

UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE  
INSTITUTO DE FÍSICA  
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

RAMON PINNA BRITO

Modificações de Materiais à Base de Carbono por  
Tratamento com Plasma de Hélio

NITERÓI  
2023

RAMON PINNA BRITO

**Modificações de Materiais à Base de Carbono por  
Tratamento com Plasma de Hélio.**

Trabalho de Dissertação de Mestrado apresentado ao Curso de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal Fluminense como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador:  
Prof. Dr. Dante Ferreira Franceschini Filho

NITERÓI  
2022

Ficha catalográfica automática - SDC/BIF  
Gerada com informações fornecidas pelo autor

B862m Brito, Ramon Pinna  
Modificações de Materiais à Base de Carbono por Tratamento  
com Plasma de Hélio / Ramon Pinna Brito. - 2023.  
65 f.: il.

Orientador: Dante Ferreira Franceschini Filho.  
Dissertação (mestrado)-Universidade Federal Fluminense,  
Instituto de Física, Niterói, 2023.

1. Plasma (Física). 2. Carbono. 3. Filme fino. 4.  
Tratamento de superfície. 5. Produção intelectual. I.  
Franceschini Filho, Dante Ferreira, orientador. II.  
Universidade Federal Fluminense. Instituto de Física. III.  
Título.

CDD - XXX

**Ramon Pinna Brito**

***Modificação de Materiais à Base de Carbono por Tratamento com Plasma de Hélio***

Dissertação submetida ao curso de pós-graduação em Física da Universidade Federal Fluminense, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Física.

Aprovado em: 11/12/2022.

**BANCA AVALIADORA**

**Membros titulares**

Documento assinado digitalmente  
**gov.br**  
DANTE FERREIRA FRANCESCHINI FILHO  
Data: 13/12/2023 05:48:11-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

---

Prof. Dr. Dante Ferreira Franceschini Filho  
(Orientador)  
[IF/UFF]



---

Prof. Dr. Fernando Lázaro Freire Júnior  
[PUC-Rio]



---

Prof. Dr. Yutao Xing  
[IF/UFF]

# Agradecimentos

Aos meus pais por me apoiarem na minha vida e por me incentivarem sempre a estudar, aprender e ser o melhor que eu poderia ser. Aos meus familiares, por estarem presente comigo ao longo desses anos, me incentivando e apoiando nos meus estudos.

Ao meu orientador, Dante, pela oportunidade e pela paciência ao longo desse trabalho, depois de muitas horas de discussões sobre esse trabalho e sobre novas ideias. Também agradeço pelo grande esforço e atenção na reta final dessa dissertação, que foi bastante corrida, e pela ajuda na organização da apresentação.

Ao Prof. Yutao Xing, que me acolheu no laboratório desde minha entrada, sempre me deu oportunidades para aprender e me especializar mais, e me incentivou desde o início à aproveitar as oportunidades que recebo.

À minha melhor amiga, Monique, que esteve comigo durante todos os momentos bom e ruins desde o início da graduação até hoje, ouvindo minhas fofocas, reclamações e sempre era àquela que me incentivava e me dava um empurrãozinho pra me manter em dia com meus estudos e compromissos, se tornando alguém muito importante na minha vida.

Aos meus amigos, Aristóteles, Altilano, Augusto, Pedro e Miguel, pela companhia e pelos momentos bom momentos de descontração dentro e fora da faculdade. Aos meus amigos do Ensino Médio, Luciano, José Lucas, Arthur, Lara, Fabrício, pelos muitos anos de amizade e pelo apoio constante, e mesmo às vezes distantes, se mantém como pessoas importantes na minha vida.

Aos amigos e colegas que fiz no Grupo de Nanomateriais, que me acolheram nesse ambiente desde o início e sempre me apoiaram no meu projeto, sobretudo o Cauê e a Ângela, que além de se tornarem ótimos amigos meus, me ajudaram muitas vezes e me ensinaram muitas coisas ao longo do desenvolvimento dessa pesquisa. Seja com discussões de ideias, ajuda na análise e obtenção dos resultados, e sempre me incentivando para participar do cotidiano do laboratório e para buscar novas oportunidades na vida, como minha futura bolsa de doutorado.

*There is nothing like looking, if you want to find something. You certainly usually find something, if you look, but it is not always quite the something you were after.*

*(The Hobbit, J.R.R Tolkien)*

# Resumo

Efeitos de bombardeamento superfície em materiais de carbono já foram explorados em grande extensão na literatura, porém, modificações provocadas por bombardeamento de baixa energia ainda não foram abordadas de forma completa até o momento. Este trabalho tem como objetivo avaliar o potencial do tratamento por plasma de hélio de baixa energia na modificação superficial de materiais à base de carbono. Utilizando amostras poliméricas e estruturas de carbono tipo-polímero (Polymer-like carbon), o estudo avaliou a mudança estrutural em uma variedade de amostras. Os resultados mostraram uma clara mudança na estrutura da superfície, evidenciada por imagens de microscopia eletrônica de varredura de alta resolução e espectros Raman, os quais indicaram uma mudança por meio de modificações do fundo fotoluminescente dos espectros. Para amostras de carbono tipo polímero, observou-se uma redução significativa do background fotoluminescente, com o aparecimento de picos correspondentes às bandas D e G em  $1350\text{ cm}^{-1}$  e  $1530\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente, sem a perda das características de carbono tipo polímero. Aplicando o tratamento a uma amostra de filme de PMMA, observou-se o aparecimento do fundo fotoluminescente, sobrepondo os picos característicos do PMMA observados previamente ao tratamento. Foi constatado uma redução significativa de volume da amostra em todos os testes, duvido ao processo de sputtering provocado pelos íons de He. Foi atribuído às modificações estruturais observadas a mudanças no gap óptico da superfície tratada provocadas pela formação de ligações de carbono  $sp^2$  e  $sp^3$  na matriz amorfa e hidrogenada das amostras induzidas pelos efeitos fora do equilíbrio durante o bombardeamento dos íons de He durante o tratamento.

**Palavras-chave:** Filmes finos, He, PECVD, Tratamento por plasma, Carbono, Modificação estrutural, Espectroscopia Raman, Microscopia Eletrônica de Varredura.

# Abstract

Surface bombardment effects on carbon materials have been extensively explored in the literature; however, modifications induced by low-energy bombardment have not been fully addressed so far. This study aims to evaluate the potential of low-energy helium plasma treatment in the surface modification of carbon-based materials. Using polymeric samples and polymer-type carbon structures, the study assessed structural changes in a variety of samples. The results showed a clear alteration in the surface structure, as evidenced by high-resolution scanning electron microscopy images and Raman spectra, which indicated a change through modifications in the photoluminescent background of the spectra. For polymer-like carbon samples, a significant reduction in the photoluminescent background was observed, with the appearance of peaks corresponding to the D and G bands at  $1350\text{ cm}^{-1}$  and  $1530\text{ cm}^{-1}$ , respectively, without the loss of polymer-like carbon features. Applying the treatment to a PMMA film sample, the appearance of the photoluminescent background was observed, overlaying the characteristic PMMA peaks observed before treatment. A significant reduction in sample mass and volume was noted in all tests, leaving small structures with modified morphology. The observed structural modifications were attributed to changes in the optical gap of the treated surface caused by the formation of  $sp^2$  and  $sp^3$  carbon bonds in the amorphous and hydrogenated matrix of the samples, which were induced by out-of-equilibrium effects during He ion bombardment treatment.

**Keywords:** Thin films, He, PECVD, Plasma treatment, Carbon, Structural modification, Raman spectroscopy, Scanning electron microscopy.

# Lista de ilustrações

Figura 1 – Hibridização dos orbitais $sp^1$ , $sp^2$ , $sp^3$ . . . . .	15
Figura 2 – Diagrama ternário de fases para filmes de carbono amorfó hidrogenado (a-C:H). . . . .	16
Figura 3 – Simulação por dinâmica molecular da estrutura atómica de um filme DLC hidrogenado . . . . .	18
Figura 4 – Esquema do sistema de deposição PECVD . . . . .	21
Figura 5 – Esquema da configuração de diferença de potencial num sistema de rf-PECVD . . . . .	22
Figura 6 – Diagrama do modelo de sub-plantação, destacando os processos responsáveis pelo crescimento dos filmes a-C:H . . . . .	24
Figura 7 – Diagrama de energia de Jablonski mostrando as transições envolvidas durante a absorção infravermelha, espalhamento Rayleigh, Raman Stokes, anti-Stokes e Resonance Raman. . . . .	25
Figura 8 – Espectroscopia Raman realizada em diversas amostras de compostos com carbono . . . . .	26
Figura 9 – Autovetores dos modos de vibração Raman D e G em sítios $sp^2$ . .	27
Figura 10 – Esquema do sistema de deposição PECVD para produção de filmes PLC . . . . .	30
Figura 11 – Imagem do sistema de deposição PECVD para produção de filmes PLC . . . . .	30
Figura 12 – Diagrama do eletrodo e região aterrada adjacente . . . . .	32
Figura 13 – Esquema da estrutura interna da câmara coletora . . . . .	33
Figura 14 – Imagem da montagem do catodo oco . . . . .	34
Figura 15 – Espectrômetro Raman do Laboratório de Caracterização de Materiais da UFF . . . . .	36
Figura 16 – MEV-FEG do Laboratório de Microscopia Eletrônica de Alta Resolução da UFF . . . . .	37
Figura 17 – FIB-MEV do Laboratório de Microscopia Eletrônica de Alta Resolução da UFF . . . . .	38
Figura 18 – Imagem óptica de uma região selecionada da amostra de nanopartículas de carbono amorfó hidrogenadas não tratadas. . . . .	39
Figura 19 – Espectro Raman de nanopartículas de carbono amorfó hidrogenadas não tratadas. . . . .	40
Figura 20 – Imagem de microscopia óptica da região marcada pós tratamento. .	41
Figura 21 – Imagem óptica da região escura modificada. . . . .	42

Figura 22 – Espectro Raman de nanopartículas de carbono amorfo hidrogenadas tratadas. . . . .	42
Figura 23 – Espectro Raman de nanopartículas de carbono amorfo hidrogenadas tratadas. . . . .	43
Figura 24 – Imagem de MEV da amostra de nanopartículas pré tratamento . . . . .	45
Figura 25 – Imagem de MEV da região marcada não tratada. . . . .	45
Figura 26 – Imagem de MEV da região marcada pós tratamento. . . . .	45
Figura 27 – Imagem de MEV das estruturas formadas pelo tratamento por plasma de He . . . . .	46
Figura 28 – Imagem de microscopia óptica da região analisada por Raman. . . . .	47
Figura 29 – Espectroscopia Raman da região analisada. . . . .	47
Figura 30 – Imagens de MEV da amostra tipo polimérico da borda antes do tratamento . . . . .	48
Figura 31 – Imagens de MEV da amostra tipo polimérico da borda antes do tratamento (maior aumento) . . . . .	49
Figura 32 – Imagem de MEV da seção transversal da amostra depositada. . . . .	49
Figura 33 – Espectro Raman da amostra tratada da borda aterrada . . . . .	50
Figura 34 – Espectros Raman normalizados e com background subtraído de 4 pontos . . . . .	51
Figura 35 – Imagens de MEV da amostra tipo polímero da borda após o tratamento . . . . .	52
Figura 36 – Imagens de MEV da amostra tipo polimérico da borda tratada (maior aumento) . . . . .	52
Figura 37 – Imagens de MEV da amostra tipo polímero da borda do filme res- tante pós tratamento . . . . .	53
Figura 38 – Microscopia óptica da área analisada . . . . .	54
Figura 39 – Espectros Raman do filme tipo polímero produzido . . . . .	54
Figura 40 – Imagem de MEV do filme produzido . . . . .	55
Figura 41 – Imagem de microscopia óptica da área tratada analisada . . . . .	55
Figura 42 – Espectro Raman da área tratada analisada . . . . .	55
Figura 43 – Imagem de MEV do filme depositado . . . . .	56
Figura 44 – Imagem de microscopia óptica da região analisada por Raman . . . . .	57
Figura 45 – Espectro Raman do Filme de PMMA antes do tratamento . . . . .	58
Figura 46 – Imagem de MEV do filme de PMMA pingado . . . . .	59
Figura 47 – Imagem de MEV do filme de PMMA pingado com maior aumento .	59
Figura 48 – Espectro Raman da amostra de filme de PMMA pingado após o tratamento . . . . .	60
Figura 49 – Imagem de MEV do filme de PMMA pingado após o tratamento .	61



# Lista de tabelas

Tabela 1 – Tabela de diversas propriedades de materiais de carbono amorfo . . . . .	19
Tabela 2 – Parâmetros do tratamento utilizado em cada tipo de amostra . . . . .	35
Tabela 3 – Parâmetros da Banda D e G a partir da deconvolução . . . . .	44
Tabela 4 – Parâmetros da banda G a partir da deconvolução . . . . .	51
Tabela 5 – Indexação de picos do espectro Raman do filme de PMMA não tratado . . . . .	58

# Sumário

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>14</b>
<b>1.1</b>	<b>Carbono</b>	<b>15</b>
1.1.1	Carbono Amorfo Hidrogenado	16
1.1.2	Diamond-like carbon	17
<b>1.2</b>	<b>Mecanismos de deposição para filmes DLC</b>	<b>20</b>
1.2.1	Crescimento do Filme de DLC	22
<b>1.3</b>	<b>Espectroscopia Raman</b>	<b>24</b>
1.3.1	Raman de carbono	25
<b>1.4</b>	<b>Efeitos de bombardeamento de íons</b>	<b>27</b>
<b>2</b>	<b>METODOLOGIA DA PESQUISA</b>	<b>29</b>
<b>2.1</b>	<b>Preparação das amostras</b>	<b>29</b>
2.1.1	Sistema de deposição do filme PLCH	30
2.1.2	Deposição das nanopartículas	33
2.1.3	Preparação do filme de PMMA	34
2.1.4	Sistema do tratamento de plasma	34
2.1.5	Espectroscopia de Raman	35
2.1.6	Microscopia eletrônica de varredura	36
<b>3</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	<b>39</b>
<b>3.1</b>	<b>Nanopartículas de PLCH</b>	<b>39</b>
<b>3.2</b>	<b>Filme tipo polímero com nanopartículas</b>	<b>47</b>
<b>3.3</b>	<b>Filme polimérico</b>	<b>53</b>
<b>3.4</b>	<b>Filme de PMMA</b>	<b>57</b>
<b>4</b>	<b>CONCLUSÃO</b>	<b>62</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>63</b>

# 1 Introdução

Materiais à base de carbono amorfos (a-C) têm sido amplamente estudados por muitas décadas, devido a uma ampla gama de propriedades químicas, ópticas, elétricas e mecânicas alcançáveis pela modificação de parâmetros do método de deposição utilizado. Exemplos disso incluem filmes quimicamente inertes, transparentes, filmes semicondutores ou isolantes, resistentes à corrosão, ao desgaste mecânico, filmes com baixo coeficiente de atrito. Tais características, aliadas a um processo de manufatura relativamente simples e escalável, permitem que produtos à base desse material também sejam ideais para aplicações industriais.

Nesta categoria de materiais, relativamente às suas propriedades, o principal parâmetro responsável pela sua diferenciação entre si, e a presença de determinada propriedade é sua configuração estrutural. Além disso, além da utilização de diversos métodos de deposição para obtenção de filmes com composições diferentes, técnicas de tratamento de superfícies como o bombardeamento de íons, de elétrons, tratamentos térmicos também são usadas com o objetivo de se obter materiais como filmes finos, nanopartículas e outros nanocompósitos com composições e estruturas diferentes, logo, propriedades diferentes do material originalmente sintetizado.

Dito isso, as mudanças estruturais obtidas em filmes de carbono amorfos e outros materiais à base de carbono foram exploradas por meio de bombardeamento de íons [1], principalmente em relação a tratamentos para incorporação de outros elementos para dopagem [2]. Ademais, também foram investigados, com menor cobertura, as mudanças provocadas por bombardeamento de íons inertes, como argônio (Ar) e hélio (He), em determinados polímeros e filmes de carbono, porém, os estudos feitos utilizaram-se de íons de alta energia para o tratamento, com energia da ordem de grandeza por volta de KeV - MeV por íon.

Dessa forma, nesse trabalho serão analisadas as mudanças estruturais provocadas por um tratamento com plasma de hélio à baixa energia em diversos tipos de materiais amorfos à base de carbono. Os materiais escolhidos foram filmes finos e nanopartículas de carbono amorfos hidrogenado com diversas composições, produzidos por plasma com precursores de hidrocarbonetos, filmes finos de PMMA (Polimetilmetacrilato), além de outros polímeros amorfos comerciais.

A principal motivação deste trabalho foi as mudanças estruturais e morfológicas observadas na estrutura de PMMA após tratamento por plasmas de He [3]. A alteração estrutural observada por espectroscopia de Raman, o surgimento de fotoluminescência, em substituição aos picos correspondentes a vibrações dos grupos funcionais do polí-

mero, é compatível com efeitos similares observados no estudo de filmes de carbono amorfo hidrogenado tipo diamante (DLC).

## 1.1 Carbono

O carbono é capaz de formar diferentes estruturas cristalinas e com diversos graus de desordem por exibir três configurações de hibridização diferentes;  $sp^1$ ,  $sp^2$  e  $sp^3$  [4]. A figura 1 explicita cada uma das hibridizações. Dessa forma, temos que, na a configuração  $sp^3$ , cada um dos 4 elétrons de valência do carbono se ordenam em orbitais  $sp^3$  de forma tetragonal, formando ligações  $\sigma$  fortes com átomos adjacentes. Em carbono com hibridização  $sp^2$ , três dos quatro elétrons de valência se ordenam em orbitais de simetria trigonal, formando ligações  $\sigma$  no mesmo plano, já o quarto e ultimo elétron se encontra em um orbital  $p\pi$ , que fica perpendicular ao plano de ligações  $\sigma$ . O orbital  $p\pi$  forma uma ligação  $\pi$  fraca com um átomo adjacente. A hibridização  $sp$ , ou  $sp^1$ , possui dois elétrons realizando ligações  $\sigma$  por meio de orbitais linearmente ordenados. Já os elétrons restantes formam ligações  $\pi$  ao se localizarem em orbitais  $p\pi$  em um plano perpendicular às ligações  $\sigma$ .

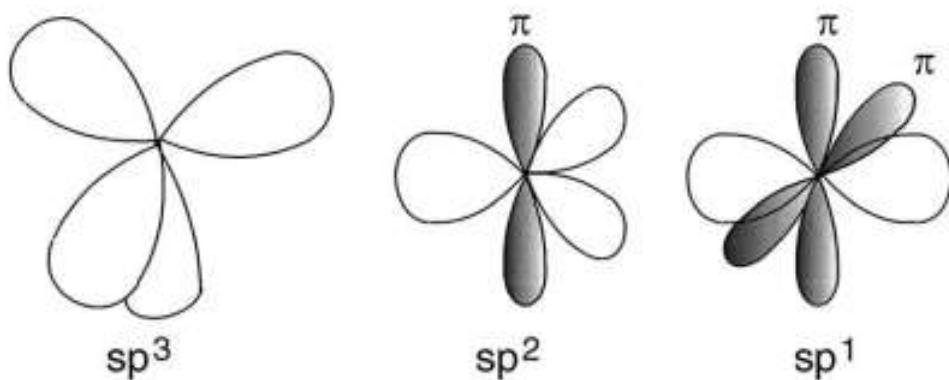


Figura 1 – Hibridização dos orbitais  $sp^1$ ,  $sp^2$ ,  $sp^3$

Fonte: [4]

O diamante, é composto exclusivamente de carbonos com hibridização  $sp^3$ , sendo assim, um material com alta dureza devido às ligações  $\sigma$  ao longo de toda a estrutura, e à total interligação entre os átomos. Já no grafite, os átomos ligam-se entre si por meio de ligações sigma, na forma de anéis hexagonais, sendo os elétrons  $\pi$  compartilhados por todos os átomos do anel. O alto grau de interligação, confere ao grafite uma grande resistência mecânica intra-plano. Como os planos não se ligam quimicamente entre si, apenas por forças de Van der Waals, o grafite é um sólido de baixa dureza mecânica. Devido ao fato do grafite ser a fase cristalina do carbono mais estável em condições

ambientes, grande parte das estruturas desordenadas de carbono apresentam estruturas grafíticas a curto alcance.

### 1.1.1 Carbono Amorfo Hidrogenado

O carbono amorfo hidrogenado (a-C:H) é um material metaestável composto por estruturas de carbono e hidrogênio em uma configuração não cristalina. Suas propriedades são amplamente influenciadas pela microestrutura, a qual está fortemente correlacionada com a proporção de hibridização  $sp^2$  e  $sp^3$  dos átomos de carbono, assim como com a quantidade de hidrogênio presente. Nesse sentido, é comum categorizar esses diferentes materiais de carbono de acordo com esses parâmetros e representá-los em um diagrama ternário, conforme exemplificado na figura 2.

É interessante notar os casos extremos do diamante e do grafite, em que as estruturas apresentam hibridizações distintas. O diamante consiste em um arranjo com ligações  $sp^3$  em sua totalidade, enquanto o grafite é composto por ligações  $sp^2$ . Essas configurações estruturais conferem propriedades específicas a cada material. Observa-se que materiais com alta concentração de ligações  $sp^3$  entre átomos de carbono, como o diamante, apresentam uma maior dureza em relação a materiais com maior presença de hidrogênio. Estes últimos possuem uma alta concentração de ligações  $sp^3$ , entretanto, estas estão presentes nas ligações C-H.

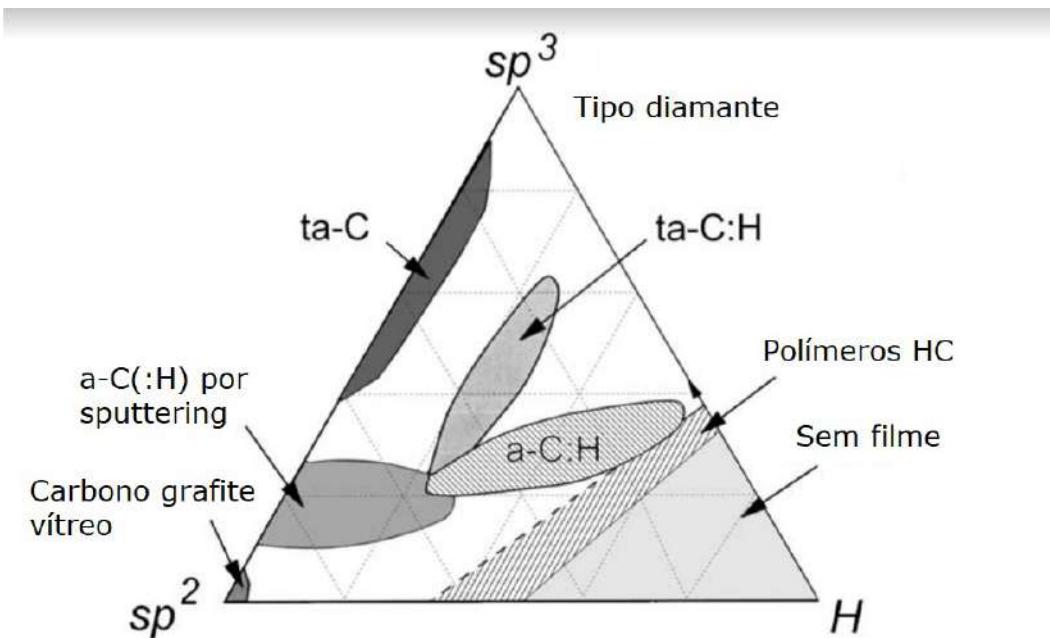


Figura 2 – Diagrama ternário de fases para filmes de carbono amorfo hidrogenado (a-C:H).

Fonte: [4]

Conforme apontado por Robertson [4], em configurações  $sp^3$ , os 4 elétrons de valência do átomo de carbono são individualmente alocados para formar ligações de estrutura tetraédrica com orbitais  $sp^3$ , constituindo um material conhecido como ta-C:H (carbono amorfó hidrogenado tetraédrico), formando uma ligação forte  $\sigma$  com átomos vizinhos. Como resultado, o número de coordenação médio da estrutura mantém-se próximo de 3, ocasionando um estreitamento do comprimento das ligações químicas e do ângulo entre elas. Essa configuração produz uma rede estrutural tensionada, o que explica a alta tensão interna presente em filmes ta-C:H [5]. Por outro lado, materiais com alta concentração de hidrogênio normalmente possuem um número de coordenação médio menor que 2.45, denotando uma menor taxa de tensão interna e uma dureza baixa. Isso permite que esses materiais sejam caracterizados como mecanicamente macios, uma característica típica de polímeros sintetizados a partir de hidrocarbonetos [6].

### 1.1.2 Diamond-like carbon

O Carbono Tipo Diamante (Diamond-like carbon, ou DLC), é um material amorfó metaestável, e é obtido por condições fora do equilíbrio termodinâmico, decorrentes do bombardeamento, durante a síntese, por íons contendo carbono, com energias da ordem de grandeza de 100 eV. O DLC pode possuir uma fração significativa de carbono  $sp^3$  em sua estrutura [4], com um grau elevado de interconexão, o que confere propriedades mecânicas, eletrônicas e interações químicas similares ao diamante. De forma geral, o DLC é constituído por diferentes proporções de átomos de carbono com hibridização  $sp^2$  e  $sp^3$ , tendo quantidades não significativas de carbono  $sp$ . Os filmes DLC podem ser de carbono puro, ou conter quantidades significativas de hidrogênio.

A figura 2 exibe um diagrama de fases ternário, montado a partir da concentração de hidrogênio e da fração de C  $sp^3$  (considerando a mistura  $sp^2-sp^3$ ). No vértice superior do triângulo teríamos o diamante, no vértice da esquerda teríamos o grafite. Variando a posição lateral e vertical no triângulo estão demarcadas as regiões em que são obtidos os diferentes tipos de DLC, que são o carbono amorfó hidrogenado (a-C:H), os denominados carbono altamente tetraédricos hidrogenados ou não (ta-C:H e ta-C), os carbonos obtidos por sputtering, hidrogenados ou não, e os polímeros de hidrocarboneto.

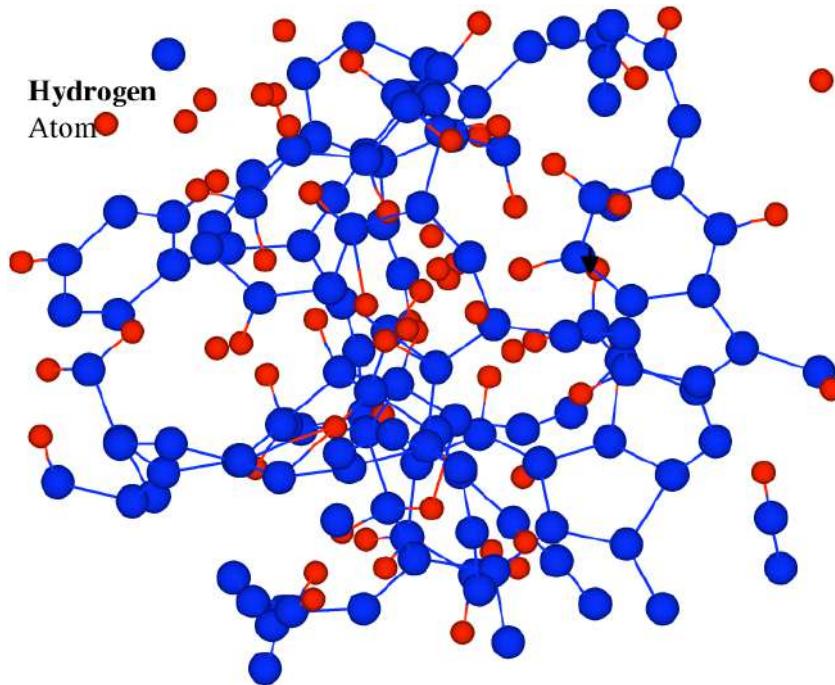


Figura 3 – Simulação por dinâmica molecular da estrutura atômica de um filme DLC hidrogenado

Fonte: [7]

Uma das maneiras de descrever os filmes DLC é o modelo de rede covalente aleatória [8]. Para a rede covalente aleatória, Angus distingue as seguintes contribuições:  $x_1$  corresponde à fração atômica de hidrogênio na estrutura,  $x_3$  à fração de carbono  $sp^2$  na estrutura e  $x_4$  à fração de carbono  $sp^3$  e a fração de ligações C=C, essa contribuição das ligações duplas é realizada dessa forma considerando que o par C=C possui 4 ligações possíveis com o resto da estrutura (número de coordenação m=4). Com isso, Angus conclui que a razão de ligações  $sp^3$  e  $sp^2$  é dada por:

$$\frac{x_4}{x_3} = \frac{6x_1 - 1}{8 - 13x_1} \quad (1.1)$$

Esse resultado possui uma boa concordância para filmes DLC com fração de hidrogênio acima de 40%, o que indica que a adição de hidrogênio à estrutura aproxima a configuração estrutural do filme à estrutura prevista pela rede covalente aleatória. Para o acordo em frações menores de hidrogênio, a contabilização de ligações  $sp^1$ , ligações livres e ordenamento a médio alcance, como clusters de carbono  $sp^2$ , também seriam necessários.

Além disso, deve-se enfatizar as diferentes propriedades mecânicas presentes nas diversas composições de filmes a-C:H, com isso, utilizando os dados da Tabela 1, podemos obter certas correlações dos valores de dureza de diversos compostos de carbono

amorfos e a proporção de ligações  $sp^3$  em sua estrutura. Primeiramente, usaremos o diamante como uma comparação extrema, já que possui 100% de ligações  $sp^3$  e a maior dureza (100 GPa). Isso posto, é possível aferir que compostos com maior fração de carbono  $sp^3$  e estrutura tetraédrica também possuíam maior dureza, assim como aponta Hsu [9]. Também é factível a relação direta entre a densidade do composto e sua dureza, fenômeno que ocorre para todos os compostos tetraédricos e hidrogenados da tabela. Ademais, vale notar que ao ser comparado com a dureza do diamante, os compostos taC; ta-C:H; a-C:H duro possuem dureza relativa ao diamante maior ou igual a 10%, logo, se mantém como boas opções para o desenvolvimento de recobrimentos para proteção mecânica, sendo necessário avaliar a adesão e densidade do filme necessário para cada aplicação.

Tabela 1 – Tabela de diversas propriedades de materiais de carbono amorfos

$sp^3$ (%)	$sp^3$ (%)	H (% at.)	Densidade(g / cm <sup>3</sup> )	Gap (eV)	Dureza(GPa)
Diamante	100	0	3.515	5.5	100
Grafite	0	0	2.267	0	
ta-C	80-88	0	3.1	2.5	80
a-C:H duro	40	30-40	1.6-2.2	1.1-1.7	10-20
a-C:H macio	60	40-50	1.2-1.6	1.7-4	<10
ta-C:H	70	30	2.4	2-2.5	50
Polietileno	100	67	0.92	6	0.01

Dessa forma, a estrutura de filmes DLC hidrogenado podem ser descritos resumidamente como aglomerados aromáticos de carbono  $sp^2$  dispersos aleatoriamente em uma matriz  $sp^3$  com ligação C-C e C-H.

Uma outra categoria de filmes a-C:H são os filmes amorfos tipo poliméricos (polymer-like carbon ou PLCH), estes são obtidos quando a estrutura de carbono amorfo possui

uma concentração de hidrogênio acima de 40%. Os hidrogênio interligados são terminações de ligações simples, logo, reduzem o número de coordenação média, reduzindo também o número de ligação C-C, tornando o material mais macio. Esses filmes possuem um band gap mais largo que outros filmes a-C:H, além de também exibirem fotoluminescência em condições ambientes [10].

Dessa forma, a estrutura de filmes DLC pode ser descrita resumidamente como aglomerados aromáticos de carbono  $sp^2$  dispersos aleatoriamente em uma matriz  $sp^3$  com ligação C-C e C-H. Outra categoria de filmes a-C:H são os filmes amorfos tipo poliméricos (polymer-like carbon), estes são obtidos quando a estrutura de carbono amorfó possui uma concentração de hidrogênio acima de 40%. Os hidrogênio interligados são terminações de ligações simples, logo, reduzem o número de coordenação médio, reduzindo também o número de ligação C-C, tornando o material mais macio. Esses filmes possuem um band gap mais largo que outros filmes a-C:H, além de também exibirem fotoluminescência em condições ambientes [10].

## 1.2 Mecanismos de deposição para filmes DLC

Sabemos que a síntese de uma rede  $sp^3$  como a de diamante requer condições ambientais de alta temperatura e pressão, logo, para a deposição de filmes finos de carbono amorfó com alta fração de carbono  $sp^3$  é necessário criar um ambiente com condições similares. Usualmente, isso pode ser alcançado por meio de um bombardeamento de íons energizados [6]. A colisão desses íons transfere energia para uma pequena região da camada previamente depositada, que no instante do impacto gera condições de alta temperatura e pressão similares à síntese do diamante.

Diversos métodos de deposição são utilizados para a deposição de DLC. O método de Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD) é uma técnica amplamente utilizada na deposição de filmes finos de carbono amorfó com hidrogênio (a-C:H duro). Neste processo, a estrutura do sistema de deposição é fundamental para criar as condições ideais para a formação do filme.

O sistema de deposição (representado na figura 4) é composto por vários componentes essenciais. Primeiramente, há uma câmara de vácuo, que é mantida eletricamente aterrada e conectada a uma bomba de vácuo. Além disso, o sistema inclui um eletrodo que está conectado a uma fonte de radiofrequência (RF) por meio de um casador de impedância com um acoplamento capacitivo, bem como entradas na câmara de vácuo para a admissão dos gases precursores, que no caso da preparação de filmes a-C:H utilizamos principalmente acetileno e metano, controladas por um dispositivo de controle de vazão.

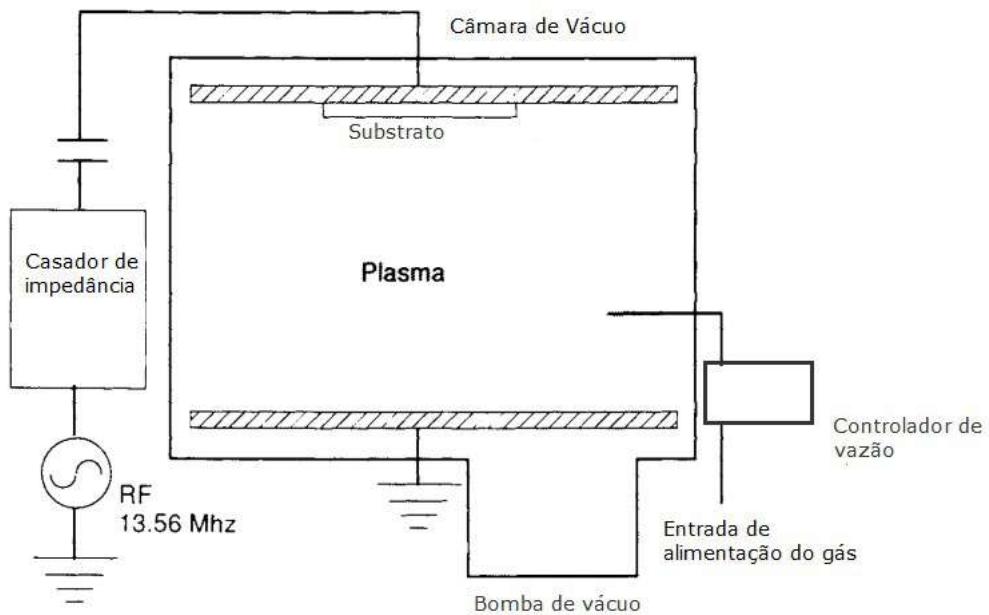


Figura 4 – Esquema do sistema de deposição PECVD

Fonte: [6]

O processo de deposição começa com o fechamento da câmara e a ativação do sistema de vácuo, o vácuo é realizado até atingir um mínimo de pressão de base para o respectivo sistema, um valor razoável para este parâmetro no nosso sistema se inicia por volta de  $2 \cdot 10^{-5}$  Torr. Em seguida, o gás de hidrocarboneto é introduzido no interior da câmara de forma controlada, até que a pressão seja estabilizada por volta de  $2 - 3 \cdot 10^{-5}$  Torr.

A etapa crítica do processo envolve a criação de uma descarga elétrica de plasma entre o eletrodo alimentado por RF e câmara aterrada. As colisões no interior da descarga induzem a ionização parcial do gás, gerando íons positivos, elétrons e compostos neutros (moléculas do gás original e radicais neutros). Como resultado do processos da ionização, elétrons de maior energia do íon decaem para preencher os níveis desocupados, emitindo fótons [11]. Com base neste fenômeno, pode-se utilizar técnicas de espectroscopia de emissão ótica para detectar e quantificar as espécies contidas no plasma [12].

Com relação a este processo, deve-se observar que, devido à sua maior mobilidade em relação aos íons, os elétrons cobrem rapidamente as superfícies expostas ao plasma, carregando-as negativamente. No caso do eletrodo alimentado por RF, por conta do acoplamento ser capacitivo, estes elétrons não são drenados para a fonte. O potencial negativo gerado atrai os íons do plasma. No equilíbrio, as densidades de corrente de íons e de elétrons atingindo o catodo, igualam-se. O carregamento majoritariamente

negativo do eletrodo de RF permanece. Mas na região da atmosfera próxima ao eletrodo de RF, como as densidades de corrente das duas espécies são iguais, há a predominância de íons, decorrência da maior velocidade dos elétrons. Nesta região não há emissão de luz, por isso esta é denominada espaço escuro do catodo. Estes fenômenos resultam numa grande assimetria do potencial ao longo da descarga. Como mostra a figura 5, o eletrodo de RF tem potencial negativo, que aumenta continuamente até chegar à região de plasma, que tem potencial positivo, que decai até a região aterrada, com potencial zero. Esta tensão negativa exibida pelo catodo é denominada de potencial de auto-polarização (self-bias), constituindo-se em fator chave na deposição de filmes DLC, e no tratamento de superfícies por plasma de He.

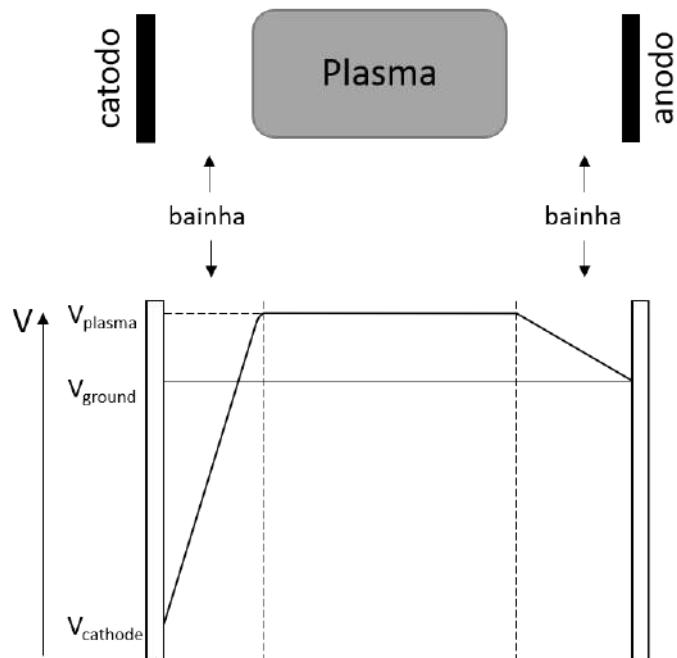


Figura 5 – Esquema da configuração de diferença de potencial num sistema de rf-PECVD

Esse potencial negativo é conhecido como self-bias ou  $V_b$  e desempenha um papel fundamental no controle da energia dos íons carregados que são acelerados em direção ao eletrodo de RF. Esses íons carregados desempenham um papel essencial no crescimento de filmes finos, como os de carbono amorfó hidrogenados, tornando o PECVD uma técnica crucial na fabricação de filmes finos de alta qualidade com diversas aplicações industriais.

### 1.2.1 Crescimento do Filme de DLC

Como é apontado por Jacob [13], existem 4 principais precursores responsáveis pelo crescimento de filmes DLC: compostos iônicos com carbono, hidrogênio atômico, íons de hidrogênio e moléculas neutras com carbono.

1. Compostos iônicos com carbono são grandes contribuintes para a taxa de crescimento do filme devido a sua capacidade de se ligar à outras moléculas depositadas. Essas moléculas possuem uma alta capacidade de interação com átomos próximos da superfície em razão às ligações livres que dispõe, e dessa forma, apresentam uma baixa capacidade de penetração nas camadas já depositadas, contribuindo principalmente para o deslocamento de átomos de hidrogênio da estrutura e para a criação de novas ligações livres na superfície do filme. Além disso, devido à grande massa dessas moléculas, a transferência de energia é grande o suficiente para induzir a interligação entre outros átomos de carbono da superfície.
2. A interação de hidrogênio atômico com o filme resulta principalmente na saturação de ligações livres presentes na superfície. Esses átomos são leves e possuem uma pequena seção transversal, dessa forma, não são relevantes para a criação de novas ligações livres. A partir dessas informações, podemos concluir que o hidrogênio atômico é um detimento para o crescimento do filme, reduzindo a sua taxa de deposição.
3. Íons de hidrogênio possuem papel similar aos compostos iônicos com carbono, deslocando átomos ligados dentro da estrutura, além de criar ligações livres e saturar ligações livres pré-existentes. Como esses íons são leves, eles chegam a superfície com maior aceleração, e assim, são capaz de penetrar mais fundo na estrutura. Sendo assim, são os precursores que ditam a espessura final do filme.
4. Radicais neutros com carbono reagem com as ligações livres na superfície do filme. São os principais responsáveis pela aumento taxa de deposição, logo, pelo crescimento do filme. Porém, sua interação com o filme depende especificamente do radical em questão. Dessa forma, é necessário um tratamento mais cuidadoso sobre as possíveis reações química para cada reagente e isso não será coberto nesse trabalho.

Também é importante mencionar que todos esses mecanismos que influenciam o crescimento ocorrem simultaneamente, logo, trata-se um processo bastante complexo. Essa análise baseia-se em um modelo de sub-implantação, e a figura 6 mostra as possíveis interações dos quatro precursores com o filme depositado.

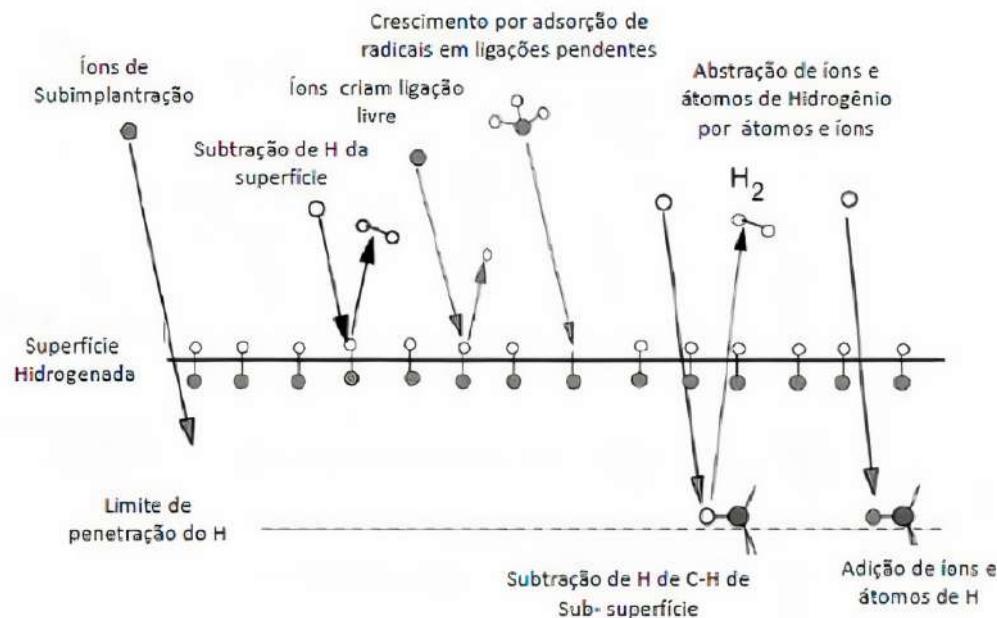


Figura 6 – Diagrama do modelo de sub-plantação, destacando os processos responsáveis pelo crescimento dos filmes a-C:H

Fonte: [4]

### 1.3 Espectroscopia Raman

A Espectroscopia Raman é uma poderosa ferramenta analítica que nos fornece informação sobre os modos de vibração de moléculas. Essa técnica é baseada no efeito raman, o qual foi descoberto primeiramente pelo físico indiano C.V Raman, em 1928 [14]. O efeito Raman ocorre quando um fóton incidente interage com a estrutura do material e provoca a excitação ou decaimento de níveis vibracionais, como consequência, o fóton espalhado pode ter sua energia ser aumentada ou diminuída [15]. Essa variação de energia é representada na forma de deslocamento Raman e é a responsável por fornecer informação com relação aos modos de vibração.

Existem dois tipos de espalhamento Raman: espalhamento Stokes e anti-Stokes. O espalhamento Stokes ocorre quando o fóton espalhado tem menos energia do que o fóton incidente, enquanto o espalhamento anti-Stokes ocorre quando o fóton disperso tem mais energia do que o fóton incidente. O espalhamento Stokes é um fenômeno que ocorre com frequência bem maior que o espalhamento anti-Stokes, pois o espalhamento de um fóton com energia maior que a incidente requer que a molécula incidida esteja excitada termicamente antes da interação, e em condições ambientais, a probabilidade de interação com uma molécula em estado excitado de energia é menor que a mesma em

estado fundamento. Essas transições energéticas podem ser vistas com maior clareza a partir da figura 7, nela é possível observar os diferentes níveis de excitação e decaimento, podendo comparar entre diferentes fenômenos de espalhamento.

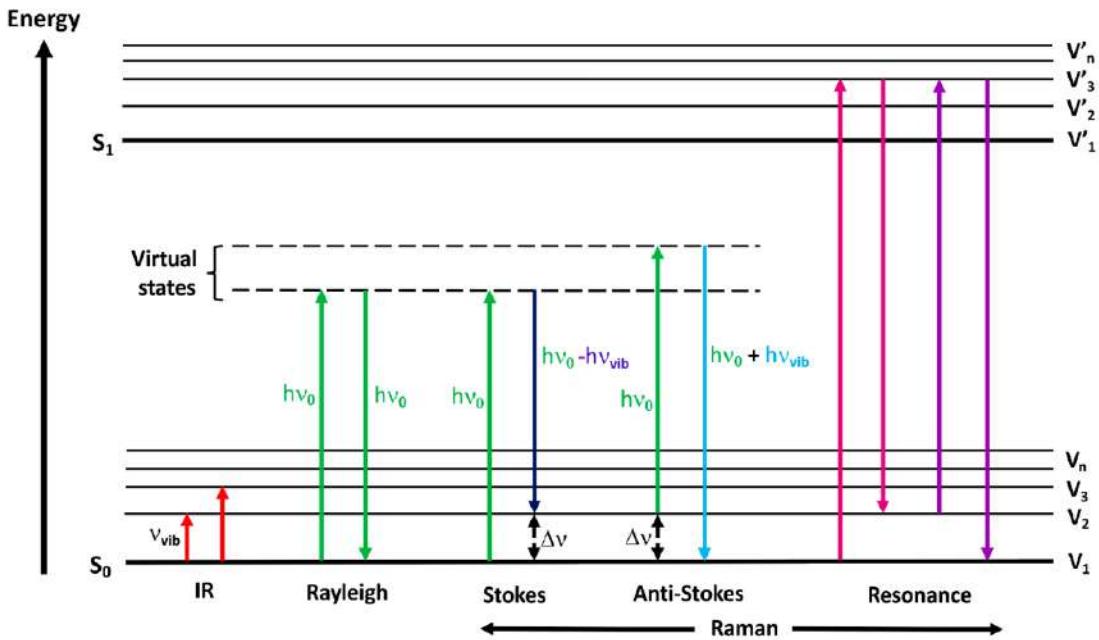


Figura 7 – Diagrama de energia de Jablonski mostrando as transições envolvidas durante a absorção infravermelha, espalhamento Rayleigh, Raman Stokes, anti-Stokes e Resonance Raman.

Fonte: [16]

A intensidade do espalhamento Raman é proporcional ao quadrado da polarizabilidade da estrutura [17], que depende da relação entre a polarização da radiação incidente, a amplitude de descolamento atômico na estrutura e a polarização da radiação espalhada. Essa polarização da radiação espalhada pode ocorrer pela excitação do estado eletrônico fundamental da estrutura para um nível de energia virtual, ou para níveis de energia excitados reais  $E'$ , como é mostrado na figura 7, que no caso de níveis de energia reais é chamado de Raman ressonante [4].

### 1.3.1 Raman de carbono

A Espectroscopia de Raman é uma excelente ferramenta de caracterização de materiais de carbono amorfos [5]. O espectro de diversos materiais de carbono são comparados na figura 8. O espectro obtido para esses materiais possuem similaridade dentro da região entre  $800$  e  $2000\text{ cm}^{-1}$  como os 2 picos ( $1360$  e  $1560\text{ cm}^{-1}$ ) que caracterizam as bandas D e G, respectivamente. A banda G está presente no espectro devido ao modo de vibração existente entre pares de carbonos  $sp^2$  de cadeias lineares e anéis aromáticos,

já a banda D denota os modos de vibração simétricos dos carbonos  $sp^2$ , exclusivamente aqueles que formam a estrutura dos anéis aromáticos. A razão entre as intensidades dos picos D e G também é um parâmetro que carrega informação sobre a composição do material, essa razão diz respeito a concentração de aglomerados de carbono  $sp^2$  na amostra, e como é apontado por Franceschini [6],  $I_D/I_G$  é diretamente proporcional ao tamanho do aglomerado de carbono grafite. A seguir entraremos em mais detalhes sobre as origens dos modos vibracionais característicos de filmes a-C:H e como podemos utilizá-los para diferenciar diferentes tipos de filmes de carbono amorfado hidrogenado.

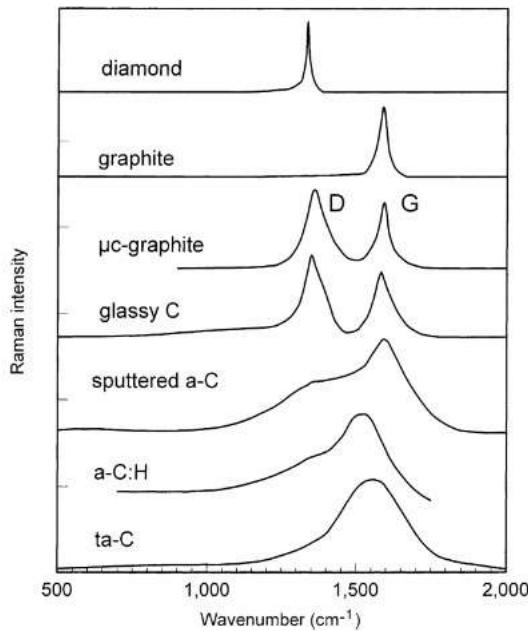
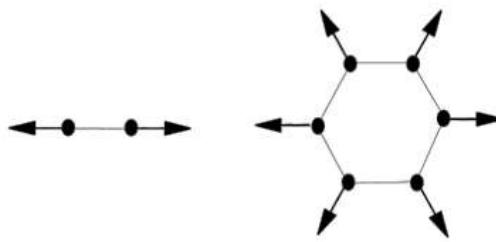


Figura 8 – Espectroscopia Raman realizada em diversas amostras de compostos com carbono

Fonte: [4]

Em princípio, trabalhos de F.Tuinstra [18] indicavam a banda G como provenientes dos modos vibracionais  $E_{2g}$  presentes em estruturas de grafite mono cristalino. Porém, como é apontado por Robertson [4], a banda G provém dos modos de estiramento presentes entre qualquer par de sítios  $sp^2$ , portanto, ela está presente tanto em estruturas com anéis aromáticos quanto em ligações lineares de carbono (C=C).

Já a banda D, encontrada por volta de  $1350\text{ cm}^{-1}$ , é atribuída ao modo de respiração dos anéis aromáticos hexagonais de simetria  $A_{1g}$ . Esse modo de vibração é Raman ativo somente em uma rede com cristalinidade finita [19], sendo ela ocasionada por um plano de grafite finito ou um contorno de grão, ou seja, por defeitos estruturais. Dessa forma, para filmes de carbono amorfado, podemos obter a partir do espectro Raman informações de forma direta sobre a presença de sítios  $sp^2$  na estrutura, e para conseguir informações sobre ligações  $sp^3$  na estrutura é necessário um tratamento dos dados obtidos.

Figura 9 – Autovetores dos modos de vibração Raman D e G em sítios  $sp^2$ 

Fonte: [4]

O fato do espectro Raman apresentar informação predominantemente sobre ligações  $sp^2$  em relação a estruturas  $sp^3$  ocorre devido à diferença de níveis de energia entre elétrons  $\pi$  e elétrons  $\sigma$ . Como apresentado por Robertson e E.P.O'Reilly [20], a energia dos estados  $\pi$  são menores do que em estados  $\sigma$ , sendo assim, mais facilmente polarizáveis. Considere a seguinte expressão para a seção transversal de Raman:

$$C = k \frac{\rho \chi}{\rho \omega} \quad (1.2)$$

Como a seção transversal de Raman é diretamente proporcional à polarizabilidade, estruturas mais polarizáveis ganham predominância no espectro. Isso ocorre até mesmo em espectros de filmes altamente ta-C, com concentrações de carbono  $sp^2$  por volta de 10%. Com isso em mente, é interessante avaliar-se o parâmetro formado pela razão de intensidades  $\frac{I(D)}{I(G)}$ . Tuinstra notou que essa razão era inversamente proporcional ao tamanho de grão do grafite  $L_a$ . Dessa forma, temos uma relação da razão  $\frac{I(D)}{I(G)}$  com o tamanho dos aglomerados de anéis aromáticos, porém, como o valor obtido para  $L_a$  em filmes a-C:H é menor que 1 nm. Nesses casos, a relação da fração  $\frac{I(D)}{I(G)}$  muda e torna-se proporcional a  $L_a^2$  [4]. A partir disso e dos modelos desenvolvidos por A.C. Ferrari [21], podemos explorar a categorização dos material de carbono amorfo hidrogenado aliando o grau de amorfização com os parâmetros discutidos anteriormente.

## 1.4 Efeitos de bombardeamento de íons

O bombardeamento por íons em materiais sólidos é uma técnica amplamente utilizada para modificação superficial, além de ser aplicado no desenvolvimento de nanotecnologias e filmes finos. Considerando a dinâmica da colisão dos íons, diversos processos complexos e concomitantes governam sua fenomenologia, dentre eles os mais relevantes para este trabalho são: sputtering superficial, o espalhamento dos átomos envolvidos na colisão, e o processo de implantação iônica [22].

No processo de sputtering, um feixe iônico incidente colide com o material. Com isso, o íon transfere energia por colisões elásticas binárias, e o mesmo ocorre a partir do átomo atingido, gerando um efeito cascata. Caso a energia transferida seja maior que a energia superficial de ligação, seguindo a geometria da colisão, que leva em conta o ângulo de incidência do íon, a seção de choque da colisão, e o ângulo de espalhamento, ocorre a remoção do átomo da superfície. A partir disso, diversas técnicas para preparação de amostras foram desenvolvidas utilizando este fenômeno, como o polimento iônico, que se utiliza do bombardeamento com íons de gases inertes para a redução de rugosidade da superfície, aliado a esse efeito, também ocorre a remoção de impurezas da camada superficial atingida. Essa técnica é muito importante para a preparação de amostras metálicas, pois com sua utilização é possível a remoção da camada de óxido comumente presente na superfície de metais, obtendo-se uma amostra livre de impurezas.

A princípio, em um regime de baixa energia ( $< 1$  KeV), em que a maioria da perda de energia ocorre por interações por colisões elásticas, um sistema de colisão binária pode ser utilizado. O fenômeno de espalhamento depende da seção de choque, energia do íon incidente e massa do íon. Um parâmetro relevante a esse processo é a profundidade média de penetração, a mesma está profundamente conectada com a probabilidade de colisão com a estrutura, e esta depende dos mesmos parâmetros de espalhamento, tal qual um íon energético menor possui também uma menor probabilidade de colisão, logo, uma menor taxa de desvio. Com isso, íons não desviados perdem energia cinética somente por interações eletrônicas, e estes representam a profundidade de penetração máxima.

A partir de uma colisão, contanto que possua energia cinética suficiente, produzirá um deslocamento de diversos átomos adjacentes ao da colisão, já o átomo colidido pode produzir um deslocamento de outros átomos, e isso é iterado gerando uma colisão em cascata até que a energia da colisão elástica inicial se dissipe.

## 2 Metodologia da Pesquisa

Nesse trabalho foi realizado a análise da mudança estrutura e morfológica provocada por um plasma de hélio.

### 2.1 Preparação das amostras

Para a preparação de amostras reprodutíveis e homogêneas, especialmente amostras de filmes finos, é necessário uma superfície polida e livre de impurezas. Dessa forma, para a preparação de amostras em filme e para o tratamento das nanopartículas, utilizamos um substrato de silício monocristalino de orientação (100) clivados a partir de um wafer de silício, obtendo substratos de dimensões variadas, porém mantendo-se menor que 1cm x 1cm.

Antes de cada preparação, o substrato era colocado em um béquer com quantidade suficiente de álcool isopropílico para cobrir o pedaço com certa margem acima da superfície do mesmo. Com isso, o béquer era posicionado em um sistema de ultrassom para limpeza por cerca de 20 minutos. Após essa etapa, o substrato era seco utilizando um sistema de ar comprimido isento de óleo. O procedimento de limpeza no ultrassom e secagem com ar comprimido também foi utilizado para as amostras como o filme de PMMA. Após essa etapa, iniciamos o processo de preparação da amostra em si, seja pingando uma solução, ou posicionando o silício de forma adequada no sistema de deposição dentro da câmara de vácuo. Vale ressaltar que todo o processo é conduzido com o uso de luvas de vinil sem pó.

Agora comentemos o procedimento para a limpeza da câmara e do sistema de deposição em si. Primeiramente, a câmara, com exceção do eletrodo para radio-frequência, era desmontada e a limpeza de cada peça consistia em esfregar as paredes da câmara, assim como a superfície do eletrodo, com álcool isopropílico e um papel filtro até que nenhuma sujeira aparece no papel. Para regiões com filme de carbono aderido à superfície, uma lixa d'água com gradação 600 era utilizada inicialmente, até que todo o filme fosse retirado, e uma limpeza final com álcool isopropílico foi efetuada. Para manter o sistema limpo entre sessões de uso, o sistema de deposição é mantido em vácuo. Esse procedimento de limpeza também era utilizada para as peças envolvidas na deposição dos filmes de carbono tipo polímero. Além disso, peças pequenas como porcas, após uso, passavam por um processo de limpeza com álcool isopropílico no ultrassom.

### 2.1.1 Sistema de deposição do filme PLCH

A deposição dos filmes poliméricos foram efetuados em um dos sistemas PECVD do Laboratório de Produção de Nanomateriais da UFF (figura 11), um esquema geral sobre esse sistema é mostrado na figura 10.

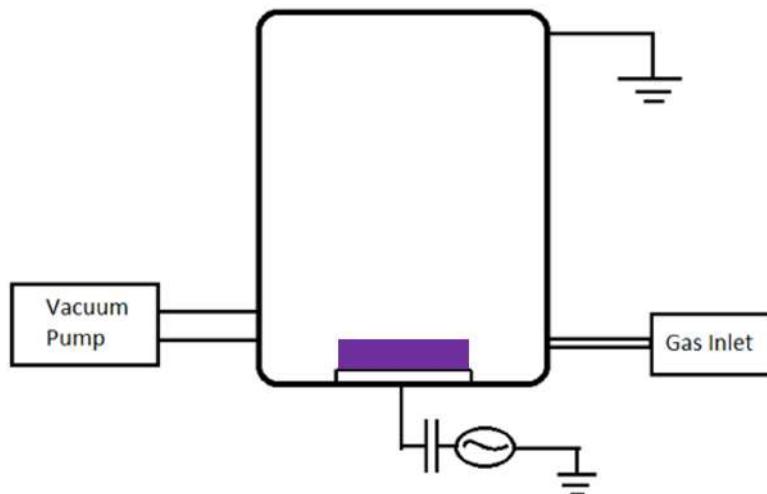


Figura 10 – Esquema do sistema de deposição PECVD para produção de filmes PLC



Figura 11 – Imagem do sistema de deposição PECVD para produção de filmes PLC

Como é mostrado na figura 10, o sistema é constituído por 1 câmara de vácuo de aço inox, eletricamente aterrada, com uma janela de vidro frontal para uma boa visualização do processo, um sistema de vácuo composto por uma bomba mecânica da marca Edwards, um controlador de fluxo de massa MKS 1272 e uma unidade de controle de fluxo de massa multicanal MKS 247. Para garantir o controle do processo de deposição, utilizamos um manômetro capacitivo Baratron MKS 626C11TDE. Ademais, o sistema de descarga RF é composto por uma fonte de rádio frequência de 13,56

MHz, com potência até 600W, conectada ao catodo posicionado no topo da câmara por mediação de um casador de impedância usado para evitar a reflexão de potência ocasionada pelo plasma.

Na montagem utilizada, o eletrodo conectado ao RF é o catodo, e a câmara de vácuo aterrada torna-se o anodo. Dessa forma, após a inserção do gás no interior da câmara, a descarga gera um plasma disperso por toda a câmara, porém, com maior densidade na região próxima ao catodo. Como pretendíamos depositar um filme altamente polimérico, era necessário evitarmos o bombardeamento provocado pelo plasma. Dessa forma, utilizamos um dos buracos para parafusos presentes na peça eletricamente aterrada ao redor do eletrodo e inserimos um fuso suficientemente longo nessa posição. Depois, o substrato de silício foi posicionado sobre uma chapa de alumínio com uma perfuração próxima à borda, e de geometria apropriada com relação ao eletrodo. O silício foi preso na chapa por dois pedaços de fita kapton em pontas opostas do substrato, de forma a minimizar a área coberta por fita. Por fim, a chapa foi posicionada dentro da câmara, passando o fuso pelo buraco na chapa, e a prendendo em posição com duas porcas no fuso, pressionando em lados opostos da chapa. A chapa foi orientada de forma que o substrato de silício estivesse entre a mesma e o eletrodo, mantendo uma distância de 5cm entre eles.

Nessa configuração, o fuso e a placa estão apenas em contato elétrico com a peça aterrada, mantendo então o substrato aterrado. Pela geometria do sistema, esse plasma corresponde a um plasma produzido por placas paralelas, com o substrato permanecendo próximo à região do plasma. A deposição do filme ocorre a partir da interação com as espécies reativas presentes no plasma, porém, com a ausência do mecanismo de bombardeamento, já que os componentes do plasma são acelerados em direção à superfície do eletrodo carregado.

Para esse processo de deposição, utilizamos gás  $C_2H_2$  como elemento precursor do plasma. Primeiramente, a câmara foi evacuada até que atingisse uma pressão de 5 mTorr, com isso, iniciamos a admissão de  $C_2H_2$  nesse ambiente, controlamos a vazão de forma que a pressão fosse estabilizada por volta de 50 mTorr. Para essa deposição, configuramos a fonte de rádio frequência de forma que, obtivéssemos -400 V de self-bias, com 25W de potência aplicada, e configurando a capacidade do acoplamento capacitivo de forma a obter 0 W de potência refletida na fonte de rádio-frequência, com o processo de deposição ocorrendo por um total de 30 minutos.

Além desse procedimento de produção de filme, um outro filme tipo polímero também foi preparado utilizando um substrato de silício com orientação cristalina 100. O substrato foi posicionado sobre a região aterrada mais próxima ao redor do eletrodo, e foi devidamente fixado sobre essa borda utilizando um pedaço de fita kapton em

cada lado. O diagrama a seguir mostra como o substrato foi posicionado com relação ao eletrodo.

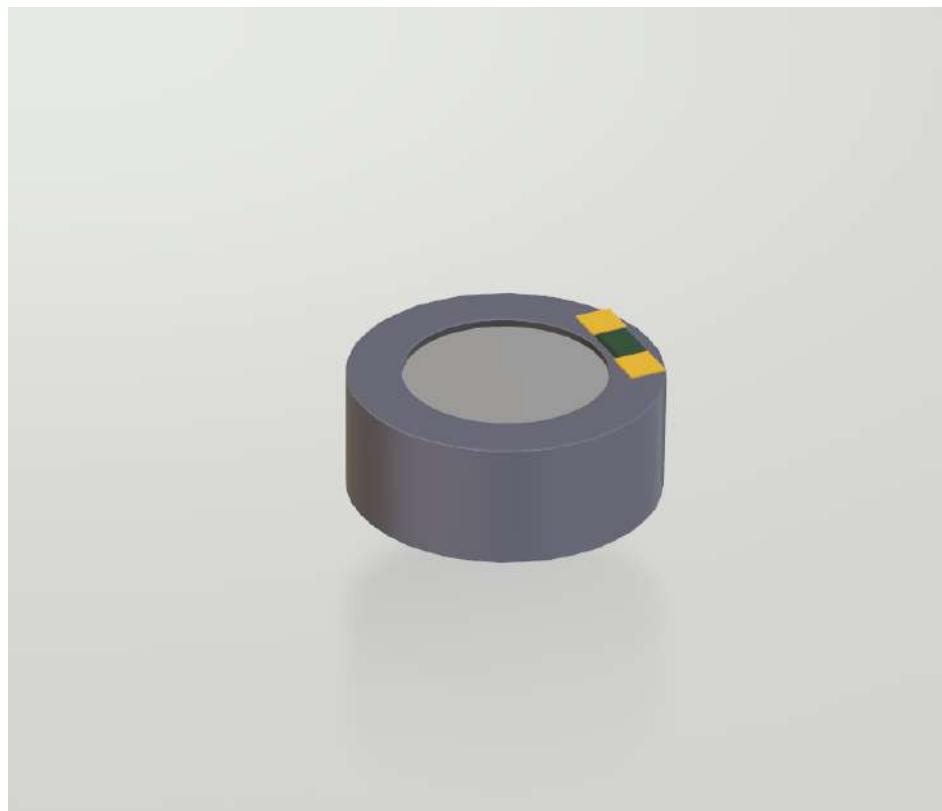


Figura 12 – Diagrama do eletrodo e região aterrada adjacente

O eletrodo carregado corresponde à região interna da figura, enquanto a parte externa mais escura é aterrada. As configurações de deposição utilizadas com relação à produção do plasma são muito semelhantes ao outro filme tipo polímero produzido, utilizando 25W de potência na fonte de rádio-frequência, 0W de potência refletida, resultando em um self-bias de -400V. Utilizamos novamente como precursor o gás acetileno, inserindo-o a partir de 20 mTorr de pressão de base, utilizando 50m Torr de pressão do gás. A partir da inicialização da fonte de RF, o processo de deposição totaliza 30 minutos. Após ter se passado os 30 minutos, a fonte de rádio-frequência e o casador de impedância são desligados, o canal utilizado do controlador de fluxo é desativado, as válvulas de admissão do gás, e da bomba de vácuo são fechadas e o vácuo da câmara é quebrado.

A amostra é primeiro retirada de dentro da câmara, depois removemos as fitas kapton do substrato e a guardamos no porta amostra até a próxima análise.

### 2.1.2 Deposição das nanopartículas

Para a preparação das nanopartículas, foi utilizado a configuração geral do sistema de PECVD, adicionando 2 mudanças importantes dentro desse sistema. A primeira delas consiste de uma câmara coletora. Essa câmara é constituída por uma estrutura cilíndrica que dá suporte internamente a diversas chapas de aço inox igualmente espaçadas, passando por um eixo central no interior do cilindro (chicana). As chapas têm como objetivo aumentar o caminho percorrido pelas nanopartículas saindo da câmara, redirecionando o caminho das nanopartículas, capturando parte das nanopartículas produzidos que se deslocavam pelo sistema em direção à bomba de vácuo, isso intercepta a amostra produzida, impedindo que as nanopartículas prejudiquem ou danifiquem o sistema de vácuo. Na figura a seguir, é mostrado um esquema que representa esse sistema de coleta.

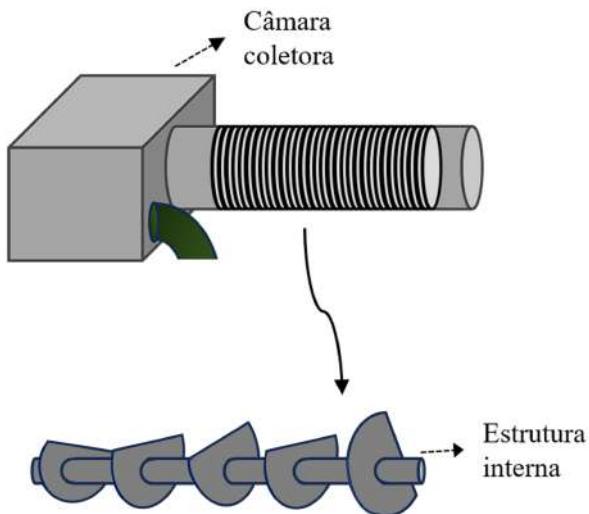


Figura 13 – Esquema da estrutura interna da câmara coletora

Com isso, após a deposição das nanopartículas, a câmara coletora é desacoplada da câmara de vácuo, desmontada e limpa para evitar acumulação de nanopartículas e eventualmente danos ao sistema de vácuo.

O segundo adicional ao sistema de vácuo é uma montagem com configuração semelhante à placas paralelas, porém, com ambas as placas conectadas à fonte de RF, funcionando como catodos. Essa configuração geométrica confere ao plasma uma bainha próxima de cada catodo, garantindo a formação de um plasma mais denso entre as bainhas. A seguir é mostrado uma imagem da montagem do catodo oco.

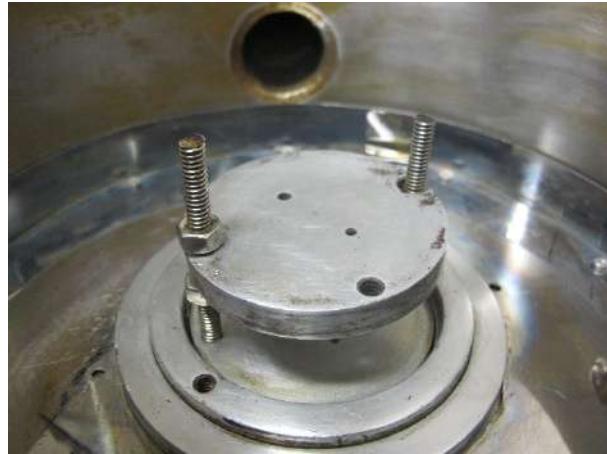


Figura 14 – Imagem da montagem do catodo oco

Para esta deposição, utilizamos 200 mTorr de pressão de acetileno, com a fonte de RF fornecendo 50W de potência, com 30 minutos de duração.

Após a deposição das nanopartículas, as mesmas foram pingadas em um substrato de silício para o tratamento com plasma de He e análise.

### 2.1.3 Preparação do filme de PMMA

Para a preparação dos filmes de PMMA, utilizamos placas de acrílico comercial. A fim de obtermos uma material em pó para melhor solubilização, realizamos abrasão mecânica até que amostra suficiente fosse produzida.

Para a amostra final, o solvente utilizado foi acetona. Dessa forma, utilizando uma balança de precisão, em um bêquer, foi colocado 0.06g de PMMA em pó e 48g de acetona, a solução foi tampada com papel alumínio tentando evitar contaminação da mistura com poeira e outras sujeiras do ambiente, além de reduzir a evaporação de acetona para a atmosfera. Após 24 horas, o acrílico havia dissolvido completamente, a partir disso, utilizamos um micropipetador monocanal de volume variado e pingamos  $15 \pm 0.1 \mu\text{l}$  de volume da solução em um substrato de silício previamente limpo. Após 2 horas, a acetona já havia secado, e a amostra estava pronta para o tratamento.

### 2.1.4 Sistema do tratamento de plasma

Para obtermos resultados consistentes e confiáveis, cada tipo de amostra foi tratada individualmente, de forma a evitar possíveis contaminações cruzadas por re-deposição entre amostras. O sistema de tratamento utilizado foi o próprio sistema de PECVD utilizado para a deposição das amostras. Nesse caso, a amostra em questão a ser tratada foi posicionada de forma centralizada na superfície do eletrodo, com isso, podemos utilizar a região do eletrodo com a intensidade do campo elétrico mais uniforme possível.

Após inserção da amostra, o câmara é evacuada pela bomba de vácuo mecânica até que se atinja uma pressão de base por volta de 20 a 30 mTorr. Após isso, o gás precursor do tratamento era inserido, no caso desse trabalho, foi escolhido o gás hélio.

Após a admissão de gás, o controlador de vazão era configurado de forma a obter-se uma pressão estável de 50 mTorr de hélio. Com isso, era ligado o casador de impedância e a fonte de RF. Para a obtenção de uma camada com uma espessura modificada considerável dentro da nossa potência máxima de operação, foi utilizada duas configurações de self-bias: 500V e 700V. Voltagens maiores não foram utilizadas pois ultrapassam o limite dielétrico do catodo. Vale notar que os valores de potência necessário para manter-se o self-bias estável variam dependendo de diversos fatores como área do superficial do catodo, pressão da câmara, configuração do acoplamento capacitivo, e sendo assim, utilizamos o self-bias e pressão para o controle do sistema de deposição.

Contido na tabela 2, temos as informações da configuração do self-bias do plasma, assim como a duração do tratamento de hélio.

Amostra	Self-bias	Duração
Filme polimérico-1	500V	4min
Filme polimérico-2	500V	6min
Filme-PMMA	500V	15min
Nanopartículas	700V	15min

Tabela 2 – Parâmetros do tratamento utilizado em cada tipo de amostra

### 2.1.5 Espectroscopia de Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica não destrutiva para análise da propriedades estruturais e químicas de materiais, especialmente para materiais de carbono. Para este trabalho, utilizamos um espetrômetro Raman confocal Witec alpha 300 R.

Com isto em mente, produzimos diversos espectros de cada amostra, antes e depois do tratamento, em múltiplas regiões das amostras, a fim de verificar a uniformidade do tratamento. Foi utilizado o laser fraco, com a potência mínima capaz de excitar as bandas de carbono ( $\lambda \simeq 532nm$ ). A potência utilizada também tem como objetivo evitar que o filme de DLC queimasse com a incidência de um laser forte. Os espectros foram obtidos no Espectrômetro de Raman (figura 15), com diversos tempos de acumulação e 0.5 segundos integração do sinal. A figura 15 mostra a parte de microscopia óptica do interior da estrutura do Raman.



Figura 15 – Espectrômetro Raman do Laboratório de Caracterização de Materiais da UFF

### 2.1.6 Microscopia eletrônica de varredura

O microscópio eletrônico de varredura é um instrumento utilizado para a obtenção de informação topográfica, morfológica e composicional de uma amostra. Ele utiliza-se de um canhão de elétrons para produzir um feixe coerente responsável pela formação da imagem, o qual interage com a amostra, e devido à interação elétron com a matéria, produz diversos sinais que carregam informação do material estudado, dentre eles, elétrons secundário, elétrons retro-espalhados, raios-x característicos e elétrons Auger.

A imagem obtida é formada ponto a ponto digitalmente, a partir do sinal resultante da varredura do feixe, que é coletado por diversos detectores presentes no microscópio e mapeado em uma imagem 2D, sendo estes: detectores de elétrons secundários, elétrons retro-espalhados e EDS (Energy Dispersive Spectroscopy). Imagens geradas utilizando elétrons secundários fornecem informações sobre a morfologia e topografia do material, enquanto imagens por elétrons retro-espalhados fornecem informações de contraste de número atômico [23]. Além disso, sinais obtidos por detectores EDS, provêm da emissão de raios-x da amostra após transições de elétrons entre níveis eletrônicos provocadas pela interação com o feixe de elétrons. A energia do raio-x emitido é característico para cada espécie atômica, fornecendo assim informações sobre composição química.

Para este trabalho, utilizamos dois dos microscópios disponíveis no Laboratório de Microscopia Eletrônica de Alta Resolução (LAMAR), no Instituto de Física da UFF

para a aquisição de imagens, sendo eles um MEV-FEG JEOL 7100F e um FIB-MEV TESCAN AMBER. Dentre as ferramentas disponíveis nos microscópio, neste trabalho utilizamos o detector de elétrons secundários para imagens de alta resolução em ambos os microscópios, além do canhão de Ga presente no FIB para a marcação de um ponto de referência na amostra.



Figura 16 – MEV-FEG do Laboratório de Microscopia Eletrônica de Alta Resolução da UFF



Figura 17 – FIB-MEV do Laboratório de Microscopia Eletrônica de Alta Resolução da UFF

### 3 Resultados e discussões

Para verificar os efeitos de mudança estrutural e morfológica provocadas pelo tratamento de plasma de hélio, utilizamos 2 tipos gerais de amostras: polímeros comerciais e amostras de carbono tipo polímero depositados. Cada amostra será discutida a seguir.

#### 3.1 Nanopartículas de PLCH

Após a deposição e preparação da amostra conforme é descrito no capítulo anterior, foram obtidos espectros Raman destas amostras. Os espectros foram retirados de regiões com características morfológicas que representassem a distribuição média da amostra. O resultado obtido para a imagem da amostra e seu espectro correspondente podem ser observados nas figuras seguintes.

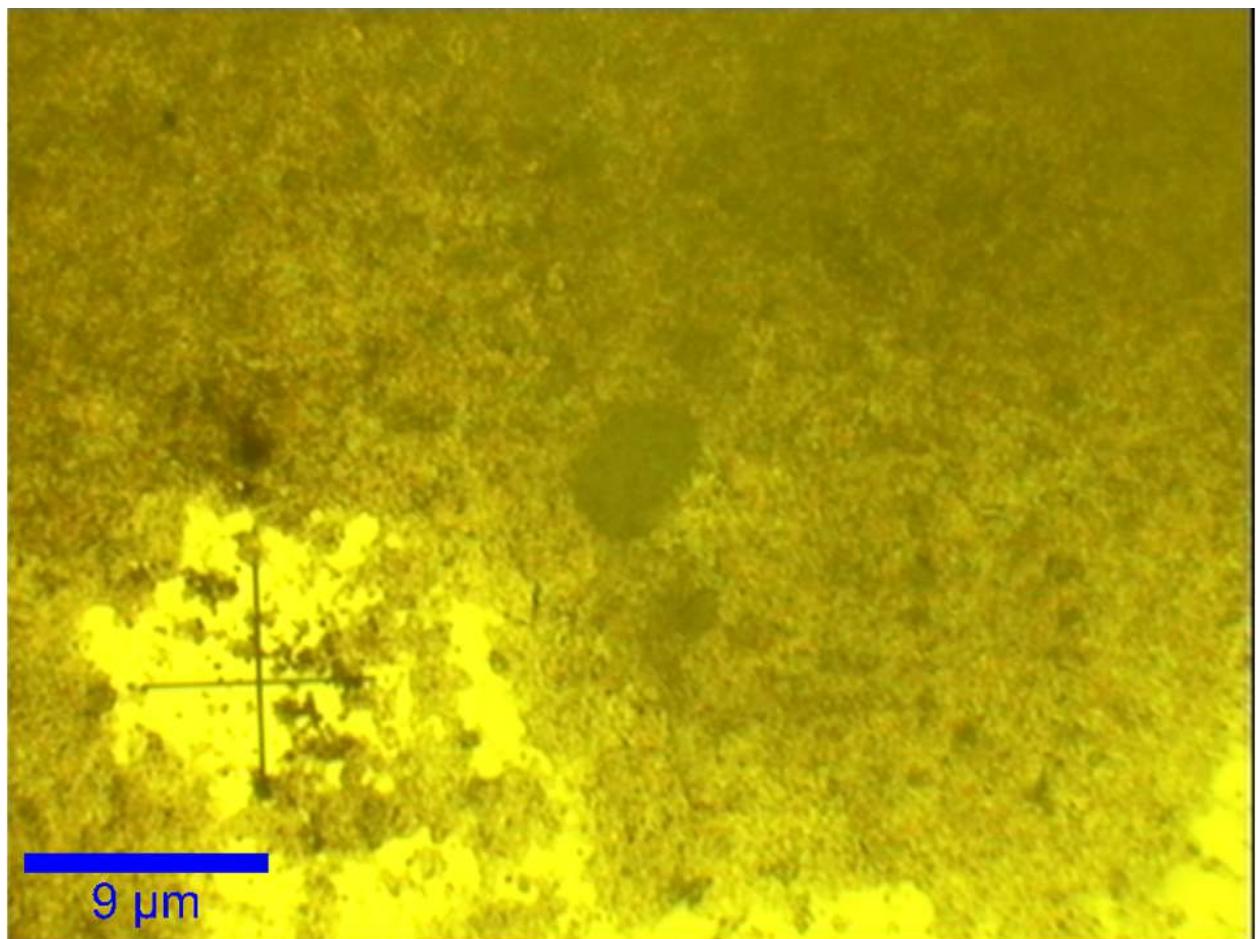


Figura 18 – Imagem óptica de uma região selecionada da amostra de nanopartículas de carbono amorfo hidrogenadas não tratadas.

A partir desse espectro, aliado ao conhecimento da literatura sobre materiais de carbono, podemos estabelecer certas conclusões sobre a estrutura inicial dessa amostra.

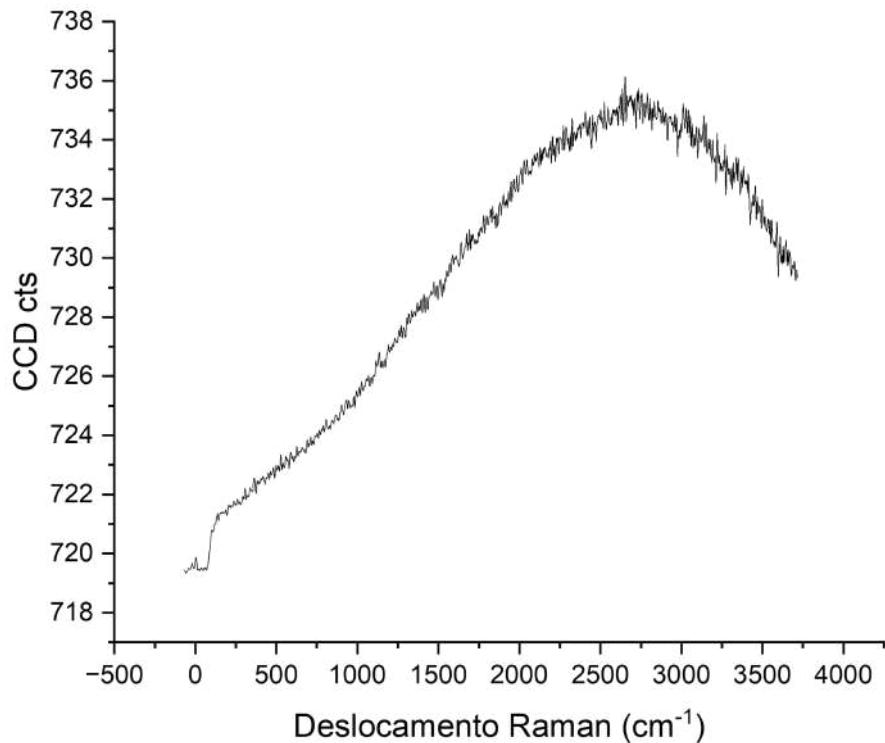


Figura 19 – Espectro Raman de nanopartículas de carbono amorfo hidrogenadas não tratadas.

A primeira informação relevante que observamos no espectro é a ausência de quaisquer bandas relacionadas à materiais de carbono, como a banda D e G, sendo assim, o mesmo é constituído apenas de fotoluminescência no background do espectro. Isso indica que as nanopartículas possuem um estrutura com alta concentração de hidrogênio o que é evidente pela intensidade do background que consegue ser intenso o suficiente para que não seja aparente os picos típicos de carbono.

Após o tratamento com plasma de hélio, ocorrem mudanças importantes nos espectros obtidos. Antes de analisar os espectros, é possível perceber pela imagem de microscopia óptica obtida do ponto analisado que o tratamento produz uma estrutura heterogênea da amostra. Isso pode ser notado pela imagem a seguir:

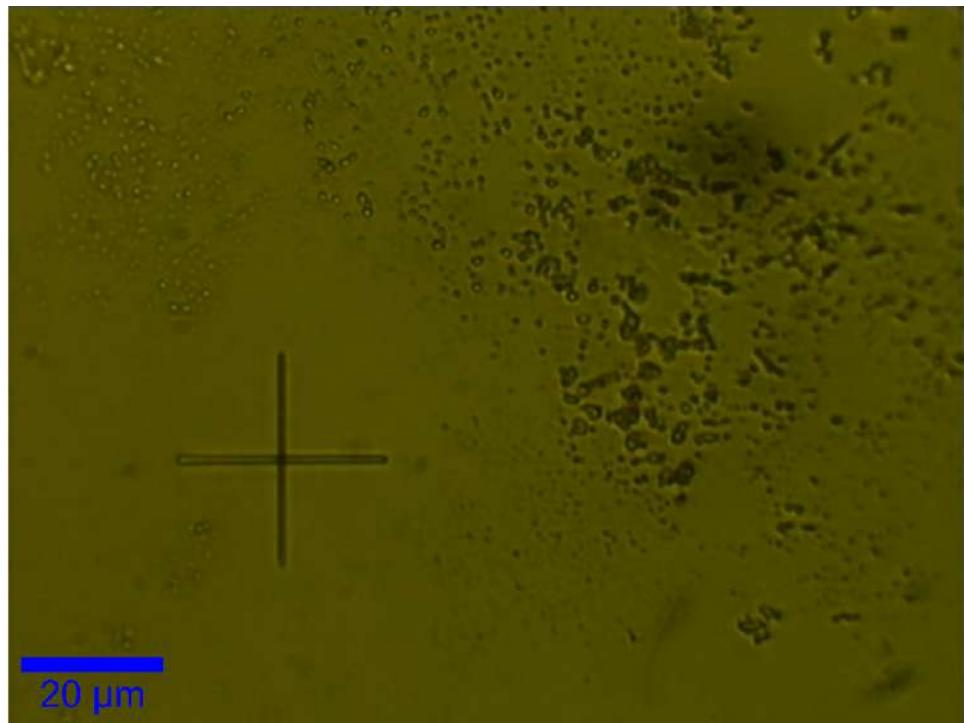


Figura 20 – Imagem de microscopia óptica da região marcada pós tratamento.

Para isso, devemos considerar a dinâmica do tratamento das amostras. Os íons acelerados pelo plasma em direção ao eletrodo colidem com as primeiras camadas atômicas da superfície até que toda a energia cinética seja transferida. Com isso, existe um limite de penetração que define a espessura da camada modificada, e além disso, devemos considerar a influência do efeito de sputtering, o qual retira material da camada superficial, sendo assim, retirando material da camada modificada.

Essas regiões pouco ou não afetadas possuem espectro semelhantes ao inicial, com background ocultando os outros picos de carbono. Já imagens com aspecto mais escuro na imagem de microscopia ótica foram analisadas e a partir das mesmas, obtemos um espectro com menos fotoluminescência, e principalmente, com a ocorrência das bandas D e G de carbono, com aspecto típico à filmes de carbono amorfado hidrogenado. Isso pode ser visto a partir da figura a seguir.

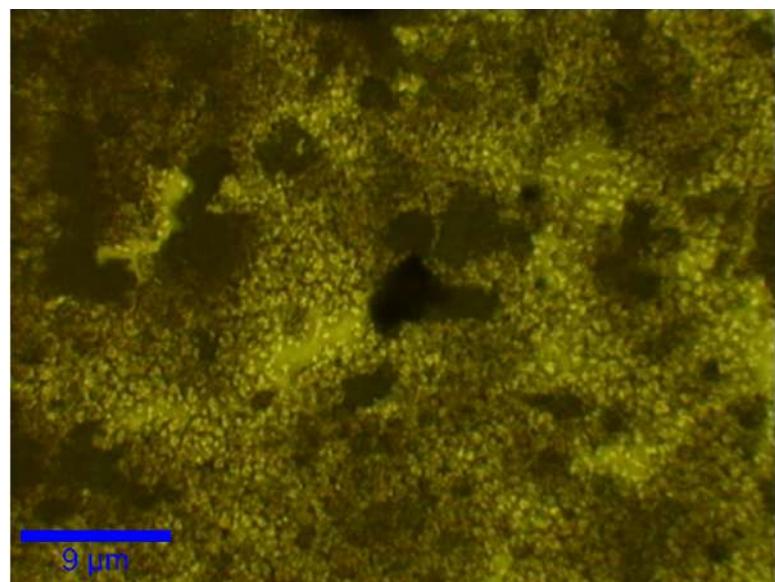


Figura 21 – Imagem óptica da região escura modificada.

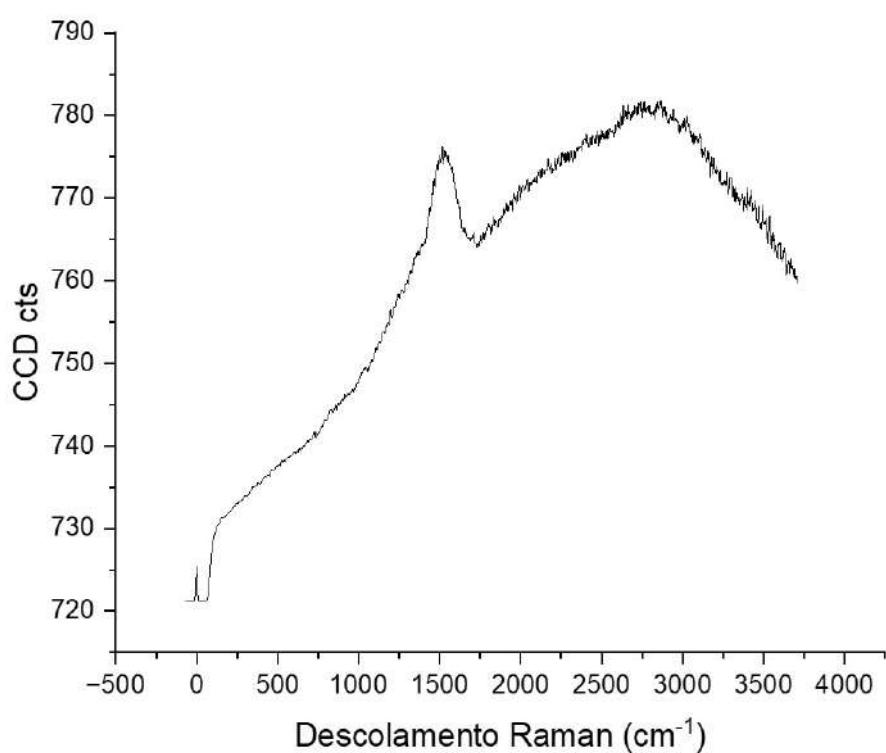


Figura 22 – Espectro Raman de nanopartículas de carbono amorfo hidrogenadas tratadas.

Com relação a essa mudança no espectro, atribuímos isso à indução de recombinações na estrutura atômica, principalmente por ligações C-C, na estrutura da camada tratada, aumentando o tamanho dos domínios  $sp^2$  da estrutura e induzindo também

a formação de carbono  $sp^3$  interligado. Pelo que é descrito na literatura, evidenciado pelo trabalho de Robertson [20], existe uma relação inversamente proporcional entre o tamanho do domínios  $sp^2$  compactos na estrutura e a energia de gap mínimo  $E_g$ , logo, podemos aferir que o processo de restruturação da camada modificada provoca modificações nos níveis eletrônicos da estrutura, provocando uma redução do seu gap óptico. Ademais, o aumento do tamanho dos clusters  $sp^2$  permite que os mesmos interajam fracamente com clusters adjacentes, permitindo que os pares elétron-buraco encontrem com mais facilidade centros de recombinação não radiativos, reduzindo sua contribuição para o espectro de fotoluminescência.

Ao compararmos a "fingerprint" desse espectro com o espectro inicial das nanopartículas não tratadas utilizando espectros encontrados na literatura [5], podemos inferir que a estrutura inicial possuía pelo menos 50% de concentração de hidrogênio. O espectro Raman obtido da estrutura modificada indica possuir, ao ser comparada com o mesmo trabalho, por volta de 35% de concentração de hidrogênio. Se faz necessário o tratamento do espectro da amostra modificada a fim de obtermos outros parâmetros indicativos da composição de hidrogênio da amostra final.

Após o tratamento de dados, consistindo da subtração do background fotoluminescente e deconvolução dos picos correspondentes à banda D e G, podemos comparar os diversos parâmetros relacionados a essas bandas.

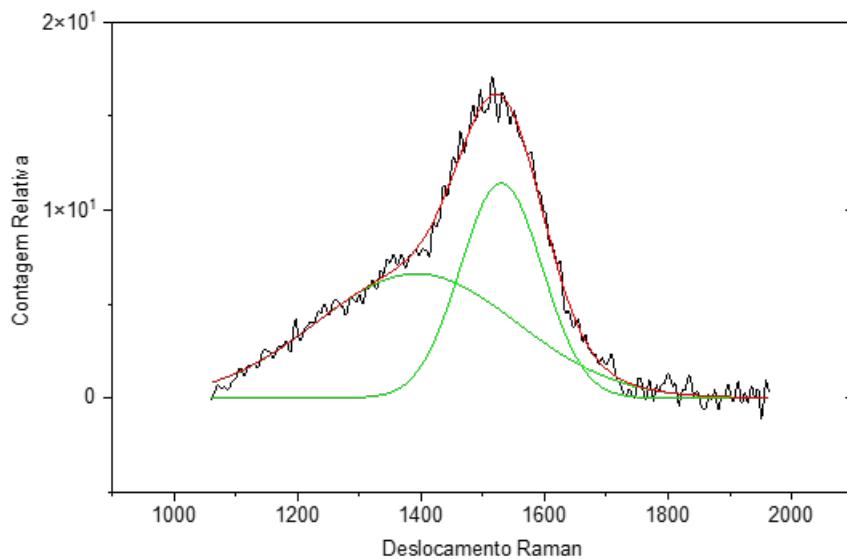


Figura 23 – Espectro Raman de nanopartículas de carbono amorfo hidrogenadas tratadas.

Com base na deconvolução, obtivemos valores para posição do pico, largura em meia altura, área integrada da curva e altura relativa ao background. Os mesmos estão dispostos na tabela a seguir.

Pico	Posição ( $cm^{-1}$ )	FWHM ( $cm^{-1}$ )	Altura relativa (cts)	Área integrada
Banda G	1530.2	156.4	11.4	1905.0
Banda D	1392.6	383.3	6.6	2641.8

Tabela 3 – Parâmetros da Banda D e G a partir da deconvolução

Agora, podemos detalhar as informações de composição estrutural que inferimos considerando os dados acima. Primeiro, considerando a posição da G, pode-se notar que, utilizando os trabalhos de Schwan e Casiraghi [5], observamos que, para o comprimentos de onda na região do verde no espectro eletromagnético, existe uma relação inversamente proporcional entre a posição da banda G e a concentração de hidrogênio da amostra. Com isso, baseando-se principalmente no trabalho da Casiraghi que utiliza um laser de 514nm, semelhante ao utilizado nessa análise de 532 nm, estimamos a concentração de hidrogênio por volta de 40%. Essa estimativa é corroborada por outras relações que podem ser geradas a partir da banda G como sua relação com o gap óptico  $E_T$  e a relação do mesmo com a concentração de hidrogênio.

Por fim, podemos utilizar a relação entre FWHM (G) e a razão A(D)/A(G) para categorizarmos o material tratado produzido. Ao comparar os parâmetros obtidos e a literatura, com  $FWHM(G)$  sendo igual a  $157\text{ }cm^{-1}$  e razão  $A(D)/A(G)$  como  $1.39\text{ }cm^{-1}$ , podemos concluir que a estrutura produzida a partir da modificação por plasma de He possui características intermediarias entre um material PLCH e GLCH. Como o tratamento induz a formação de clusters  $sp^2$  maiores dentro da matriz  $sp^3$  hidrogenada, podemos então defini-lo como um material polymer-like com uma quantidade significativa de anéis  $sp^2$  na estrutura.

Após o resultado obtido na espectroscopia Raman, foi realizado uma análise da amostra utilizando microscopia eletrônica de varredura (MEV). A análise foi realizada com 15 KeV e não foi notado nenhum modificação estrutural provocada pelo bombardeamento de elétron durante as tomada de imagens.

A imagem inicial das amostras é constituída por aglomerados de nanopartículas de carbono, com nanopartículas individuais aproximadamente esféricas, com diversos diâmetros diferentes, variando de 20nm a 100nm. A imagem também mostra que a dispersão das particular é aleatória ao longo do substrato, e que as nanopartículas formam grandes aglomerados por toda a amostra. Essa aglomeração é significativa, tal que pode ser visivelmente percebida sobre o substrato de silício.

Para facilitar a análise pós tratamento, utilizamos o Focused Ion Beam (FIB), e fizemos uma marcação por meio de duas linhas perpendiculares com  $20\mu m$  de comprimento, próximo a um aglomerado de nanopartículas de tamanho substancial a fim de avaliar o efeito do tratamento. Após o tratamento, é possível notar duas importastes

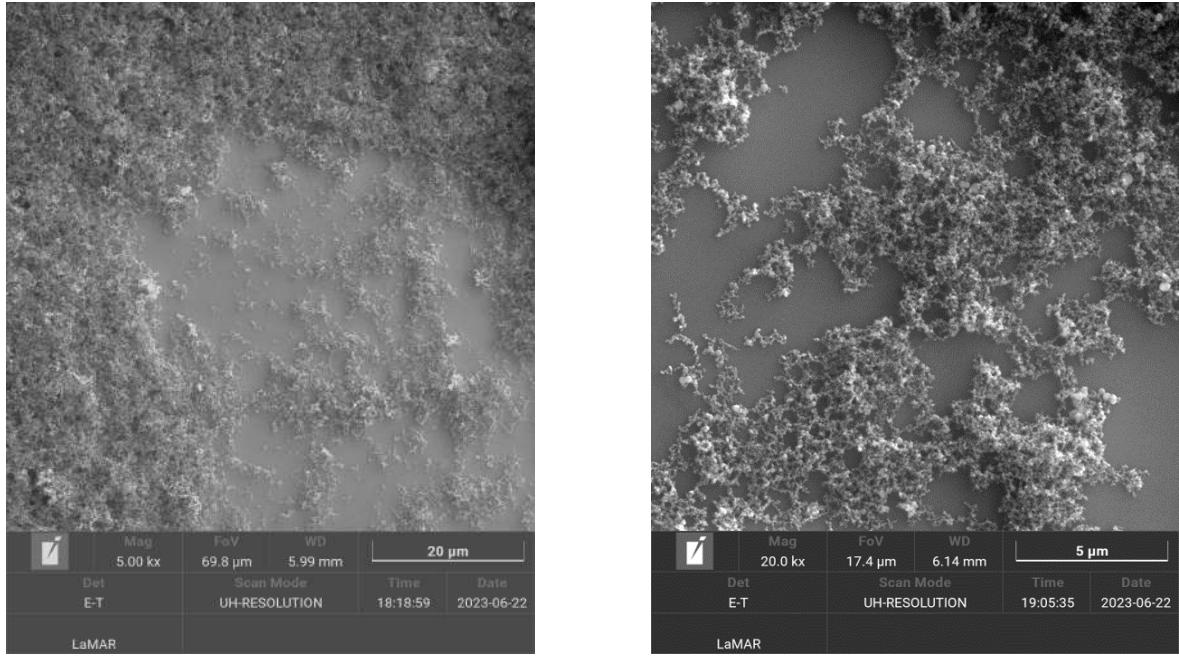


Figura 24 – Imagem de MEV da amostra de nanopartículas pré tratamento

diferenças que estão ligadas com efeito desse tratamento. Primeiro, utilizando a imagem a seguir, podemos perceber uma redução significativa da quantidade de amostras, notando que restaram apenas pequenos aglomerados na região próxima da marcação, denotando a relevância do sputtering no decorrer do tratamento.

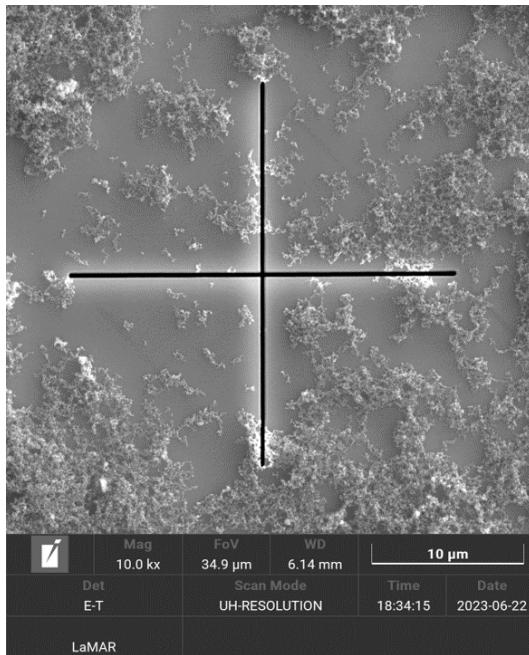


Figura 25 – Imagem de MEV da região marcada não tratada.

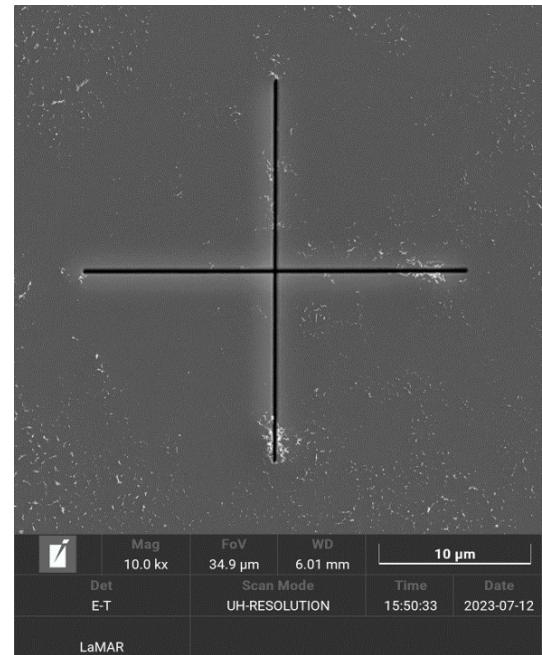


Figura 26 – Imagem de MEV da região marcada pós tratamento.

O outro aspecto importante é a morfologia resultante do tratamento da amostra restante. Ao analisar as estruturas restantes, é possível perceber que as nanopartículas

se fundem a partículas adjacentes, similar a um efeito de sinterização das partículas, formando uma estrutura tipo fragmentos de filme fino. O material mostra sinais de degradação ao tentar realizar imagens de maior resolução em 15KeV. Essas estruturas estão dispostas por toda a amostra, o que indica que a produção dessas mesmas é diretamente relacionada aos efeitos de bombardeamento.

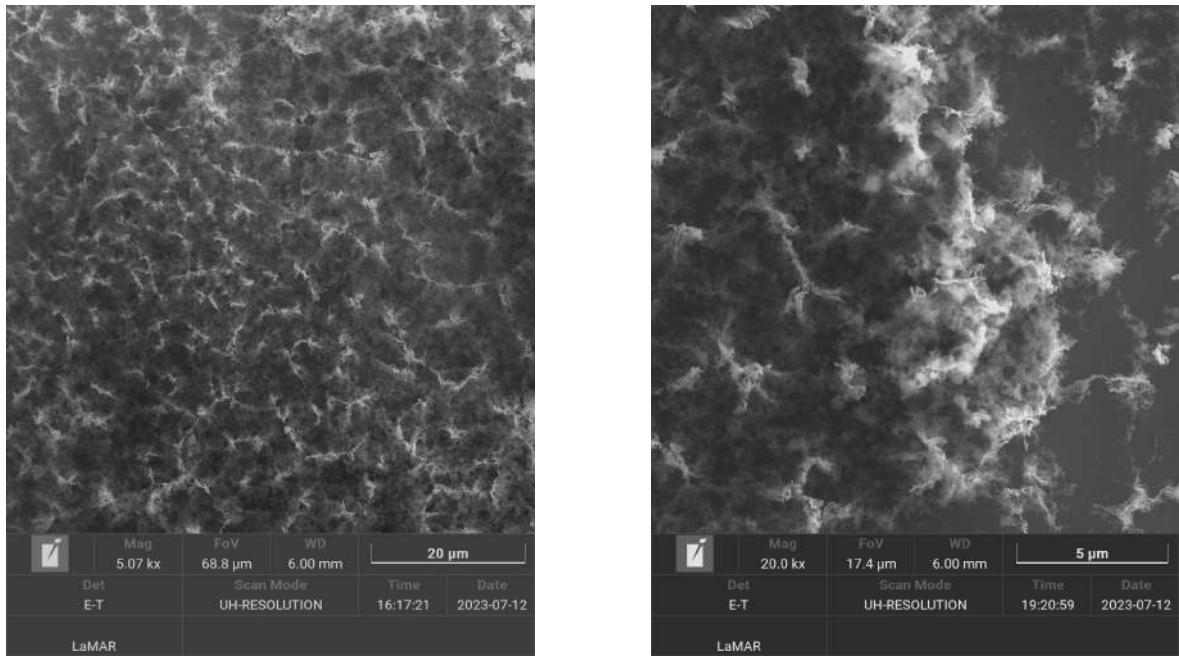


Figura 27 – Imagem de MEV das estruturas formadas pelo tratamento por plasma de He

Ao longo da amostra também encontramos essas estruturas aglomeradas com outras nanopartículas que ainda mantiveram seu formato esférico ou que tiveram pouca deformação, além de também encontrarmos aglomerados de partículas não modificadas. A esses resultados, os atribuímos à limitação de profundidade da camada modificada que ocorre pelos efeitos concomitantes da profundidade de penetração máxima dos íons incidentes e da taxa de sputtering das nanopartículas. A presença de nanopartículas não tratados pela amostra também é corroborada pelo resultado de Raman da amostra tratada a partir da presença de um fundo fotoluminescente ainda significativo.

Ademais, não foi possível obter uma amostra de nanopartículas em uma camada uniforme, que seria ideal para a quantificação da profundidade de tratamento e taxa de sputtering devido a imprevisibilidade da aglomeração das nanopartículas. Com isso, também utilizaremos o resultado seguinte para aprofundar a interpretação com relação à formação dessas novas nanoestruturas.

### 3.2 Filme tipo polímero com nanopartículas

Após o tratamento das nanopartículas, realizamos o mesmo procedimento de deposição por plasma de acetileno sobre um substrato de silício na região ao redor do eletrodo como é descrita em detalhe na seção anterior. Em seguida a deposição dessa amostra, foi feita uma análise da espectroscopia Raman previamente ao tratamento, assim como uma análise por microscopia eletrônica de varredura. Os espectros obtidos e suas respectivas imagens estão dispostas a seguir.

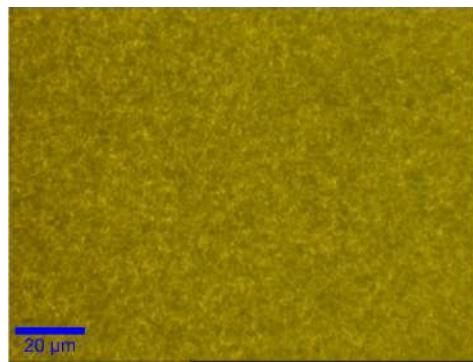


Figura 28 – Imagem de microscopia óptica da região analisada por Raman.

Pela imagem, temos que essa deposição produziu uma amostra inusitada, correspondendo a um filme tipo polímero coberto por nanopartículas. A partir da imagem temos que a deposição desse material é relativamente uniforme, com nanopartículas cobrindo toda a superfície da amostra.

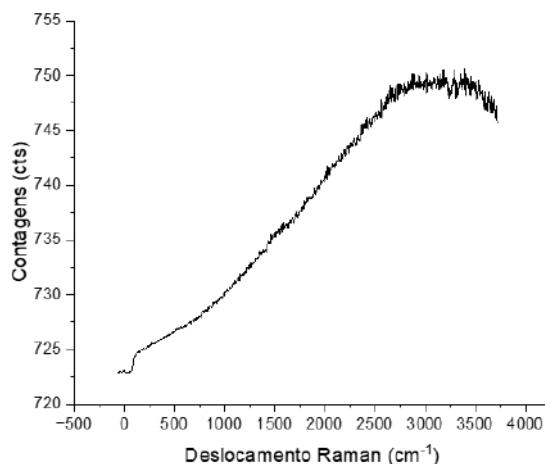


Figura 29 – Espectroscopia Raman da região analisada.

Com base nesse espectro, podemos perceber que não existe sinal que possa ser considerado pico das bandas D e G de estruturas  $sp^2$  de carbono, considerando a

relação de ruído no espectro. Dessa forma, a estrutura produzida se assemelha a das próprias nanopartículas, com um espectro muito fotoluminescente, característico de uma alta concentração hidrogênio.

Para analisarmos a morfologia de forma mais detalhada, obtivemos imagens de microscopia eletrônica de varredura. Foram tiradas imagens em diferentes regiões da amostra para conferir uniformidade do material depositado. Os resultados obtidos encontram-se a seguir.

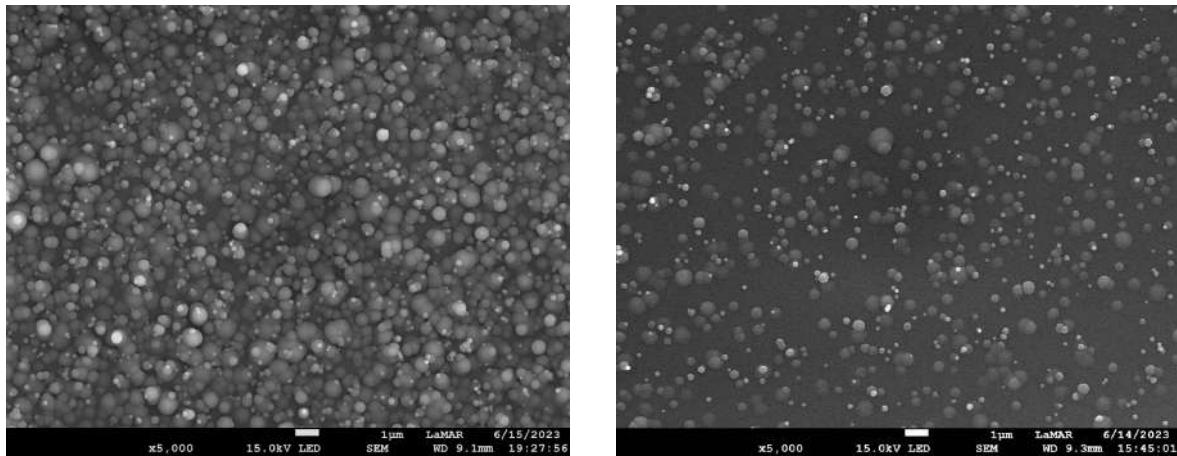


Figura 30 – Imagens de MEV da amostra tipo polimérico da borda antes do tratamento

Com relação as imagens apresentadas anteriormente, a imagem da esquerda corresponde a uma região central do substrato, que em conjunto com as imagens de microscopia óptica indica que toda a superfície do substrato foi coberta com nanopartículas de forma razoavelmente uniforme. Ademais, a imagem à direita diz respeito a uma região vizinha ao local onde se fixou uma fita kapton, nela as nanopartículas se encontram esparsas sobre a superfície, sendo visível que na borda da amostra houve menor deposição de nanopartículas.

Pelas imagens anteriores, é possível perceber a grande variação de diâmetro das partículas produzidas e com relação à morfologia das nanopartículas e suas dimensões, podemos inferir com maior precisão utilizando as imagens com maior aumento apresentadas a seguir.

Utilizando as imagens anteriores, podemos perceber que a superfície da amostra é constituída de nanopartículas com diversos diâmetros, variando de 100 nm até 1  $\mu$ m. Além disso, é possível perceber por essas imagens a tendência de aglomeração das nanopartículas, mesmo sendo produzidas sem o sistema de catodo oco. Também é possível apontar uma maior rugosidade da superfície dessas nanopartículas em comparação com as discutidas na subseção anterior, que aparenta ser proporcional ao tamanho dessas nanopartículas.

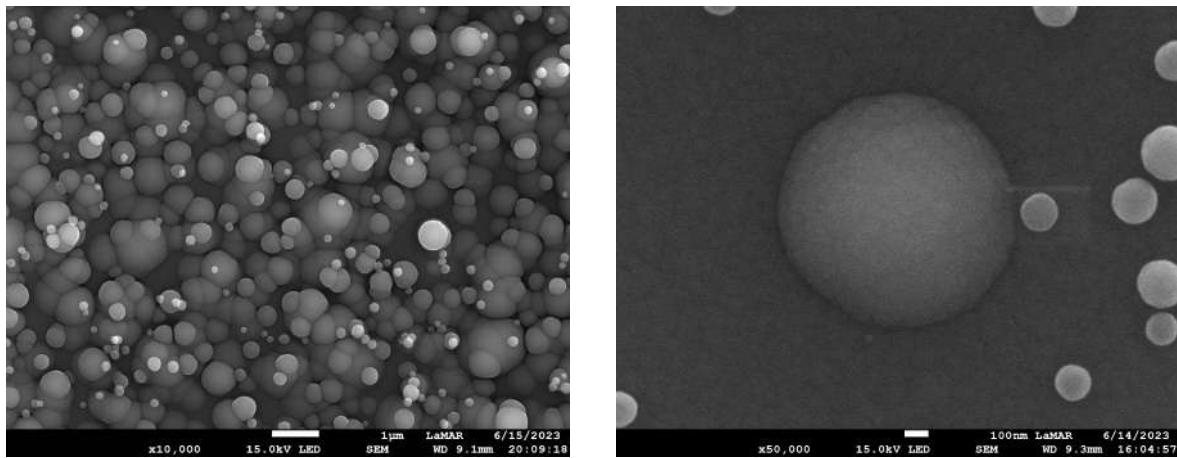


Figura 31 – Imagens de MEV da amostra tipo polimérico da borda antes do tratamento (maior aumento)

Um fator importante desse material depositado é a presença de um filme polimérico produzido. A princípio, isso pode ser notado utilizando a figura 31 à direita, em que a nanopartícula maior aparenta estar incorporada ao filme tipo polímero. Uma análise mais detalhada pode ser feita a partir de uma imagem de seção transversal. A imagem correspondente é mostrada a seguir.

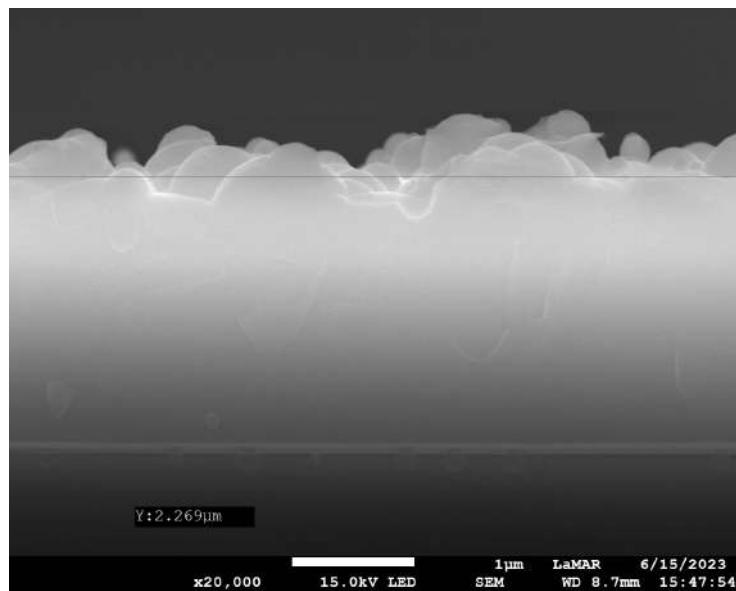


Figura 32 – Imagem de MEV da seção transversal da amostra depositada.

A imagem de seção transversal revela aspectos importantes sobre o material produzido. Primeiramente, podemos notar que a amostra produzida é composta por uma camada espessa de filme polimérico intercalado com nanopartículas misturadas ao filme. O material produzido possui aproximadamente  $2.27 \mu m$  de espessura.

Também é válido notar a estabilidade do filme produzido. Em condições normais, fil-

mes finos poliméricos tendem a se fragmentar espontaneamente, comumente conhecido como um processo de solid state dewetting [24]. A partir disso, como é evidenciado pelo trabalho de Holmes et al. [25], a incorporação de nanopartículas a um filme instável tende a melhorar drasticamente sua estabilidade, assim como é o caso dessa amostra. Porém, uma diferença importante é que em nossa amostra, as nanopartículas incorporadas possuem a mesma composição e estrutura similar ao próprio filme.

Após as imagens de MEV, foi realizado o tratamento de plasma utilizando as configurações indicadas na Tabela 2. Com isso, realizamos os mesmos tipos de análises, com espectroscopia Raman e microscopia eletrônica de varredura. Os espectros Raman e imagens de microscopia óptica da região analisada são mostrados a seguir.

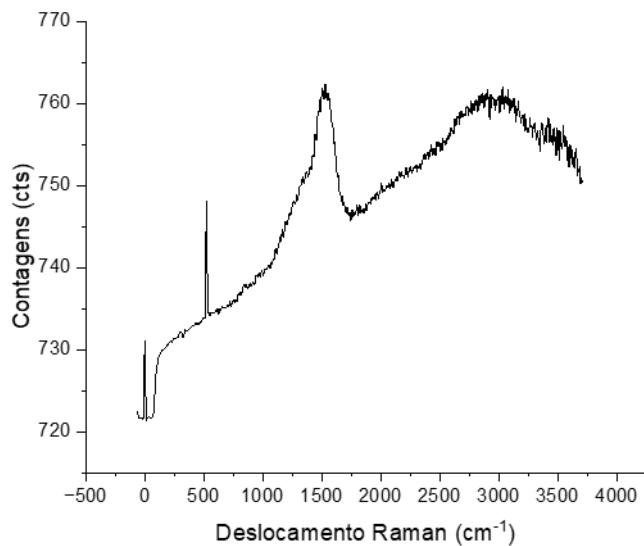


Figura 33 – Espectro Raman da amostra tratada da borda aterrada

Com base nesse espectro, podemos perceber novamente a mudança provocada pelo tratamento a partir do aparecimento das bandas D e G do carbono no espectro. A análise foi refeita em outros 3 pontos, e com esses espectros realizamos uma comparação entre eles a fim de verificar a diferença da modificação estrutural produzida ao longo da amostra. Utilizando os espectros de cada ponto, foi realizada uma subtração do background de cada um, e foi plotado todos os gráficos juntos após serem normalizados em função da contagem. Os espectros obtidos estão dispostos a seguir, como também a tabela 4, que contém os parâmetros relevantes de cada um deles sobre a banda G dos respectivos gráficos.

Área analisada	Posição banda G ( $cm^{-1}$ )	FWHM ( $cm^{-1}$ )	A(D)/A(G)
Ponto 1	1521.4	190.3	0.49
Ponto 2	1518.0	180.9	0.51
Ponto 3	1533.5	168.9	0.49
Ponto 4	1520.9	177.8	0.44

Tabela 4 – Parâmetros da banda G a partir da deconvolução

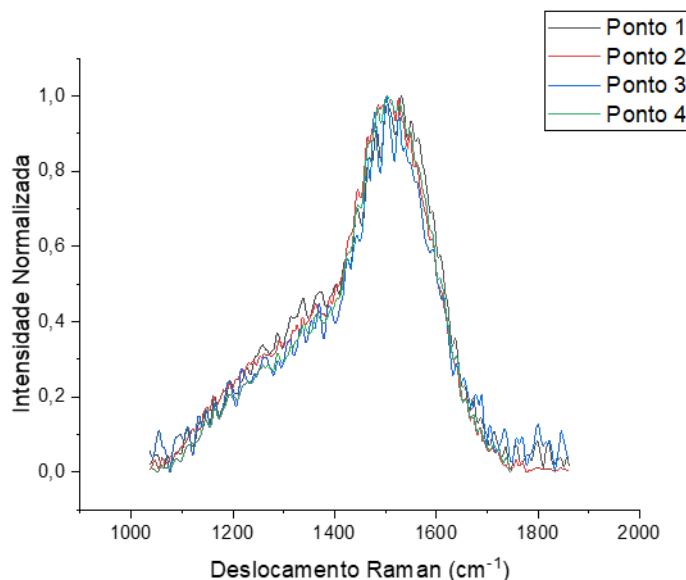


Figura 34 – Espectros Raman normalizados e com background subtraído de 4 pontos

A partir desses dados e do espectro, podemos concluir que a mudança ocorrida nessa amostra de filme com nanopartículas resultou em uma estrutura semelhante a das nanopartículas produzidas por catodo oco. A posição da banda G de todos os pontos analisados indicam a presença de uma quantidade significativa de hidrogênio na estrutura. E ao analisarmos a relação de FWHM e a razão A(D)/A(G), os pontos apontam para uma estrutura polymer-like com anéis aromáticos na estrutura. Vale apontar que esse tipo de classificação é complexa, e como se trata de um material amorfo, pode variar um pouco entre regiões do material.

Com isso, nos falta informação da morfologia pós tratamento, então foi realizado uma análise por MEV, e os resultados encontrados estão dispostos a seguir, começando por duas imagens de menor magnificação para aferir o aspecto geral da amostra final.

A partir dessa imagens, podemos inferir que a quantidade de material inicial foi drasticamente reduzida, restando dois tipos de morfologias sobre o substrato: manchas escuras e pequenas partículas. Com relação às manchas escuras, é possível perceber as mesmas correspondem à regiões que preservaram uma pequena camada de filme tipo polímero. Também é notável que sobre essas mesmas regiões encontramos uma grande

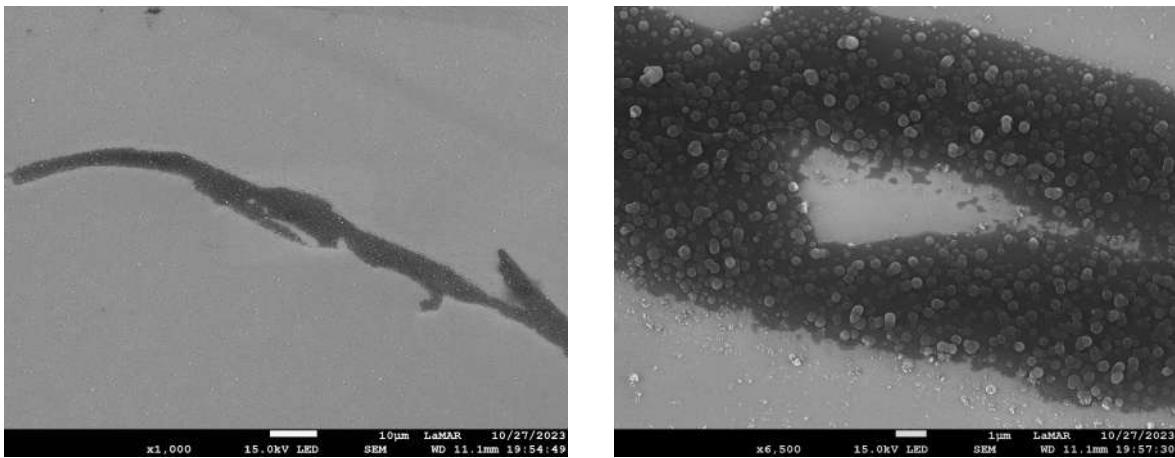


Figura 35 – Imagens de MEV da amostra tipo polímero da borda após o tratamento

quantidade de nanopartículas que mantiveram seu formato esférico. Ademais, sobre toda a superfície são encontradas pequenas estruturas dispersas pela amostra. Maiores detalhes serão discutidos a seguir após imagens de maior magnificação.

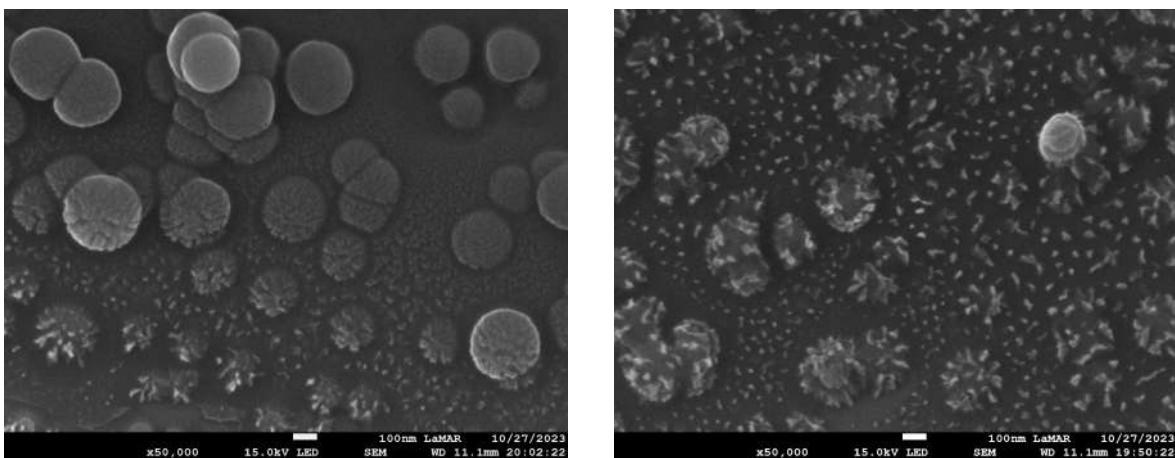


Figura 36 – Imagens de MEV da amostra tipo polimérico da borda tratada (maior aumento)

Utilizando imagens de maior aumento, percebemos que esses fragmentos sobre a amostra correspondem a estruturas resultantes da destruição da nanopartículas. Com base nas imagens obtidas, é possível correlacionar a morfologia final da amostra com a mudança estrutural obtida por espectroscopia Raman. Nessa pequenas regiões escuras, podemos perceber que em pequenas partes com maior concentração de nanopartículas ainda presentes, é notável que os fragmentos se distribuem sobre o filme de forma mais compacta, tornando-se mais esparsos com uma maior deterioração das nanopartículas. Um possível mecanismo para a promoção de mudança estrutural no filme polimérico a partir da incorporação desses fragmentos nos filmes restantes por efeito de knock-on provocado pelo bombardeamento de He, ainda mais considerando que, a quantidade de filme restante deve ser relacionado à densidade de nanopartículas previamente sobre

essa região, já que os efeitos de modificação ocorrem só na superfície.

Nessa amostra, é notável que as estruturas formadas pós tratamento não se assemelham àquelas produzidas com a nanopartículas formadas em catodo oco. As únicas estruturas complexas formadas nesse caso foram estruturas provenientes do restante das nanopartículas que não se fragmentaram. Considerando as diferenças entre as partículas encontradas nessa amostra e as subseção anterior, é possível aferir que a diferença de tamanho das partículas iniciais afeta a estrutura obtida, já que a outra amostra possui nanopartículas de 20-50 nm em média.

Também é possível que haja uma interação entre o filme polímero e as nanopartículas sobre ele. Isto provém de que nessa amostra não houve formação de novas estruturas a partir da interação entre as partículas por meio do bombardeamento, em contraste à amostra anterior, além de só encontrarmos uma grande quantidade de partículas que mantiveram sua forma esférica sobre ou ao redor dessas regiões com filme ainda restante. As imagens a seguir expõem mais sobre essas afirmações.

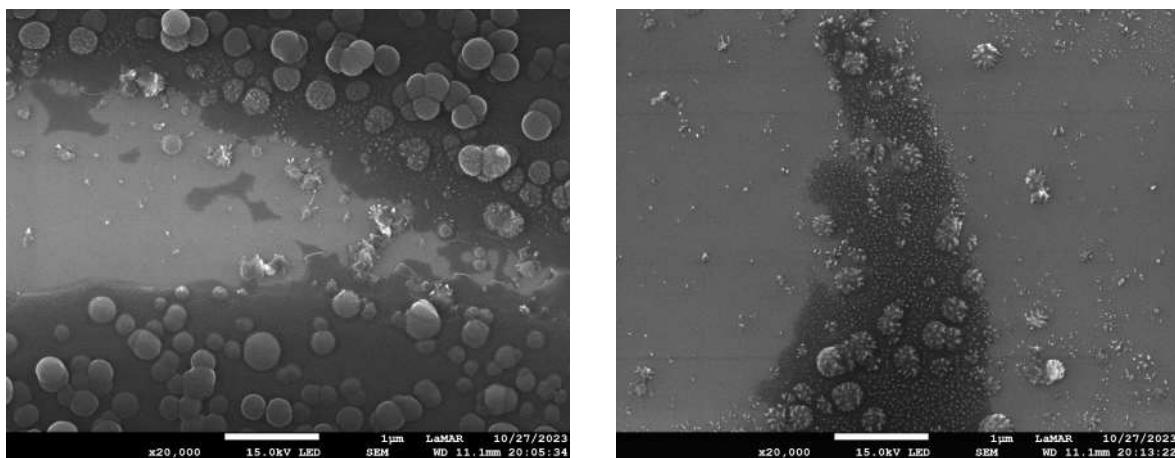


Figura 37 – Imagens de MEV da amostra tipo polímero da borda do filme restante pós tratamento

### 3.3 Filme polimérico

Além dessas amostra, um outro tipo de amostra polymer-like foi produzida. Uma amostra de filme foi depositada sobre um eletrodo aterrado, paralelo ao catodo, 5cm acima deste, como descrito na seção anterior. Um aspecto peculiar dessa amostra é que, assim como foi comentado anteriormente, o filme tipo polímero se fragmenta espontaneamente após algumas horas da deposição, então como forma de estabilização depositamos uma camada fina de DLC sobre o substrato de silício e entre o filme tipo polímero, assim foi possível realizar as análises. O espectro a seguir corresponde ao espectro do filme inicial.

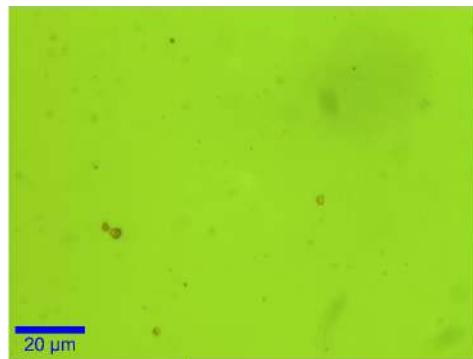


Figura 38 – Microscopia óptica da área analisada

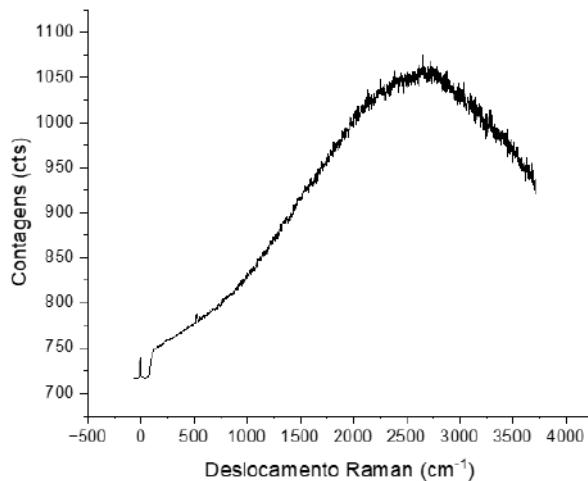


Figura 39 – Espectros Raman do filme tipo polímero produzido

Considerando os dados obtidos no espectrômetro Raman, temos primeiro que a amostra é constituída de um filme uniforme, com uma estrutura novamente semelhante às outras amostras. O espectro Raman novamente apresenta um espectro muito fotoluminescente, sem bandas D e G aparentes. Novamente uma estrutura com alta concentração de hidrogênio. Ademais, um ponto relevante nesse espectro é a posição do pico da fotoluminescência, que nas outras amostras ocorriam por volta de  $2700\text{ cm}^{-1}$ , nesse filme ocorre por volta de  $2500\text{ cm}^{-1}$ , que indica uma estrutura ligeiramente diferente das anteriores.

A seguir, realizamos uma microscopia eletrônica de varredura da amostra. O filme produzido não possui rugosidade ou camadas aparentes. Esse amostra é constituída por um filme uniforme e liso, com pequenos resíduos de nanopartículas da deposição, como mostrado nas imagens de MEV da figura 40.

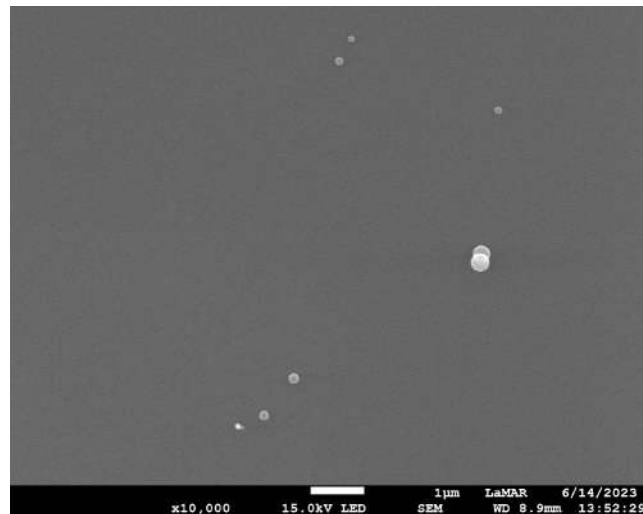


Figura 40 – Imagem de MEV do filme produzido

Após o tratamento com plasma de He, obtivemos o espectro Raman mostrado na figura 42.

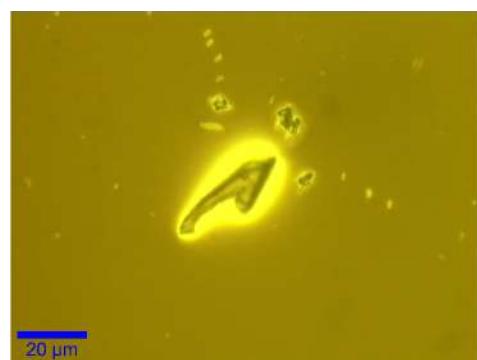


Figura 41 – Imagem de microscopia óptica da área tratada analisada

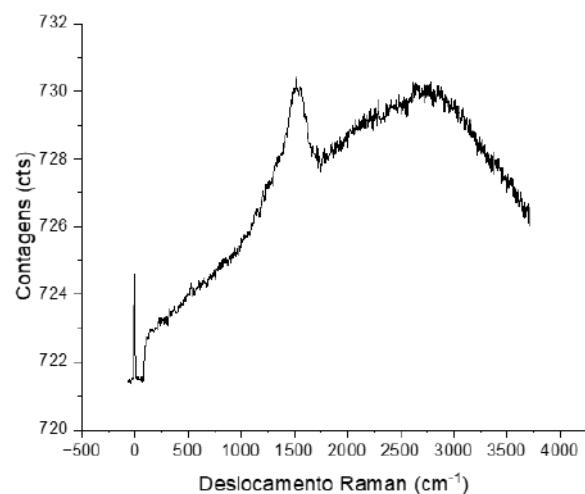


Figura 42 – Espectro Raman da área tratada analisada

Utilizando os resultados acima, é notável a mudança estrutural produzida pelo tratamento. Na imagem de microscopia óptica vemos um filme bem uniforme, com pequena fragmentação do filme. Como a modificação estrutural ocorre com base em uma interação por colisão, o ion incidente provoca uma desordem maior no material, a qual resulta no aumento da tensão interna do filme, que acarreta uma fragmentação mais facilitada.

Com relação ao espectro Raman, este é característico de uma estrutura semelhante às anteriores. A deconvolução mostrou o pico da banda G em  $1526.5\text{ cm}^{-1}$ , com a FWHM sendo  $188.0\text{ cm}^{-1}$ .

Uma análise de microscopia eletrônica de varredura apresenta resultados que indicam que no filme não houve qualquer mudança morfológica da superfície. Dessa forma, podemos concluir que a mudança visualizada no espectro Raman é fruto do fenômeno de knock-on provocado pelo bombardeamento com plasma de hélio.

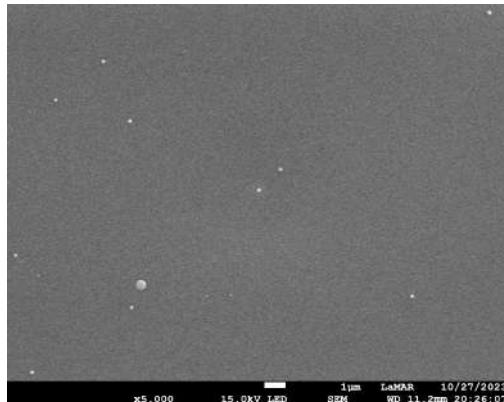


Figura 43 – Imagem de MEV do filme depositado

Levando em conta que esses dois efeitos de modificação competem entre si durante o tratamento, consideramos que o tratamento atinge um "steady state" da espessura da camada modificada que se move em direção ao substrato devido à remoção de material das camadas superiores do filme.

Com isso, podemos obter diversas conclusões do tratamento com plasma de He em nanomateriais tipo polímero. Primeiro, observamos que o efeito de sputtering é um fator relevante do tratamento, segundo, as mudanças morfológicas das nanoestruturas dependem do tamanho inicial dessas estruturas. Nanopartículas pequenas, menores que 100 nm passam por um processo de aglomeração, semelhante à sinterização, já nanopartículas maiores são fragmentadas e formam estruturas disformes após o tratamento.

O bombardeamento induz a formação de anéis hexagonais e ligações carbono  $sp^3$  interligado na matriz hidrogenada e amorfa, que ao comparamos à literatura, obtemos um estrutura de carbono diamond-like altamente hidrogenado. Em suma, o tratamento

com plasma de hélio é capaz de induzir mudanças estruturais completamente diferentes das de outros tratamentos. A seguir, discutiremos a utilização do plasma de hélio em polímeros amorfos como o PMMA.

### 3.4 Filme de PMMA

Assim como descrito no capítulo anterior, produzimos um pó a partir de uma placa de PMMA, que foi dissolvido e pingado em um substrato de silício. Primeiro, a amostra foi analisada por espectroscopia Raman. Os resultados obtidos estão dispostos nas figuras a seguir. As imagens de microscopia óptica foram realizadas centralizando a região analisada por Raman.

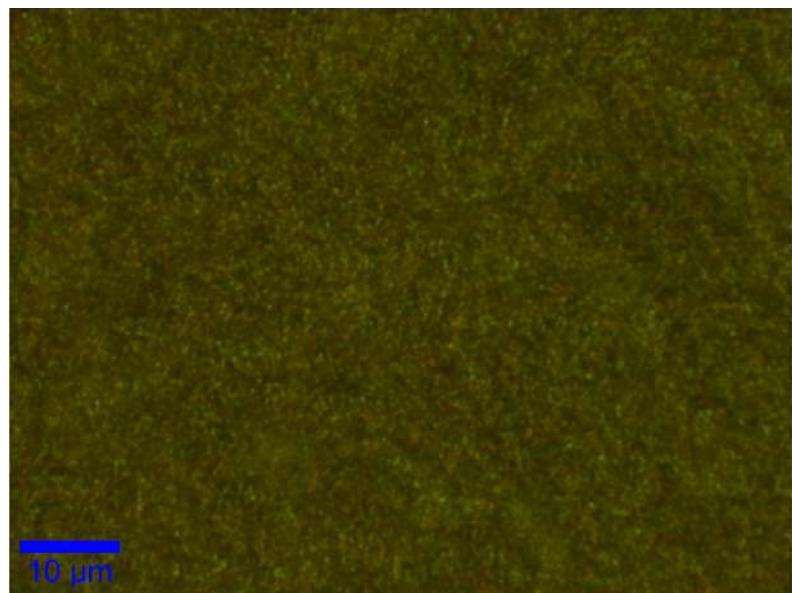


Figura 44 – Imagem de microscopia óptica da região analisada por Raman

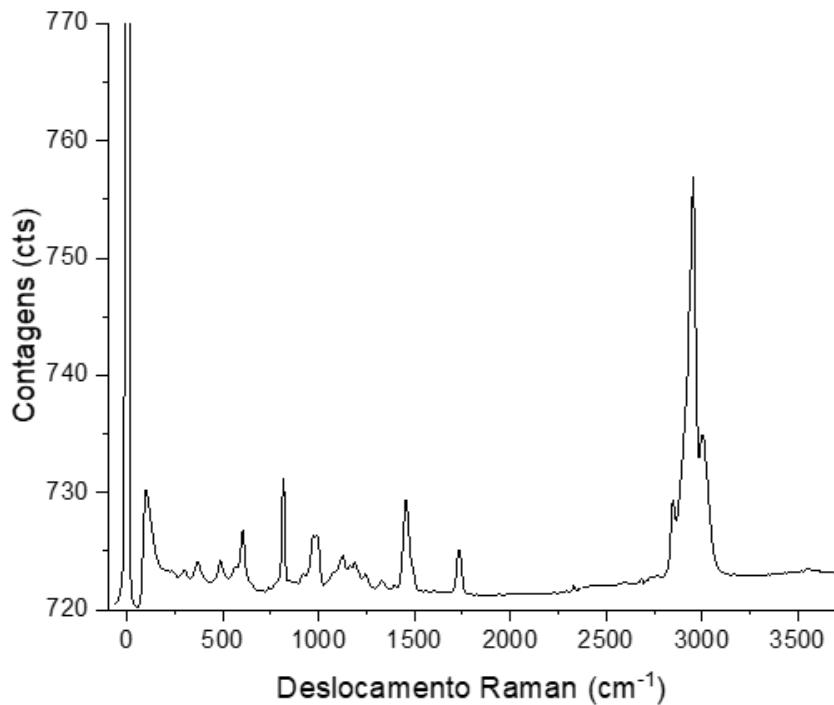


Figura 45 – Espectro Raman do Filme de PMMA antes do tratamento

Com base nesses dados, é possível perceber que o filme pingado se distribuiu sobre o substrato uniformemente. A imagem acima indica que o filme possui uma rugosidade considerável. Agora, com relação ao espectro Raman, encontramos um espectro típico de filmes espessos de PMMA, como abordado na literatura por Jiayao Chen, et al. [26]. O espectro apresenta diversos picos, sendo eles relacionados a ligações entre carbono, oxigênio e hidrogênio. A tabela 5 lista os principais picos do PMMA presentes no espectro.

Posição da banda ( $cm^{-1}$ )	Modo de vibração
814	$C - O - C$
990	$O - C$
1122	$C - C$
1240	$C - O$
1330	$CH_2$
1456	$O - CH_3$
1730	$C = O$
2847	$CH_2$
2953	$\alpha - CH_3$
3002	$OCH_3$

Tabela 5 – Indexação de picos do espectro Raman do filme de PMMA não tratado

Após a análise, realizamos imagens de MEV a fim de discutir sobre a estrutura da amostra. Os resultados obtidos estão dispostos na figura a seguir.

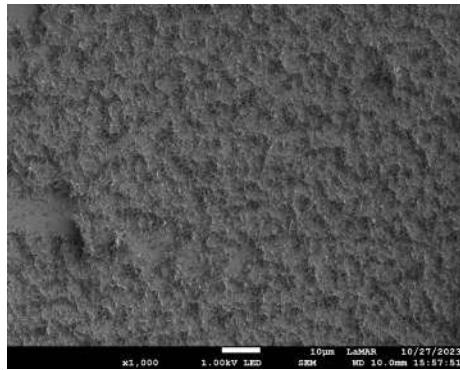


Figura 46 – Imagem de MEV do filme de PMMA pingado

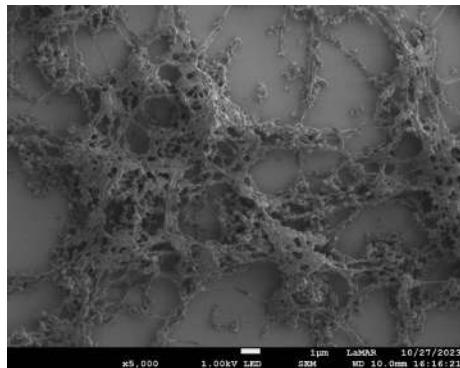


Figura 47 – Imagem de MEV do filme de PMMA pingado com maior aumento

Utilizando as imagens de MEV, podemos obter agora informações no morfologia do filme pingado. Dessa forma, temos que o filme obtido apresenta uma estrutura não lisa, com aglomeração significativa ao longo de toda amostra, a qual pode ser notada na imagem de maior aumento. A partir desta, também podemos concluir que a estrutura apresenta uma estrutura filamentar, que é visível em toda a extensão da amostra.

A partir disso, realizamos o tratamento de plasma de He por 15 minutos e refazemos os teste anteriores. A figura a seguir corresponde ao espectro Raman da mesma amostra após o tratamento.

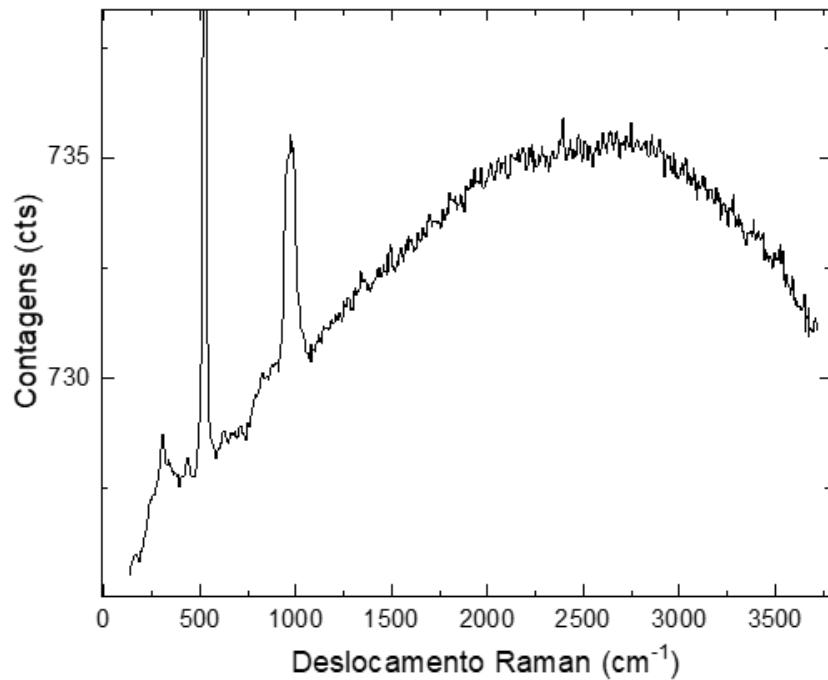


Figura 48 – Espectro Raman da amostra de filme de PMMA pingado após o tratamento

Após o tratamento, o espectro obtido apresenta duas diferenças importantes em relação ao espectro original. A primeira diferença obtida é a relação de intensidade entre os picos presentes no espectro. É perceptível a redução de intensidade da maioria dos picos do PMMA, e o aumento dos picos em  $523\text{ cm}^{-1}$  e  $940\text{ cm}^{-1}$ , que correspondem ao pico do silício, indicando que a espessura da amostra foi reduzida, permitindo um número maior de contagens provindo do substrato. Outro aspecto marcante presente neste espectro é o aumento do background fotoluminescente. A fotoluminescência é intensa o suficiente para sobrepor o sinal Raman dos picos do PMMA.

Levando em consideração a dinâmica do tratamento pelo bombardeamento de íons sobre a amostra, podemos atribuir a mudança do background do espectro a uma reestruturação da camada modificada. O impacto dos íons de He provoca um efeito cascata na estrutura do PMMA, induzindo a formação de novas ligações. A estrutura final obtida possui um gap óptico menor que a energia de excitação do laser, que permite a ocorrência do efeito de fotoluminescência.

Com isso, podemos concluir que o tratamento com plasma de He produz modificações estruturais significativas em polímeros amorfos que se evidencia pelo aparecimento de um fundo fotoluminescente.

Além disso, também realizamos uma análise por microscopia eletrônica de varredura.

As imagens obtidas da amostra tratada estão dispostas a seguir.

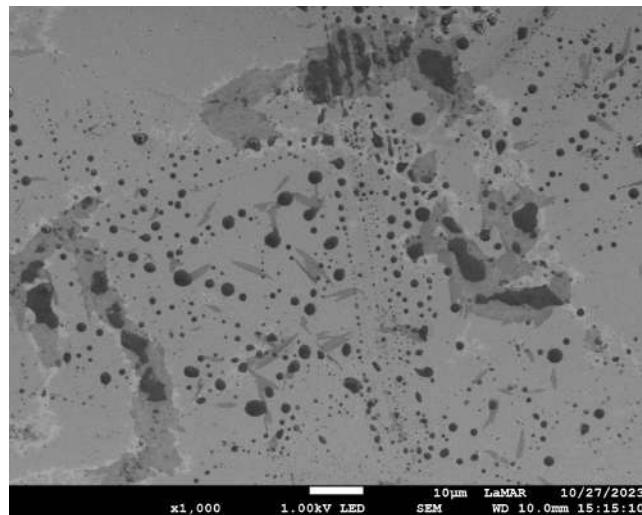


Figura 49 – Imagem de MEV do filme de PMMA pingado após o tratamento

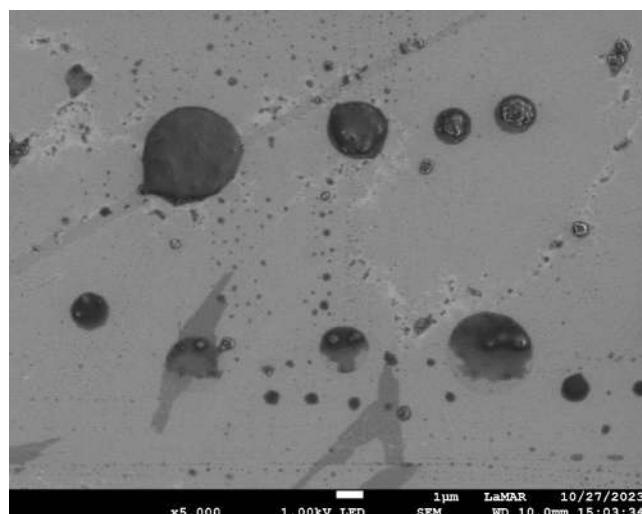


Figura 50 – Imagem de MEV do filme de PMMA pingado após o tratamento com maior aumento

Com base nessas imagens, é possível perceber que uma parte significativa da amostra foi retirada, como ocorreu outras amostras. Além disso, também percebemos que a amostra resultante é constituída de aglomerados que foram compactados pelo tratamento. Pela imagem 49, temos que essa morfologia é encontrada em grandes regiões da amostra, indicando ser a estrutura comumente produzida pelo tratamento em filmes de PMMA. Também é possível notar pequenas nanopartículas ao longo da amostra, o que indica uma pequena parcela da amostra retém sua morfologia inicial.

Dessa forma, temos que o tratamento de plasma de He modifica significativamente a morfologia da amostra, em que aglomerados formam estruturas mais compactas pós tratamento e parte da amostra é retirada por um processo de sputtering.

## 4 Conclusão

Nesta dissertação, procuramos explorar o potencial do tratamento por plasma de hélio na modificação superficial de materiais à base de carbono. Vale notar que tal tratamento ainda não foi bem explorado na literatura, especialmente modificações estruturais utilizando o bombardeamento com baixa energia. Para isto, utilizamos amostras poliméricas e estruturas de carbono tipo polímero, de forma a avaliar a mudança estrutural numa base variada de amostras desse tipo.

A abordagem escolhida nos permite avaliar de forma relativamente precisa a mudança superficial provocada pelo tratamento. Com isso, obtivemos imagens de alta resolução das estruturas criadas, da mudança na quantidade de material, assim como espectros Raman indicando uma mudança clara na estrutura da superfície. Nas amostras de nanopartículas, obtivemos uma estrutura semelhante a uma amostra sinterizada, em que as nanopartículas se fundiram entre si.

Nas estruturas obtidas pós tratamento que foram estudadas por espectroscopia Raman, observa-se uma mudança superficial significativa, resultado da indução de reestruturação da camada modificada, principalmente pela indução de ligações C-C. Essa mudança estrutural se manifesta na mudança de gap óptico da camada modificada percebida pela redução da fotoluminescência no filme e na nanopartículas tipo polímero, e no aparecimento da fotoluminescência na amostra de PMMA, material previamente transparente em relação ao comprimento de onda utilizado.

A inhomogeneidade das amostras apresentam-se como um empecilho para um controle maior sobre o tratamento utilizado, considerando principalmente a taxa de erosão do plasma de He e a profundidade máxima dos íons incidentes. A produção de uma fina e uniforme é ideal para o controle completo do tratamento. Com isso, se faz necessário uma análise mais cuidadosa em trabalhos futuros sobre a taxa de erosão do tratamento com plasma de He.

## Referências

- 1 SUGIURA, H. et al. Gas-phase and film analysis of hydrogenated amorphous carbon films: Effect of ion bombardment energy flux on sp<sub>2</sub> carbon structures. *Diamond and Related Materials*, v. 104, p. 107651, 2020. ISSN 0925-9635. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925963519305631>>. Citado na página 14.
- 2 LIANG, H. et al. Synthesis and structure of nitrogenated tetrahedral amorphous carbon films prepared by nitrogen ion bombardment. *Applied surface science*, Elsevier, v. 257, n. 15, p. 6945–6951, 2011. Citado na página 14.
- 3 SOUZA, F. N. *Caracterização de revestimento de filme de carbono tipo diamante depositado sobre resina a base de polimetilmetacrilato*. Tese (Doutorado) — Universidade Federal Fluminense, 2015. Citado na página 14.
- 4 ROBERTSON, J. Diamond-like amorphous carbon. *Materials science and engineering: R: Reports*, Elsevier, v. 37, n. 4-6, p. 129–281, 2002. Citado 7 vezes nas páginas 15, 16, 17, 24, 25, 26 e 27.
- 5 CASIRAGHI, C. et al. Bonding in hydrogenated diamond-like carbon by raman spectroscopy. *Diamond and Related Materials*, Elsevier, v. 14, n. 3-7, p. 1098–1102, 2005. Citado 4 vezes nas páginas 17, 25, 43 e 44.
- 6 FRANCESCHINI, D. Growth, structure, and properties of plasma-deposited amorphous hydrogenated carbon-nitrogen films. *Handbook of Thin Films*, Elsevier, p. 649–676, 2002. Citado 4 vezes nas páginas 17, 20, 21 e 26.
- 7 ERDEMIR, A.; DONNET, C. Tribology of diamond-like carbon films: recent progress and future prospects. *Journal of Physics D: Applied Physics*, IOP Publishing, v. 39, n. 18, p. R311, 2006. Citado na página 18.
- 8 ANGUS, J. C.; JANSEN, F. Dense diamondlikehydrocarbons as random covalent networks. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, American Vacuum Society, v. 6, n. 3, p. 1778–1782, 1988. Citado na página 18.
- 9 HSU, J.-S.; TZENG, S.-S.; WU, Y.-J. Influence of hydrogen on the mechanical properties and microstructure of dlc films synthesized by rf-pecvd. *Vacuum*, Elsevier, v. 83, n. 3, p. 622–624, 2008. Citado na página 19.
- 10 ROBERTSON, J. Recombination and photoluminescence mechanism in hydrogenated amorphous carbon. *Physical Review B*, APS, v. 53, n. 24, p. 16302, 1996. Citado na página 20.
- 11 ANDÚJAR, J. et al. Optical emission spectroscopy of rf glow discharges of methanesilane mixtures. *Thin Solid Films*, v. 317, n. 1, p. 120–123, 1998. Citado na página 21.

12 WINCHESTER, M. R.; PAYLING, R. Radio-frequency glow discharge spectrometry:: A critical review. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, v. 59, n. 5, p. 607–666, 2004. Citado na página 21.

13 JACOB, W. Surface reactions during growth and erosion of hydrocarbon films. *Thin solid films*, Elsevier, v. 326, n. 1-2, p. 1–42, 1998. Citado na página 22.

14 SINGH, R. Cv raman and the discovery of the raman effect. *Physics in Perspective*, Springer, v. 4, p. 399–420, 2002. Citado na página 24.

15 BUMBRAH, G. S.; SHARMA, R. M. Raman spectroscopy–basic principle, instrumentation and selected applications for the characterization of drugs of abuse. *Egyptian Journal of Forensic Sciences*, Elsevier, v. 6, n. 3, p. 209–215, 2016. Citado na página 24.

16 SALETNIK, A.; SALETNIK, B.; PUCHALSKI, C. Overview of popular techniques of raman spectroscopy and their potential in the study of plant tissues. *Molecules*, v. 26, n. 6, 2021. Citado na página 25.

17 PETER, Y.; CARDONA, M. *Fundamentals of semiconductors: physics and materials properties*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2010. Citado na página 25.

18 TUINSTRA, F.; KOENIG, J. L. Raman spectrum of graphite. *The Journal of chemical physics*, American Institute of Physics, v. 53, n. 3, p. 1126–1130, 1970. Citado na página 26.

19 SCHWAN, J. et al. Raman spectroscopy on amorphous carbon films. *Journal of Applied Physics*, American Institute of Physics, v. 80, n. 1, p. 440–447, 1996. Citado na página 26.

20 ROBERTSON, J.; OREILLY, E. Electronic and atomic structure of amorphous carbon. *Physical Review B*, APS, v. 35, n. 6, p. 2946, 1987. Citado 2 vezes nas páginas 27 e 43.

21 FERRARI, A. C.; ROBERTSON, J. Interpretation of raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Physical review B*, APS, v. 61, n. 20, p. 14095, 2000. Citado na página 27.

22 UMAROV, F. F.; DZHURAKHALOV, A. A. Ion bombardment-induced surface effects in materials. *Radiation Effects in Materials*, IntechOpen London, UK,, p. 807, 2016. Citado na página 27.

23 GOLDSTEIN, J. I. et al. *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*. [S.l.]: springer, 2017. Citado na página 36.

24 XUE, L.; HAN, Y. Pattern formation by dewetting of polymer thin film. *Progress in Polymer Science*, v. 36, n. 2, p. 269–293, 2011. Citado na página 50.

25 HOLMES, M. A.; MACKAY, M. E.; GIUNTA, R. K. Nanoparticles for dewetting suppression of thin polymer films used in chemical sensors. *Journal of Nanoparticle Research*, Springer, v. 9, p. 753–763, 2007. Citado na página 50.

26 CHEN, J. et al. The glass-transition temperature of supported pmma thin films with hydrogen bond/plasmonic interface. *Polymers*, v. 11, p. 601, 04 2019. Citado na página 58.