagens obtidas por (MEV).

FIGURA 65 - Espectro EDS da amostra C-6.

Na FIG. 66 é mostrado o espectro Raman da amostra C-7, depositada em substrato de alumina (0001), sendo o Ni depositado por 120 min e o C por 90 min. No espectro Raman da amostra C-7 a razão I_D/I_G possui um valor abaixo da unidade, o que indica alto número de átomos de carbono em configuração sp^2 e a posição média da banda G mostra que o filme está no estágio 1 (FIG. 26), não contendo átomos de carbono configurados em sp^3 . Entretanto, as bandas D e G se mostraram pouco definidas, sugerindo que o grau de cristalização dessa amostra ainda é baixo.

FIGURA 66 – Espectro Raman da amostra C-7.

Na FIG. 67 (a) e (b) são mostradas as micrografias da amostra C-7. Nestas pode ser observado que o filme não teve recobrimento tão bom quanto o obtido na amostra C-6. Notam-se canais entre os grãos de níquel que, no entanto, apresentam-se bem facetados. Devido ao fato de as micrografias terem sido geradas por eletrons secundários apenas, não foi possível a distinção composicional desse filme. Entretanto, tal morfologia pode ter sido ocasionada pela deposição prolongada do filme de carbono (1,5h) pois, esse foi o único parâmetro que difere essa amostra da anterior (C-6). O espectro de EDS que é mostrado na FIG. 68 foi gerado de um ponto claro do filme e complementa a micrografia mostrando o pico relacionado ao níquel e indicando que as ilhas são constituídas desse elemento.

(a)

(b)

FIGURA 67 – Superfície da amostra C-7: (a) geral e (b) ampliada. Imagens obtidas por (MEV).

FIGURA 68 – Espectro EDS da amostra C-7.

5.4 Resultados dos testes de absorção de íons de Ce

Na TAB. 7 são mostrados os resultados de FRX das amostras B-3 e C-1 antes e após serem mergulhadas na solução ácida contendo íons de Ce, conforme já mencionado no Capítulo 3. A acidez das soluções foi verificada, onde a solução inicial resultou em pH = 1,63 e a solução final em pH = 4,54. É possível notar na TAB. 7 que, após o teste, o elemento Ce não foi identificado em ambas as amostras nem na forma de íon, nem na forma de composto. A absorção de íons de Ce reportada pela literatura [30] ocorre em filmes de carbono altamente cristalinos (óxido de grafeno). Isso sugere que as amostras B-3 e C-1 não absorveram íons de Ce porque possuem grau de cristalinidade insuficiente.

TABELA 7- Elementos químicos identificados antes a pós o teste de absorção

Amostra B-3				Amostra C-1			
Antes do teste		Após o teste		Antes do teste		Após o teste	
Si	99,936 %	SiO ₂	96,227 %	Al	90,400 %	Al ₂ O ₃	98,337 %
Cu	0,057 %	Al ₂ O ₃	3,699 %	Ni	9,070 %	NiO	1,594 %
Zr	0,007 %	SO ₃	0,062 %	Ca	0,430 %	CaO	0,063 %
		CuO	0,010 %	Nb	0,060 %	Nb	0,005 %
		ZrO ₂	0,002 %	Br	0,039 %		

6 CONCLUSÕES

A análise dos resultados permitiu concluir que a técnica de *magnetron sputtering* se mostrou adequada para a produção de filmes finos de carbono com diferentes graus de cristalinidade. As intensidades de picos de DRX e das bandas de espectroscopia Raman foram afetadas pelo tempo de deposição dos filmes. A redução na temperatura do substrato durante as deposições dos filmes de carbono de 600 °C para a temperatura ambiente ocasionou a redução da razão I_D/I_G , aumentando a cristalinidade desses filmes.

A formação da fase $AlCo_3C_{0.5}$, observada nos difratogramas de raios X da maioria das amostras produzidas com *buffer-layer* de cobalto, não depende da temperatura do substrato durante a etapa de deposição do filme de carbono. Essa fase se mostrou presente nos picos de DRX mesmo após a redução na temperatura do substrato durante a referida etapa.

Os tratamentos térmicos feitos no forno a vácuo possibilitaram o surgimento de fases cristalinas de filmes de carbono como as estruturas OLC (Onion-Like-Carbon) e planos grafíticos, mas também foram responsáveis pela oxidação das *buffer-layers* de Co. Já o tratamento feito em pressão atmosférica, com rampa rápida e atmosfera de Ar não resultou em mudanças significativas nas intensidades das bandas D e G da amostra, mas ocasionou a formação de filme de grafita policristalina.

As amostras produzidas com as combinações: Cu/Si (111), Ni/alumina (0001) e Co/Alumina (0001) foram as que resultaram em filmes de carbono com os melhores graus de cristalinidade (razão $I_D/I_G < 1$), como o filme de carbono da amostra A-7 ($I_D/I_G = 0,87$), que foi o que apresentou a maior cristalinidade de todos os filmes produzidos no trabalho.

A absorção de íons de Ce pelos filmes de carbono não ocorreu, provavelmente, porque a cristalinidade dos filmes de carbono foi insuficiente para reproduzir os resultados observados na literatura.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] MAMANI, W. A. S. *Estudo do mecanismo de deposição de filmes finos de nitreto de carbono preparados com o sistema de deposição assistida por feixe de íons*. 2007. Tese (Doutorado) – Universidade de São Paulo, São Paulo.
- [2] CARBON ALLOTROPES, Graphene, nanotubes, diamonds and fullerenes products. Disponível em:
<<http://www.carbonallotropes.com>>. Acesso em: 18 fev. 2015.
- [3] AMORIN, H. A. *Caracterização de Filmes Finos de Carbono Depositados por PECVD*. 1995. Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual de Campinas.
- [4] AGO, H.; ITO, Y.; MIZUTA, N.; YOSHIDA, K.; HU B.; OROFEO, C. M.; TSUJI, M.; IKEDA, K.; MIZUNO, S. Epitaxial Chemical Vapor Deposition Growth of Single-Layer Graphene over Cobalt Film Crystallized on Sapphire. *ACS Nano*, v.4, n° 12, p. 7407 – 7414, 2010.
- [5] DONG, H. S.; SEUNG, B. Y.; DONG Y. S.; CHANG O. K.; SUNG K. S – H. C. Graphene Synthesis from Graphite/Ni Composite Films Grown by Sputtering. *J. Korean Phys. Soc.* v. 61, p. 563 – 567, 2012.
- [6] GENHUA P.; MARK H.; DAVID H.; WEARS L. M. M. Growth of large area graphene from sputtered films. *Cond. Matt. Mat. Sci.* p.1 – 20, 2013.
- [7] OROFEO C. M.; HIROKI A.; BAOSHAN H.; MASA HARU T. Synthesis of Large-Area, Homogeneous, Single Layer Graphene Films by Annealing Amorphous Carbon on Co and Ni. *Nano Res.* v. 4, n° 6, p. 531 – 540, 2011.
- [8] YURKOV, A. N.; MELNIK, N. N.; SYCHEV, V. V. S.; SAVRANS, V. V.; VLASOV, D. V.; KONOV, V. I. Synthesis of Carbon Films by Magnetron Sputtering of a Graphite Target using Hydrogen as Plasma-Forming Gas. *Bull. Lebedev Phys. Inst.* v. 38, n° 9, p. 263 – 266, 2011.
- [9] Silva, D. L. C. Produção e caracterização de filmes finos de carbono pela técnica de sputtering. 2012. *B. T FATEC-SP.* v. 34, p. 26. Disponível em:
<<http://bt.fatecsp.br/system/articles/950/original/bt34.pdf>>. Acesso em: 18 fev. 2015.
- [10] MATTEVI C.; KIM H.; CHHOWALLA M. A review of chemical vapor deposition of graphene on copper, *J. Mater. Chem.* v. 21, p. 3324 – 3334, 2011.
- [11] RILEY, A. E.; CHANDRASEKHAR, V.; KULJANISHVILI, I. Growth of graphene by chemical vapor deposition on Ni substrates. *Nanoscape J.* v. 8, n° 1, p. 22 – 26, 2011.

- [12] DEL CACHO, V. D. *Produção e Caracterização de Guias de Onda de Telureto e Germanato Para Aplicações em Optoeletrônica*. 2010. Tese (Doutorado) – Universidade de São Paulo, São Paulo.
- [13] KYUNG, H. K.; KAZUOMI, U.; YOSHIO, A.; MIDORI, K. Structural Properties of Zinc Oxide Nanorods Grown on Al-Doped Zinc Oxide Seed Layer and Their Applications in Dye-Sensitized Solar Cells. *Materials*. v. 7, p. 2522 – 2533, 2014.
- [14] PETROV, I.; BARNA, P. B.; HULTMAN, L.; GREENE, J. E. Microstructural evolution during film growth. *J. Vac. Sci. Technol. A*, v. 21, n°. 5, p. 117 – 128, 2003.
- [15] OHRING, M. *Materials Science of Thin Films: Deposition and Structure*. Academic Press, 2001. cap. 7, substrate, surfaces and thin-film nucleation. p. 359.
- [16] APPOLINARIO, M. B. *Propriedades químicas e ópticas de filmes de carbono amorfo halogenados produzidos por deposição a vapor químico assistido por plasma (PECVD) e deposição e implantação iônica por imersão em plasma (DIIIP)*. 2013. Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita”, Sorocaba.
- [17] MTI CORPORATION, Mini-plasma sputtering coater with vacuum pump and gold target. Disponível em:
<<http://www.mtixtl.com>>. Acesso em: 20 fev. 2015.
- [18] BORGSTÖM, M. *Epitaxial growth, processing, and characterization of semiconductor nanostructures*. 2003. Tese (Doutorado) – Faculdade de Engenharia da Universidade de Lund, Suécia.
- [19] OPEL, M, Spintronic oxides grown by laser-MBE. *J. Phys. D: Appl. Phys.* v. 45, p. 1 - 31, 2011.
- [20] ATKINS, P.; JONES, L. *Princípios de química: questionando a vida e o meio ambiente*. 3 ed. Nova Iorque, W. H. Freeman and Co. 2007.
- [21] SILVA, D. S. *Camadas antirrefletoras de carbono amorfo e carbeto de silício para células solares de silício cristalino*. 2009. Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas.
- [22] OOHIRA, K. Characteristics and applications of DLC films. NTN Technical Review n° 77. Disponível em:
<http://www.ntn.co.jp/english/products/review/pdf/NTN_TR77_en_p090_095.pdf>. Acesso em: 20 fev. 2015.
- [23] HERBST, F.; REIFART, N.; SERBEZOV, V. DLC films for stent applications. In: ICTON MEDITERRANEAN WINTER CONFERENCE, December 10 – 12, 2009, France.
- [24] FERNANDES, F. M. *Síntese de nanotubos de carbono orientados e aplicação na produção de pontas de AFM*. 2008. Dissertação (Mestrado) – Universidade de São Paulo, São Paulo.

- [25] FERREIRA, C. I. *Nanocompósitos PP/Grafite: Obtenção e Propriedades*. 2008. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.
- [26] DRESSELHAUS, M. S.; DRESSELHAUS G.; EKLUND P. C. *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*. Academic Press, 1996. cap. 2, carbon materials. p. 16.
- [27] GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. *Nat. Mat.* v. 6, p. 183 – 191, 2007.
- [28] PEICHAO, L.; XUEFENG, Z.; SHUZHAO L.; ZHONG, L.; WEISHEN Y.; HAIHUI W. Large reversible capacity of high quality graphene sheets as an anode material for lithium-ion batteries. *Electrochimia Acta*, v. 55, p. 3909 – 3914, 2010.
- [29] F. AKBAR, F.; KOLAHDOUZ, M.; LARIMIAN, S.; RADFAR, B.; RADAMSON, H. Graphene synthesis, characterization and its applications in nanophotonics, nanoelectronics and nanosensing. *J Mater Sci*, v. 50, n° 3, p. 1 – 3, 2015.
- [30] ROMANCHUK, A. Y.; SLESAREV, A. S.; KALMYKOV, S. N.; KOSYNKIN, D. V.; TOUR J. M. Graphene Oxide for effective radionuclide removal. *Phys. Chem.* v. 15, p. 2321-2327, 2013.
- [31] CARMO D. *Produção de filmes supercondutores de nióbio e de sistemas híbridos crescidos por magnetron sputtering DC*. 2012. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Santa Maria – RS.
- [32] OXFORD VACUUM SCIENCE. Sputter deposition. Disponível em: <http://www.oxford-vacuum.com/background/thin_film/sputtering.htm>. Acesso em: 03 mar. 2015.
- [33] MORI, T. J. A. *Crescimento de filmes finos de $Ni_{81}Fe_{19}$ para aplicações envolvendo magnetorresistência anisotrópica*. 2011. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Santa Maria – RS.
- [34] Condensed Matter Physics Group, Sputtering, 2010. Disponível em: <<http://www.stoner.leeds.ac.uk/research/g>>. Acesso em 25 fev. 2015.
- [35] KHOJIER, K.; SAVALONI, H.; ZOLGHARDR, S. On the dependence of structural and sensing properties of sputtered MoO_3 thin films on argon gas flow. *App. Surf. Sci.* v. 320, p. 315 – 321, 2014.
- [36] Landi G. T., *Desenvolvimento de um gerador de nanopartículas e caracterização de nanopartículas de cobalto*. 2009. Dissertação (Mestrado) – Universidade de São Paulo – São Paulo.
- [37] VIEIRA, E. M. F.; SANCHEZ, J. M.; ROLDAN, M. A.; VARELA, M.; BULJAN, M.; BERNSTORFF, S.; BARRADAS, N. P.; FRANCO, N.; CORREIA, M. R.; ROLO, A. G.; PENNYCOOK, S. J.; MOLINA, S. I.; ALVES, E.; CHAHBOUN, A.; GOMES, M. J. M. Influence of RF-sputtering power on formation of vertically stacked $Si_{1-x}Ge_x$

nanocrystals between ultra-thin amorphous Al₂O₃ layers: structural and photoluminescence properties. *J. Phys. D: Appl. Phys.* v. 46, p. 1 – 10. 2013.

[38] SREEDHAR, A.; REDDY, M. H. P.; UTHANNA, S.; PIERSON, J. F. Sputter Power Influenced Structural, Electrical, and Optical Behaviour of Nanocrystalline CuNiO₂ Films Formed by RF Magnetron Sputtering. *ISRN Cond. Matt. Phys.* v. 2013. p. 1 – 9.

[39] LE, M. T.; SOHN, Y. U.; LIM, J. W.; CHOI, G. S. Effect of Sputtering Power on the Nucleation and Growth of Cu Films Deposited by Magnetron Sputtering. *Mat. Transact.* v. 51, n°1, p. 116 – 120, 2010.

[40] YUA, Z.; YANA, C.; HUANGA, T.; HUANGA, W. YANA, Y.; ZHANGA, Y.; LIUA, L.; ZHANGA, Y. ZHAOA, Y. Zhou Yua, Chuanpeng Yana, Tao Huang, Wen Huang, Yong Yana, Influence of sputtering power on composition, structure and electrical properties of RF sputtered CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ thin films. *App. Surf. Scien.* v. 258, p. 5222 – 5229, 2012.

[41] MOURA, J. A. S. *Filmes nanométricos de FeN e AlN crescidos por sputtering e aplicações do efeito Peltier*. 2010. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte – Natal.

[42] ABREU, C. P. *Deposição e caracterizações óptica e morfológica de filmes finos de TiO_x depositados por sputtering R.F.* 2013. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de São Carlos – Sorocaba.

[43] PVD COATINGS. Nucleation and Growth. Disponível em: <<http://www.pvdcoatings.org/theory/how-are-pvd-coatings-deposited/nucleation-growth>>. Acesso em 05 mar. 2015.

[44] STRUCTURE. Telaviv University. Disponível em: <http://www.tau.ac.il/~chemlaba/Files/Electrodeposition/13208_06.pdf>. Acesso em: 06 mar. 2015.

[45] LATTICE CONSTANTS OF THE ELEMENTS. Disponível em: <<http://periodictable.com/Properties/A/LatticeConstants.html>> Acesso em: 08 mar. 2015.

[46] DUFRÈNE, S. *Filmes finos de carbono amorfo hidrogenado depositados por Plasma DC Pulsado melhorado por confinamento eletrostático: teoria e prática*. 2013. Dissertação (Mestrado) – Universidade de Caxias do Sul – Caxias do Sul.

[48] REMÉDIOS, C. M. R. *Transições de Fases no KDP Puro com Íons Mn²⁺ em Função da Temperatura e Campo Elétrico, estudadas por Difração de Raios-X e Espalhamento Raman*. 2004. Tese de Doutorado – Universidade Federal do Ceará – Fortaleza.

- [47] FERRARI, A. C.; ROBERTSON, J. Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like-carbon, and nanodiamond. *Phil. Trans. A.* v. 373, n° 2039, p. 2477 – 2512, 2004
- [49] CULLITY, B. D. *Elements of X-Ray diffraction*. Addison-Wesley Pub. Co. 1956. cap. 3, the directions of diffracted beams, p. 78.
- [50] DUARTE, L. C.; JUCHEM, P. L.; PULZ, M. G.; BRUM, T. M. M.; CHODUR, N.; LICCARDI, A.; FISCHER, A. C.; ACAUAN, R. B. Aplicações de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Sistema de Energia Dispersiva (EDS) no Estudo de Gemas: exemplos brasileiros, *Revista Pesquisas em Geociências*, v. 30(2) p. 3-15, 2003.
- [51] **HOW STUFF WORKS**. How scanning electron microscopes work. Disponível em: <<http://science.howstuffworks.com/scanning-electron-microscope2.htm>>. Acesso em 08 mar. 2015.
- [52] SILVA, D. S. *Vidros de Germanato com Nanopartículas Metálicas e Semicondutoras Dopados com Terras-Raras para Aplicações em Fotônica*. 2010. Dissertação (Mestrado) – Universidade de São Paulo – São Paulo.
- [53] PERIPOLLI, S. B. *Caracterização da implantação de Ne em Si (100)*. 2007. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul - Porto Alegre.
- [54] NORTON, M. G.; CARTER, C. B. *Ceramic materials: science and engineering*. Springer. 2007. cap. 10, imaging in the MET, p. 159.
- [55] McDONOUGH, J. K.; GOGOTSI, Y. Carbon Onions: Synthesis and Electrochemical Applications. *Nature*. v. 23, n° 1, p. 61 – 65, 2014.
- [56] Chu, P. K.; Li L. Characterization of amorphous and nanocrystalline carbon films, *Mat. Chem. & Pys.* v. 96, p. 253 – 277, 2006.