



UNIVERSIDADE FEDERAL DO TRIÂNGULO MINEIRO
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE MESTRADO PROFISSIONAL EM INOVAÇÃO TECNOLÓGICA

Flavio Henrique Oliveira Carvalho

SÍNTESE DE NANOESTRUTURAS DE CARBONO UTILIZANDO
PLASMAS FRIOS

Uberaba-MG
2013

FLAVIO HENRIQUE OLIVEIRA CARVALHO

SÍNTESE DE NANOESTRUTURAS DE CARBONO UTILIZANDO
PLASMAS FRIOS

Dissertação apresentada ao Programa
de Mestrado Profissional em Inovação
Tecnológica da Universidade Federal
do Triângulo Mineiro para defesa do
Título de Mestre.

Orientador: Professor Doutor Rogério
Valentim Gelamo

Uberaba-MG
2013

**Catálogo na fonte: Biblioteca da Universidade Federal do
Triângulo Mineiro**

C323s Carvalho, Flavio Henrique Oliveira
Síntese de nanoestruturas de carbono utilizando plasmas frios / Flavio
Henrique Oliveira Carvalho. -- 2013.
75 f. : il., fig., graf., tab.

Dissertação (Mestrado Profissional em Inovação Tecnológica) -- Uni-
versidade Federal do Triângulo Mineiro, Uberaba, MG, 2013.
Orientador: Prof. Dr. Rogério Valentim Gelamo

1. Materiais nanoestruturados. 2. Carbono. 3. Deposição química de va-
por. 4. Microondas. 5. Silício. I. Gelamo, Rogério Valentim. II. Universida-
de Federal do Triângulo Mineiro. III. Título.

CDU 620.3

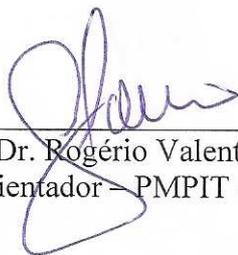
FLAVIO HENRIQUE OLIVEIRA CARVALHO

SÍNTESE DE NANOESTRUTURAS DE CARBONO UTILIZANDO
PLASMAS FRIOS

Trabalho de conclusão apresentado ao
Programa de Mestrado Profissional em
Inovação Tecnológica da Universidade
Federal do Triângulo Mineiro, como requisito
para obtenção do título de mestre.

Uberaba, 15 de abril de 2013

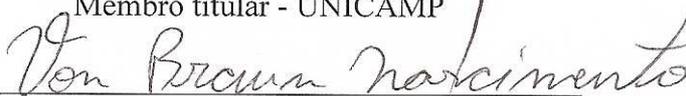
Banca Examinadora:



Prof. Dr. Rogério Valentim Gelamo
Orientador – PMPIT - UFTM



Prof. Dr. Mário Bica de Moraes
Membro titular - UNICAMP



Prof. Dr. Von Braun Nascimento
Membro Titular – UFMG

RESUMO

O objetivo deste trabalho se resume no aperfeiçoamento de uma das técnicas para obtenção de filmes finos compostos por materiais de carbono nanoestruturados. Estes filmes foram depositados em lâminas de silício, com recobrimento de metais de transição. O processo de deposição ocorreu em temperaturas relativamente baixas, sem a necessidade de prévio aquecimento do substrato.

A técnica utilizada é a deposição química de vapor assistida por plasma (PECVD) realizado em um sistema reprodutível de baixo custo, graças a utilização de micro-ondas como fonte de radiação além da utilização de acetileno como fonte de carbono.

Trabalhando com o sistema de vácuo com valores de pressão da ordem de 210 mTorr, é possível um gasto mínimo com reagentes para síntese do filme e geração quase nula de resíduos tornando o processo amplamente viável economicamente e ambientalmente.

As etapas do processo foram monitoradas com aferição da pressão e temperatura durante a formação dos filmes e posteriormente foram caracterizados utilizando microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia EDS e Raman.

A técnica se mostrou satisfatória para obtenção de nanoestruturas de carbono com diversas características, mais especificamente nanofibras de carbono, sem danos ao sistema substrato-catalisador, graças às baixas temperaturas utilizadas em todas as deposições.

Palavras-chave: Materiais nanoestruturados, carbono, deposição química de vapor, microondas, silício.

ABSTRACT

The objective of this work is summarized in the enhancement of techniques for obtaining thin films of nanostructured carbon materials. These films were deposited on silicon platform covered with transition metals. The deposition process occurred at low temperatures, without the need for preheating the substrate and metal used.

The technique is Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD), performed in a highly reproducible system, low cost, due the use of microwave as a radiation source and the use of acetylene as a carbon source.

Working with vacuum system pressure values of the order of 210 mTorr, it is possible with minimum reagents for the film, and without generates pollution, making a viable process economically and environmentally.

The steps of the processes were monitored with measurement of pressure and temperature during the film formation and subsequently were characterized using scanning electron microscope and submitting a sample for EDS and Raman spectroscopy.

The technique has proved satisfactory to obtain carbon nanostructures with various characteristics, specifically carbon nanofibers, without prejudice to the structure of the substrate due to the low temperatures reached.

Keywords: Nanostructured materials, carbon, chemical vapor deposition, microwave, silicon.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

| | |
|--|----|
| Figura 1. Estrutura do diamante, grafite, fulereno e nanotubos de carbono..... | 12 |
| Figura 2. Componentes básicos de um MEV..... | 19 |
| Figura 3. Espectro EDS de amostras de solo..... | 21 |
| Figura 4. Espectroscopia Raman de nanotubos de carbono | 23 |
| Figura 5. Espectroscopia Raman de filmes de diamante..... | 23 |
| Figura 6. Sistema PECVD..... | 25 |
| Figura 7. Imagens AFM dos substratos..... | 31 |
| Figura 8. Nanoestruturas depositadas em 100 mTorr de acetileno..... | 33 |
| Figura 9. Nanoestruturas depositadas em 34 mTorr de acetileno..... | 34 |
| Figura 10. Nanoestruturas depositadas em 64 mTorr de acetileno..... | 35 |
| Figura 11. Nanoestruturas depositadas em 70 mTorr de acetileno, com Ni 3, 10 e 30 nm..... | 36 |
| Figura 12. Nanoestruturas depositadas em 70 mTorr de acetileno, em Cu 3 e 10 nm e níquel 60 nm | 37 |
| Figura 13. Nanoestruturas depositadas em 79 mTorr de acetileno..... | 38 |
| Figura 14. Nanoestruturas depositadas em 84 mTorr de acetileno..... | 39 |
| Figura 15. Diferentes nanoestruturas de acordo com a pressão de acetileno..... | 40 |
| Figura 16. Comportamento da temperatura em função do tempo para 3 diferentes pressões durante descargas de plasma usando argônio..... | 41 |
| Figura 17. Espectro EDS do filme depositado a 79 mTorr de acetileno, em substrato de silício recoberto com 3 nanômetros de Níquel..... | 42 |
| Figura 18. Espectro Raman do filme depositado a 79 mTorr de acetileno, em substrato de silício recoberto com 3 nanômetros de Níquel..... | 43 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1. Categorias de propriedades e aplicações de filmes finos..... | 16 |
| Tabela 2. Condições gerais de deposição dos filmes..... | 27 |
| Tabela 3. Condições de deposição dos filmes em silício recoberto por filme de 3 nm de níquel sob diferentes pressões de acetileno e argônio..... | 28 |
| Tabela 4. Condições de deposição dos filmes em silício recoberto por filme de 3 nm de cobre sob diferentes pressões de acetileno e argônio..... | 28 |
| Tabela 5. Condições de deposição dos filmes em silício recoberto por filme de 10 nm de níquel sob diferentes pressões de acetileno e argônio..... | 28 |
| Tabela 6. Condições de deposição dos filmes em silício recoberto por filme de 10 nm de cobre sob diferentes pressões de acetileno e argônio..... | 29 |
| Tabela 7. Condições de deposição dos filmes em silício recoberto por filme de 30 nm de níquel sob diferentes pressões de acetileno e argônio..... | 29 |
| Tabela 8. Condições de deposição dos filmes em silício recoberto por filme de 60 nm de níquel sob diferentes pressões de acetileno e argônio..... | 29 |
| Tabela 9. Principais características das deposições dos filmes de carbono..... | 32 |

SUMÁRIO

| | |
|--|----|
| 1 INTRODUÇÃO..... | 10 |
| 2 REVISÃO TEÓRICA..... | 11 |
| 2.1 O CARBONO E SEUS ESTADOS HÍBRIDOS..... | 11 |
| 2.1.1 Carbono amorfo..... | 12 |
| 2.1.2 Fullerenos..... | 13 |
| 2.1.3 Nanotubos de carbono..... | 13 |
| 2.1.4 Nanofibras de carbono..... | 14 |
| 2.1.5 Grafeno..... | 14 |
| 2.1.6 Outras nanoestruturas de carbono..... | 15 |
| 2.2 FILMES FINOS..... | 15 |
| 2.3 DEPOSIÇÃO DE FILMES DE CARBONO..... | 16 |
| 2.3.1 Deposição química de vapor assistida por plasma..... | 17 |
| 2.4 Ferramentas utilizadas para caracterização..... | 18 |
| 2.4.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)..... | 18 |
| 2.4.2 Microscopia de força atômica (AFM)..... | 20 |
| 2.4.3 Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS)..... | 20 |
| 2.4.4 Espectroscopia Raman..... | 21 |
| 3 MATERIAIS E MÉTODOS..... | 24 |
| 3.1 Deposição dos filmes..... | 24 |
| 3.2 Substratos..... | 25 |
| 3.3 Catalisadores..... | 26 |
| 3.4 Processo de deposição..... | 26 |
| 3.5 Caracterização dos filmes..... | 30 |
| 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES..... | 30 |

| | | |
|-------|--|----|
| 4.1 | Imagens AFM dos substratos..... | 31 |
| 4.2 | Pressão utilizada na câmara de deposição..... | 32 |
| 4.2.1 | Pressão 100 mTorr acetileno..... | 33 |
| 4.2.2 | Pressão 34 mTorr acetileno..... | 34 |
| 4.2.3 | Pressão 64 mTorr acetileno..... | 35 |
| 4.2.4 | Pressão 70 mTorr acetileno..... | 36 |
| 4.2.5 | Pressão 79 mTorr acetileno..... | 38 |
| 4.2.6 | Pressão 84 mTorr acetileno..... | 39 |
| 4.3 | Evolução do crescimento de nanoestruturas..... | 40 |
| 4.4 | Temperatura no interior da câmara PECVD..... | 41 |
| 4.5 | Análises espectroscópicas dos filmes..... | 42 |
| 4.5.1 | Espectro EDS..... | 42 |
| 4.5.2 | Espectro Raman..... | 43 |
| 5 | CONCLUSÃO..... | 45 |
| | BIBLIOGRAFIA..... | 46 |
| | APÊNDICE..... | 49 |

1 INTRODUÇÃO

O trabalho descrito nesta dissertação relata a obtenção de filmes finos nanoestruturados de carbono produzidos em temperaturas relativamente baixas, próximas à temperatura ambiente.

A técnica utilizada nesse trabalho foi a deposição química de vapor assistida por plasma, em inglês *Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition - PECVD* utilizando o sistema implementado no laboratório de filmes finos e processos por plasma da UFTM. Para a caracterização das amostras foram utilizadas as técnicas de microscopia eletrônica de varredura (SEM), espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS) e espectroscopia Raman em colaboração do Centro de Componentes Semicondutores da UNICAMP.

O trabalho está separado basicamente em quatro partes, a primeira delas é uma revisão da literatura, abordando o carbono e suas nanoestruturas. As aplicações das diversas formas alotrópicas do carbono estão relatadas em um breve resumo ainda presente na primeira parte do trabalho. Em seguida uma pequena descrição das principais técnicas de produção presentes nos estudos relativos a materiais nanoestruturados de carbono.

A segunda parte é composta pela metodologia utilizada na obtenção dos filmes finos bem como os materiais necessários para realização do processo. A terceira parte é a discussão acerca dos resultados obtidos com a análise dos dados contidos nas imagens de microscopia e espectros Raman de algumas das amostras, e finalizando o trabalho, a quarta parte se concentra em sua conclusão.

Um apêndice é disponibilizado no final do trabalho com as imagens que não estão presentes na seção de resultados, já que contamos com uma grande quantidade de imagens de MEV.

Nos parágrafos que se seguem, estão descritas as hibridizações do carbono e as principais nanoestruturas de carbono, com uma pequena explicação sobre a nanociência particular de cada uma. Alguns exemplos de suas aplicações estão presentes nos parágrafos e logo após um resumo das principais técnicas para sua obtenção, além dos recursos presentes nos laboratórios para sua caracterização.

O objetivo principal do trabalho é a obtenção de nanoestruturas de carbono em temperaturas próximas da ambiente, para com isto, obter uma técnica de deposição de filmes de carbono em substratos sensíveis à temperatura. O que abriria a possibilidade de integração de estruturas nanométricas de carbono em silício, por exemplo, de modo a obter dispositivos eletrônicos com esses materiais.

2 REVISÃO TEÓRICA

2.1 O Carbono e seus estados híbridos

O elemento químico carbono, possui a qualidade de hibridizar seus orbitais mais externos permitindo a realização de ligações e geometrias moleculares diferenciadas tornando-o o elemento mais versátil encontrado na natureza.

São três os estados híbridos do átomo do carbono sp , sp^2 e sp^3 , resultado da mistura de seus orbitais mais externos. Os carbonos sp , sp^2 e sp^3 são encontrados em compostos diversos de carbono e seus aglomerados, que possuem características únicas explicadas por diferentes ligações atômicas e geometrias provocadas pela configuração que os estados híbridos do carbono promovem, por exemplo, o carbono sp favorece a formação de cadeias, o carbono sp^2 a formação de estruturas planares e o sp^3 estruturas tetraédricas (DRESSELHAUSS; DRESSELHAUSS; AVOURIS, 2001).

Em se tratando dos estados híbridos do átomo do carbono, quando ocorrem interações somente entre átomos de carbono formando materiais com propriedades diferentes, ocorre um fenômeno chamado alotropia. Os alótropos mais conhecidos do carbono são o grafite com carbonos sp^2 e o diamante com sp^3 . Os dois estados de hibridização definem a estrutura, e conseqüentemente, as propriedades dos materiais em volume, também chamados *bulk*, e dos materiais nanoestruturados, ou nanoestruturas de carbono (DRESSELHAUSS; DRESSELHAUSS; AVOURIS, 2001).

Exemplificando como os tipos de carbono influenciam as propriedades de seus materiais vamos tomar como exemplo os dois alótropos clássicos do carbono, grafite e diamante. No diamante está presente carbonos sp^3 , que conforme foi descrito, forma estruturas tetraédricas com ângulos entre ligações de $109^{\circ}28'$ e distância de 1,56 Å, ligações covalentes de forte atração eletrostática em todas as direções da estrutura cúbica de face centrada do diamante, explicando sua alta dureza (ROBERTSON, 1992).

O grafite possui carbono sp^2 , em sua estrutura cristalina forma uma estrutura planar de hexágonos de carbono, uma grade nanométrica denominada *grafeno*, esta estrutura é muito resistente a tração e compressão pois suas ligações são mais fortes que a do diamante, com distância de 1,42 Å, porém apesar da alta resistência das “folhas” de grafeno, elas são finitas e possuem uma fraca interação de van der Waals entre elas, isso explica a maleabilidade do grafite devido ao fácil cisalhamento paralelo ao plano dos grafenos.

Existe uma forma de carbono que não obedece a uma regularidade cristalina possuindo carbono sp^2 e sp^3 mesclando propriedades do grafite e do diamante, chamada de *carbono amorfo*. Também há outra estrutura de carbono que possui uma resistência muito grande à tração, a *fibra de carbono* que apresenta uma grande quantidade de carbono sp^2 .

Embora nas nanoestruturas de carbono a hibridização sp^2 ocorra com mais frequência, a hibridização sp^3 pode também estar presente no

material, formando estruturas sem regularidade cristalina, como é o caso do filme de carbono amorfo, que possui os dois tipos de carbono hibridizado. Quanto a estruturas com carbono sp^2 as mais comuns são: grafite, fulerenos, nanotubos de carbono, nanofibras de carbono e grafeno (ROA, 2008). Algumas estruturas de carbono estão presentes na figura 1.

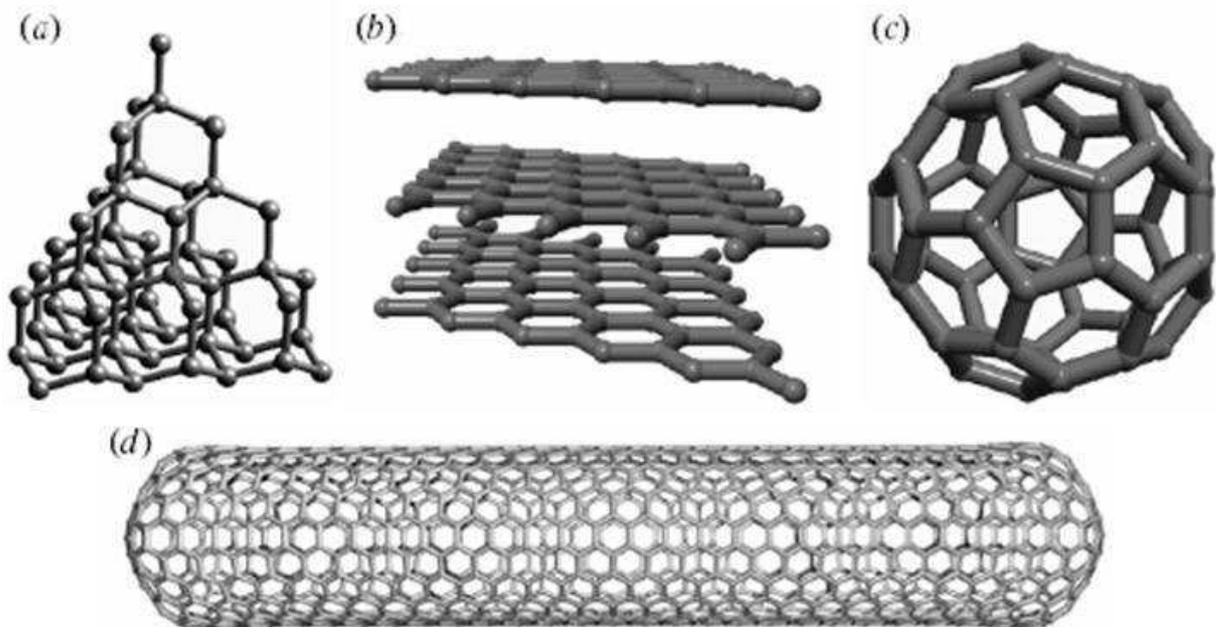


Figura 1: Estrutura do (a) Diamante, (b) Grafite, (c) Fulerenos e (d) Nanotubo de carbono. (ROA, 2008)

2.1.1 Carbono amorfo

Carbono amorfo é um arranjo de átomos de carbono que não possui uma regularidade cristalina ao longo de sua estrutura, estão presentes ligações sp^2 e sp^3 em sua totalidade, além da presença de outros átomos como hidrogênio, por exemplo.

Os filmes de carbono amorfo têm uma importante relevância, devido às propriedades eletrônicas, óticas, mecânicas e tribológicas, e dependendo da forma como é depositado, é possível o controle para o uso destas propriedades (MERKULOV et al., 2001). Uma forma de carbono amorfo com aplicações vantajosas é o DLC (diamond like carbon) que substitui o diamante para fins práticos com a vantagem do baixo custo (GRILL, 1999). Este material promove um incremento nas propriedades de materiais, como por exemplo, brocas para perfuração, além de outras propriedades que dependem da porcentagem de hidrogênio presente no carbono amorfo.

2.1.2 Fullerenos

Graças aos estudos de Harold Walter Kroto *et al*, uma nova forma alotrópica do carbono, o *C60 buckminster fullerene*, (KROTO, H W., HEATH J. R., O'BRIEN, J. C., CURT, R. F. & SMALLEY, 1985) deu aos cientistas um novo caminho de estudos culminando na criação da *nanociência* e da *nanotecnologia*.

O nome foi dado em homenagem a Richard Buckminster Fuller, autor do projeto do *domo geodésico* que possui semelhança com as estruturas dos fulerenos.

2.1.3 Nanotubos de carbono

Os nanotubos de carbono consistem em nanocilindros compostos por folhas de grafeno. Quando são perfeitos, dois tipos de nanotubos resumem a maioria de suas qualidades podendo ter uma única parede ou formar um arranjo coaxial com várias paredes concêntricas. São chamados de nanotubos de carbono de parede simples e nanotubos de carbono de parede múltipla ou “single-wall carbon nanotubes-SWCN” e “multi-wall carbon nanotubes”(HERBST, 2004). Desde sua primeira observação(IIJIMA, 1991) têm sido alvo de vários estudos e como o grafeno, possuem propriedades notáveis.

Os estudos que envolvem os nanotubos de carbono indicaram propriedades eletrônicas interessantes, variando de acordo com seu arranjo estrutural, que vão desde diferenças na geometria até o número de paredes de sua estrutura que permitem a constatação de propriedades metálicas ou semicondutoras dos nanotubos (DRESSELHAUS; DRESSELHAUS; PIMENTA, 1999).

Além de propriedades eletrônicas, os nanotubos possuem outras propriedades levando ao seu uso em diversas aplicações em potencial, como, imobilização de proteínas, produção de nanocompósitos, tecidos eletrônicos, biossensores e biomarcadores (GOMES; FILHO, 2007), aplicações que mesmo em escala laboratorial provocam empolgação devido as possibilidades que os nanotubos que podem gerar, uma delas são músculos artificiais (FOROUGHI et al., 2011), outra é a possibilidade da geração de energia elétrica (CHOI et al., 2010).

Os nanotubos de carbono também podem ser utilizados para produção de fitas de grafeno (KOSYNKIN et al., 2009) servindo como meio de deposição do grafeno em dispositivos eletrônicos (XIONG et al., 2011), também trazem a possibilidade de materiais eletrônicos flexíveis (TAKAHASHI et al., 2011), gerando novos meios para a produção de interfaces eletrônicas.

As possibilidades que envolvem a tecnologia dos nanotubos de carbono, transcendem a tecnologia dos dispositivos atuais, levando-a por rumos que ainda não foram trilhados, trazendo potenciais soluções para problemas como a disponibilidade e o aproveitamento de recursos naturais e energéticos.

2.1.4 Nanofibras de carbono

A diferença entre as nanofibras de carbono (*carbon nanofibers – CNF's*) e os nanotubos de carbono de parede múltipla se dão em pequenos aspectos, como a desordem da estrutura cristalina ao longo do filamento. A nanofibra é considerada uma outra classe de nanoestrutura de carbono, além do grafeno, dos nanotubos e dos fulerenos, sua estrutura também é baseada em carbonos hibridizados na forma sp^2 e muitas das vezes existe uma certa confusão em relação a alguns tipos de nanotubos de carbono tipo bambu (*bamboo-like*), esqueleto de peixe (*herring-bone*) e empilhamento de copos (*stacked-cup*), mas a estrutura geral da nanofibra de carbono acaba apresentando desordens e também ligações pendentes ao longo do filamento, que certamente são preenchidos com hidrogênio (*dangling bonds*). Esta desordem acaba por facilitar a síntese, pois necessita de um processo com menor fornecimento de energia, como temperatura e maior controle no crescimento, maior capacidade de decoração (MELECHKO et al., 2007) e conseqüentemente maior capacidade de funcionalização, possuindo as nanofibras de carbono um vasto campo de aplicação, sendo assim, essa classe de material também tem sua importância na área de ciência de materiais, em especial com relação ao seu emprego em sensores químicos e biológicos.

2.1.5 Grafeno

Grafeno é uma estrutura composta por uma grade de átomos de carbono sp^2 estruturada em hexágonos, porém com espessura muito fina, chegando a apenas uma camada atômica. Isolado pela primeira vez por esfoliação do grafite (NOVOSELOV et al., 2004) tem se mostrado um material extremamente promissor e com a demonstração desta possibilidade, a busca por novas técnicas cresce constantemente e com o tempo, se tornam mais viáveis e funcionais com possibilidades que tornam possível sua produção em larga escala (KIM et al., 2009).

A evolução das aplicações utilizando grafeno caminha em ritmo acelerado, desde que, observações experimentais demonstraram suas incríveis propriedades eletrônicas (NOVOSELOV et al., 2004). Com o passar do tempo, os estudos com o grafeno mostraram que este material não seria revolucionário apenas para a indústria eletrônica, apesar de ser o alvo principal. Suas propriedades mecânicas (LEE et al., 2008) indicaram que seu uso na engenharia estrutural era perfeitamente possível. Atualmente as barreiras que eventualmente foram encontradas para o uso do grafeno vão diminuindo de acordo com que os resultados aparecem, demonstrando também que suas propriedades óticas podem ser utilizadas em diversos dispositivos (THONGRATTANASIRI; KOPPENS; GARCÍA DE ABAJO, 2012).

Com o passar do tempo, propriedades antes não desejadas para um material, passam a ser importantes em determinada aplicação. Esse é um processo bastante familiar na área de ciência de materiais. Como

exemplo, há tempos atrás não era possível afirmar que o grafeno seria promissor na área de dispositivos eletrônicos (BRITNELL et al., 2012). Outro exemplo é que defeitos estruturais eram sérios problemas na busca por aplicações, porém atualmente se mostram importantes na área de aplicações do grafeno como sensor químico e biológico (GUNLYCKE; WHITE, 2011).

Um outro desafio na busca da funcionalização de grafeno é sua produção em larga escala. A adaptação de técnicas tradicionais na produção de novos materiais e também de compósitos, ganha espaço dentro dos laboratórios, possibilitando resultados muito satisfatórios, assim, muitos produtos que pareciam distantes se mostram mais próximos, como as telas eletrônicas flexíveis (KIM et al., 2009). Os compósitos de grafeno, mesmo sendo materiais de laboratório, superam as qualidades dos materiais convencionais, como por exemplo, o papel de grafeno (RANJBARTOREH et al., 2011).

Com a demonstração das possibilidades do grafeno, é possível um vislumbre de um salto tecnológico que contemplará vários setores da vida moderna, deixando para trás entraves tecnológicos como escassez de matéria prima e conseqüentemente alto custo de produção.

2.1.6 Outras nanoestruturas de carbono

Além das nanoestruturas citadas acima, existem a ocorrência de outras estruturas, formadas durante os processos de síntese, estruturas como nanooctopus e nanoesferas (MOSHKALEV; ALVES; SWART, 2006).

2.2 Filmes finos

Filmes são finas camadas usadas para o recobrimento de superfícies de materiais, adicionando propriedades que o material em si não possui isoladamente. Com o avanço da nanotecnologia, uma nova classe surgiu, com o intuito da melhoria nos estudos dos materiais, e, apesar da palavra filme sugerir uma fina película para recobrimento, atualmente os filmes são separados em duas categorias, os filmes espessos (*thick-films*) e filmes finos (*thin-films*).

A diferença nos dois filmes apresentados é justamente sua espessura, enquanto o filme espesso pode atingir a escala dos milímetros, os filmes finos estão na escala dos nanômetros, podendo chegar a escala dos micrômetros. São depositados nos materiais em volume (*Bulk*) para adicionar a eles propriedades (SMITH, 1995). Estas propriedades são divididas em seis categorias básicas, segundo a tabela 1.

Tabela 1 (Modificado de SMITH, 1995)

| Categorias de propriedades dos filmes finos | Aplicações típicas |
|---|--|
| Óticas | Coberturas reflexivas/antireflexivas Filtros óticos Decoração Discos de memória (CD's) Guias de onda |
| Elétricas | Isolamento Condução Dispositivos semicondutores Dispositivos pizoelétricos |
| Magnéticas | Discos de memória |
| Químicas | Barreiras contra difusão Proteções anticorrosivas Sensores de líquidos e gases |
| Mecânicas | Coberturas tribológicas Incremento de dureza coberturas adesivas ou anti-adesivas Micromecânica |
| Térmicas | Isolamento térmico dissipadores de calor |

Filmes finos de carbono cobrem todas estas possibilidades, como incremento de propriedades mecânicas, eletrônicas, magnéticas e óticas. Existem diversas formas e técnicas de uso e síntese de filmes finos, além de um gradiente de espessura podendo ser desde um filme monoatômico (NOVOSELOV et al., 2004) até filmes compostos por unidades verticais, como alguns casos de nanotubos de carbono (LÖFFLER et al., 2011).

Atualmente a tecnologia dos filmes finos é largamente utilizada e a tendência para novos usos e substituição de materiais em uso é crescente, pois nesta tecnologia temos a vantagem do alto rendimento com gastos e impactos ambientais pequenos em relação às tecnologias em uso, baseadas, por exemplo, em síntese química convencional.

2.3 Deposição de filmes de carbono

Os métodos para obtenção de carbono nanoestruturado evoluíram bastante desde o início do trabalho com fulerenos (KROTO, H W., HEATH J. R., O'BRIEN, J. C., CURT, R. F. & SMALLEY, 1985) e posteriormente à síntese dos nanotubos de carbono (IIJIMA, 1991). Os métodos utilizados nas primeiras sínteses foram aprimorados no decorrer do tempo, no início contavam com semelhanças como altas temperaturas para sublimar o grafite e atmosferas compostas por gases nobres, geralmente o hélio. Para a obtenção destas temperaturas, um prévio aquecimento e posteriormente o uso de ferramentas mais energéticas como *Ablação por laser* (GUO et al., 1995) ou *descarga por arco* (ANDERSON et al., 1994) com diferenças sutis em ambas as técnicas.

O uso de gases como fonte de carbono é utilizado na técnica de deposição química de vapor (Chemical vapor deposition – CVD) que a partir de 1958 (WALKER; RAKSZAWSKI; IMPERIAL, 1958) tem sido uma das principais técnicas de escolha para obtenção de nanoestruturas de carbono (ROA, 2008).

A técnica se baseia no uso de hidrocarbonetos como fonte de carbono e metais de transição como catalisadores. A temperatura para efeito de catálise é necessária, ou seja, um aquecimento do substrato e do metal catalisador.

O processo possui muitas variáveis como o fato de ser feito em baixas pressões ou em pressão atmosférica, além de uma série de incrementos para modificações de condições e controle de deposição, como fonte de energia, controle da pressão, catalisador, fonte gasosa e temperatura.

2.3.1 Deposição química de vapor assistida por plasma (PECVD)

Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition - PECVD é uma técnica otimizada para deposição de filmes finos em diversos substratos, principalmente aqueles sensíveis à altas temperaturas. Trata-se de uma técnica versátil com várias diferenciações que possibilitam sua aplicação em várias áreas, com a vantagem da utilização em temperaturas baixas em relação as outras técnicas (ROCHA, 2007).

A característica principal da técnica PECVD é a utilização de plasmas frios, que são descargas luminescentes geradas por um processo que envolve ionização de gases. Este plasma é uma fonte adicional de energia para a decomposição dos gases em radicais livres e espécies precursoras do filme, não possíveis em processos químicos convencionais, resultando em menor necessidade de aquecimento da amostra.

O sistema PECVD é uma excelente alternativa para a deposição de filmes finos na indústria da microeletrônica, devido a muitas vantagens em relação à deposição térmica de vapor, dentro destas vantagens destacam-se as menores temperaturas utilizadas, boa cobertura de degraus, adesão e uniformidade dos filmes (SMITH, 1995).

O processo consiste em uma câmara mantida a vácuo, que pode ser realizado por alguns tipos de bombas (palhetas, roots, etc.) ou associação de bombas de vácuo para prover baixas pressões, válvulas e dutos para admissão de gases que podem, ou não, estarem ligadas a um controlador de fluxo de massa, sensores de pressão e temperatura e uma fonte de energia para promover a ionização dos gases iniciando o plasma.

As formas mais utilizadas para criar plasmas frios são por radio frequência, descarga DC e micro-ondas, todas com vantagens e desvantagens dependendo do processo a ser realizado, porém sua função é a ionização dos gases confinados na câmara mantida sob baixas pressões gerando a descarga luminescente.

Essa descarga é iniciada pela ionização de gases, admitidos na câmara de vácuo em um primeiro momento, gerando íons e elétrons livres atuando na decomposição do monômero adicionado, gerando radicais livres e fragmentos moleculares, esse complexo conjunto de reações químicas resultará em um tipo especial de polimerização, que não obedece a estrutura regular dos polímeros convencionais chamada de polimerização por plasma(GELAMO, 2007), culminando na deposição do filme em todo o interior da câmara inclusive no substrato.

2.4 Ferramentas utilizadas para caracterização

Para a caracterização de filmes finos, uma série de técnicas são utilizadas para estimar propriedades e possíveis aplicações dos filmes produzidos sendo elas, a microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de energia dispersiva de raios-X e espectroscopia Raman, são três técnicas essenciais para caracterização de filmes de carbono neste trabalho.

2.4.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Para verificação da qualidade dos filmes finos depositados, são necessárias imagens para visualizar inicialmente a topografia do filme além de outros aspectos morfológicos. O microscópio eletrônico de varredura, em primeira análise, se mostra uma ferramenta bastante útil para verificação da qualidade dos filmes.

Imagens produzidas através desta técnica podem chegar a magnitude de 1 500 000 vezes, conservando a profundidade de campo compatível com a observação de superfícies rugosas. Aparelhos comerciais possuem capacidade de aumento com imagens da ordem de 2 a 5 nanômetros, enquanto aparelhos exclusivos para pesquisa apresentam imagens com resoluções superiores a um nanômetro (NAGATANI et al., 1987).

O princípio do funcionamento de um microscópio eletrônico de varredura consiste na varredura da superfície da amostra por um feixe de elétrons de pequeno diâmetro. Este feixe de elétrons na maioria das vezes é produzido inicialmente por um filamento de tungstênio aquecido. Os elétrons produzidos são acelerados através de uma tensão de alguns kV (de 1 a 50 kV), produzida entre o filamento e o ânodo, posteriormente o feixe é focalizado sobre a amostra por uma série de lentes magnéticas. Os resultados da interação do feixe com a amostra são coletados por detectores adequados e convertidos a um sinal de vídeo.

Através de bobinas de deflexão o feixe pode ser movido pela superfície da amostra, perfeitamente sincronizado com uma tela catódica. A interação do feixe com a amostra produz ondas eletromagnéticas, retro espalhamento de elétrons, elétrons secundários, elétrons Auger e raios-X. O conjunto das informações detectadas possibilita a construção das imagens através dos detectores, além da

construção das imagens também é possível a realização de análises devido a produção de ondas eletromagnéticas como os raios-X.

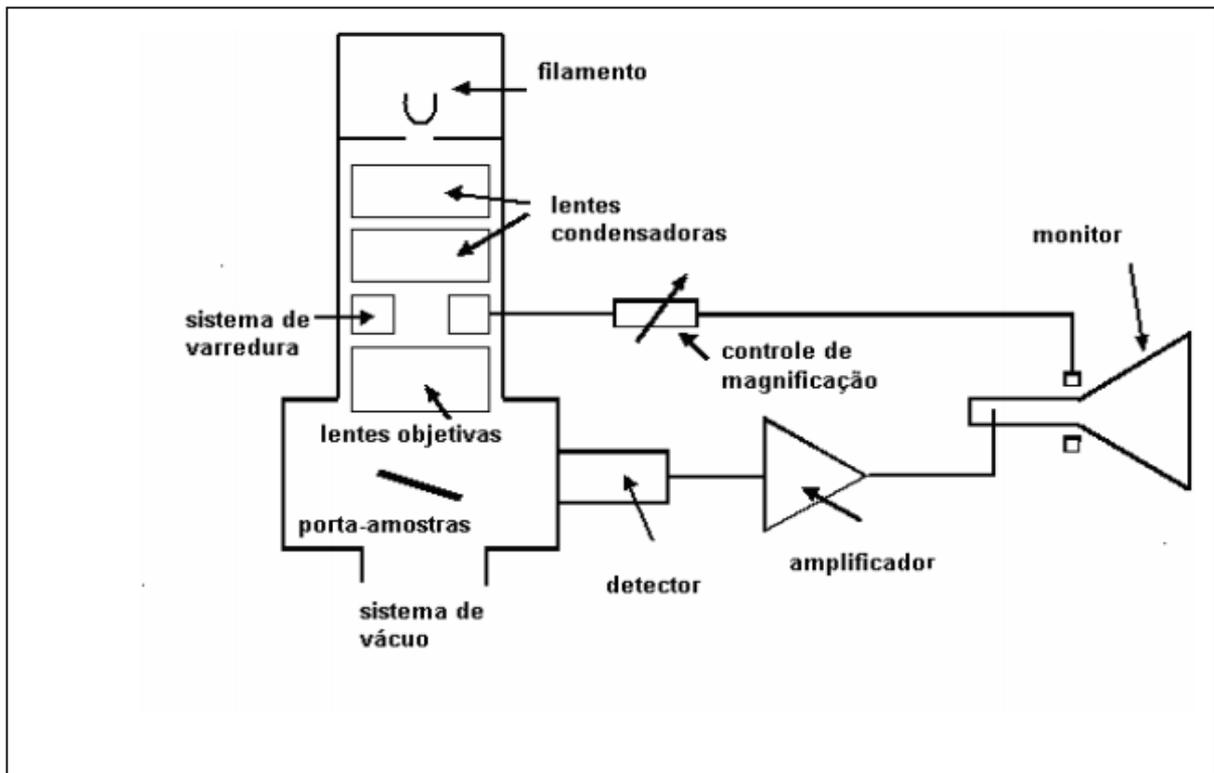


Figura 2- Componentes básicos de um MEV (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007).

Dentre as partículas produzidas pela interação do feixe com a superfície da amostra, os elétrons secundários e os elétrons retro espalhados são os mais importantes na constituição da imagem. Elétrons secundários são elétrons de baixa energia responsáveis pela formação de imagens de alta resolução, em torno de 1 a 5 nanômetros. O contraste da imagem é dado pelo relevo da amostra, devido a isto, os detectores devem estar próximos a superfície do material analisado.

Elétrons retroespalhados são os elétrons retirados de camadas mais profundas, devido a isto estão mais próximos do núcleo dos átomos constituintes da amostra, o que permite informações sobre sua constituição química, já que existe uma relação entre a energia dos elétrons retirados com número atômico Z dos elementos contidos na amostra.

Resumindo, no MEV, o detector de elétrons secundários é responsável pela resolução topográfica na imagem, enquanto os elétrons retro espalhados definem a tonalidade da imagem produzida (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007).

Um fator importante a ser considerado é o fato da necessidade da amostra ser condutora, pois caso contrário, haverá problemas na imagem. O acúmulo de elétrons em uma amostra isolante provoca um efeito de carregamento, sendo necessário o recobrimento da amostra com filmes finos metálicos para possibilitar o fluxo de elétrons.

2.4.2 Microscopia de força atômica

A microscopia de força atômica é uma técnica para obtenção de imagens de superfícies, obtidas através das deflexões de um pequeno suporte acoplado a uma micro ponteira em uma de suas extremidades, sua ponta interage com a superfície da amostra, podendo estar em contato ou não.

As deflexões da ponta provocadas pelas interações com a superfície da amostra, juntamente com uma varredura da área superficial são interpretadas por aparatos eletrônicos, e este conjunto de dados ocasiona a construção de imagens relativas à topografia do material.

2.4.3 Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS)

A Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS) é uma técnica de análise que identifica os elementos químicos presentes na amostra.

Com base em comprimento de ondas dos raios-X emitidos pela amostra, em resposta a interação com o feixe de elétrons durante a análise de MEV, é possível obter um espectro referente aos diferentes elementos químicos presentes na amostra.

A espectroscopia EDS é realizada simultaneamente com a imagem produzida pelo microscópio eletrônico, pois a interação do feixe de elétrons com a amostra resulta na emissão de raios-x, gerando um espectro captado por detector presente na câmara de vácuo do microscópio.

A espectroscopia EDS é uma análise elementar, e se baseia no simples fato de que, cada átomo tem uma diferente estrutura atômica, assim sendo, a interação do respectivo átomo com o feixe de elétrons resulta na excitação dos elétrons em suas camadas mais internas. O resultado desta excitação é a emissão de radiação característica que varia de acordo com o elemento presente.

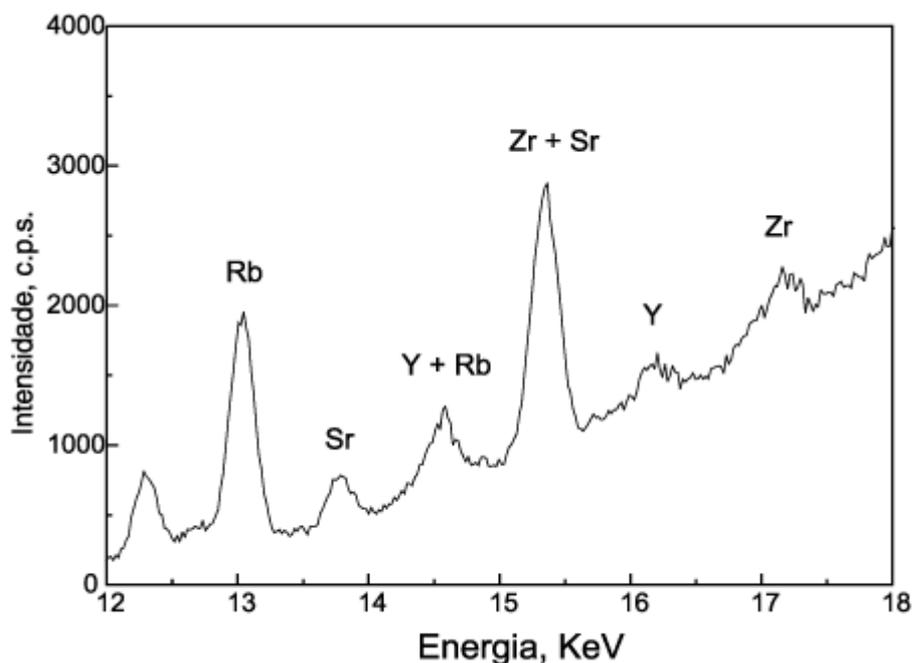


Figura 3- Espectro EDS de amostras de solo(SCHIMIDT et al., 2002).

Neste trabalho a espectroscopia EDS foi utilizada para análise da composição do filme depositado e verificação da possibilidade de contaminação.

2.4.4 Espectroscopia Raman

A técnica denominada espectroscopia Raman é bastante eficiente para caracterização de formas alotrópicas de carbono. Modos vibracionais associados a estiramentos de ligações entre dois átomos iguais, no caso a ligação carbono-carbono, aparecem como bandas intensas, diferentemente do que acontece na espectroscopia infravermelho, por exemplo.

A espectroscopia Raman, pertence a classe de análises chamadas não destrutivas, ou seja, não necessita de tratamento para a análise da amostra, como acontece em análises químicas resultando em sua desnaturação.

Esta técnica surge como uma importante ferramenta na caracterização de filmes finos de carbono, pois permite a reutilização da amostra em uma análise subsequente.

A espectroscopia Raman se baseia na detecção do espalhamento de luz de uma molécula irradiada. Uma determinada molécula pode absorver ou espalhar a luz. Quando ocorrem modificações na luz espalhada pela molécula (espalhamento inelástico) estas modificações fornecem um espectro composto por comprimentos de onda diferentes da fonte de radiação, fornecendo uma série de dados sobre a substância analisada.

Uma vez que não há somente um tipo de vibração nas moléculas, compondo uma complexa rede de características individuais, o espectro

fornecido é intrínseco a cada composto, podendo ser considerado uma *impressão digital* da molécula analisada.

Os dados do espectro fornecido pelo espalhamento da luz indicam as mais diversas informações, como o tipo de ligação química, ou alterações químicas decorridas em um determinado processo, além de uma série de outras correlações.

A técnica em si consiste na utilização um laser com comprimento de onda bem definido incidindo sobre a amostra e detectores para a medição da luz espalhada pela estrutura da amostra. O espectro fornecido em um gráfico da intensidade da radiação espalhada em função de sua energia dada em números de onda (cm^{-1}), Esta unidade não é uma unidade absoluta e sim a diferença entre o comprimento de onda da radiação espalhada e a da radiação de excitação (laser).

Diferenciações no comprimento de onda irradiado são chamados de linhas stokes e anti-stokes, que significam respectivamente a detecção de um comprimento de onda maior ou menor do que o do laser, provocado pelo espalhamento inelástico da luz.

No caso de filmes nanoestruturados de carbono a técnica é bastante utilizada devido à praticidade e o número de informações que são fornecidas, que possibilitam tanto a identificação da amostra quanto a qualidade da nanoestrutura(DRESSELHAUS et al., 2005).

Modos vibracionais associados a estiramentos de ligações entre dois átomos iguais aparecem como bandas intensas, no caso de formas alotrópicas do carbono estas bandas carregam informações que indicam a estrutura da mesma.

Em um espectro Raman de uma nanoestrutura de carbono duas bandas são importantíssimas em sua análise estrutural, situadas na região de 1000-1700 cm^{-1} , temos a banda em torno de 1530 cm^{-1} chamada de *Grafítica (G)*, que indica similaridade com a estrutura do grafite, como presença e quantidades de carbono sp^2 . A banda em torno de 1340 cm^{-1} chamada de *Desordem(D)*, que indica defeitos na estrutura cristalina da amostra, além da presença de carbono sp^3 (ROBERTSON, 1992).

Exemplos clássicos são espectros Raman de nanoestruturas de carbono, demonstrados na figura 4 e 5.

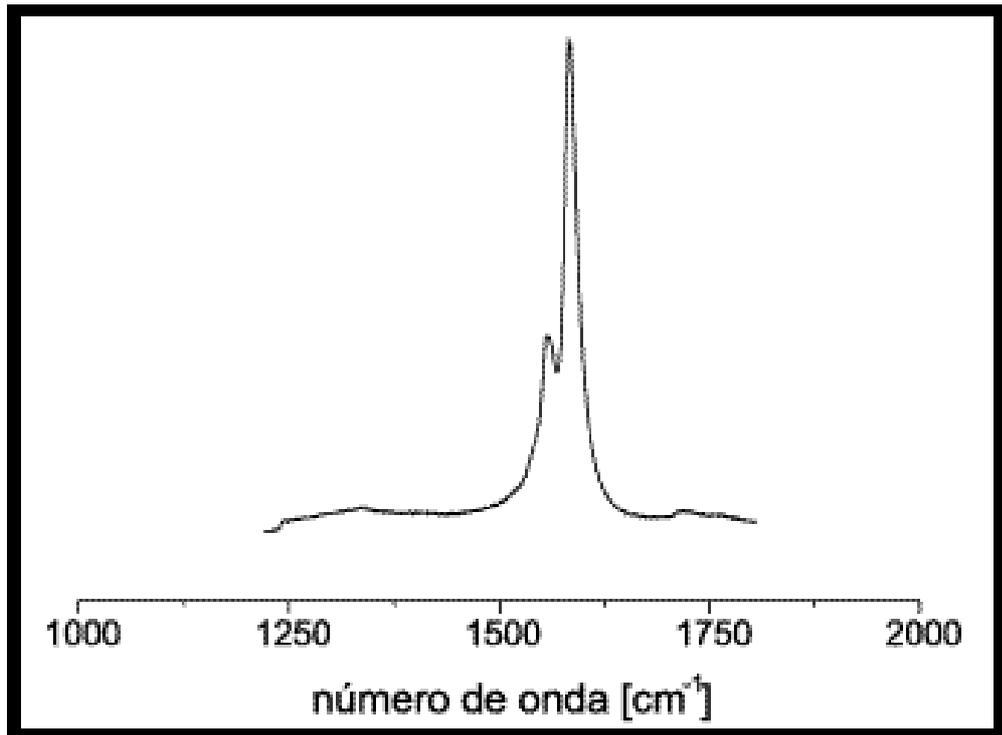


Figura 4- Espectro Raman de Nanotubos de Carbono (HERBST, 2004)

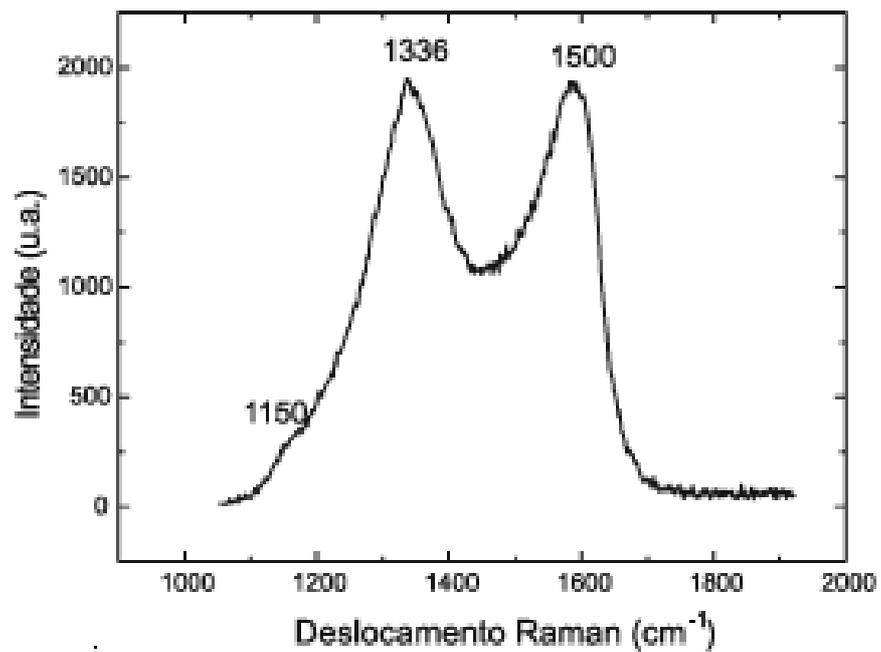


Figura 5- Espectro Raman de filmes de diamante (FARIA; GOMES, 2006)

No caso do espectro Raman de nanotubos de Carbono (Fig. 4) são observadas duas bandas entre 1500 e 1750 cm^{-1} , correspondente a banda G e G' e uma banda de pouca intensidade entre 1250 e 1375 cm^{-1} , correspondente a banda D. Este espectro revela uma estrutura com alta presença de carbonos sp^2 . Observando a figura 5 a banda D possui uma intensidade similar a banda G, indicando presença de carbonos sp^2 no mesmo nível de carbonos desordenados, devido a intensidade da banda G.

Neste trabalho, a espectroscopia Raman foi de suma importância para obtenção de dados referentes à estrutura cristalina da amostra, sendo crucial para a identificação do tipo de nanoestrutura presente na amostra analisada.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Deposição dos filmes

Para obtenção dos filmes nanoestruturados de carbono foi utilizada a técnica de deposição química de vapor assistida por plasma (PECVD). O sistema PECVD se encontra instalado no laboratório de filmes finos e processos por plasma da Universidade Federal do Triângulo Mineiro - UFTM.

O sistema PECVD (Fig. 6) consiste em uma câmara cilíndrica de quartzo com 5 cm de diâmetro por 50 cm de comprimento. O tubo de quartzo é acoplado em um magnetron de micro-ondas de 700 Watts de potência, as extremidades do tubo são fechadas por peças cilíndricas em aço inox possuindo conexões nas extremidades. De um lado temos porta substrato que é composto de uma haste, cuja posição no interior da câmara pode ser ajustada conforme a necessidade, permitindo depositar filmes em vários diferentes pontos da câmara. Na outra extremidade, um flange permite a conexão da câmara com tubulações ligadas a cilindros de gases que permitem a admissão de gases no sistema.

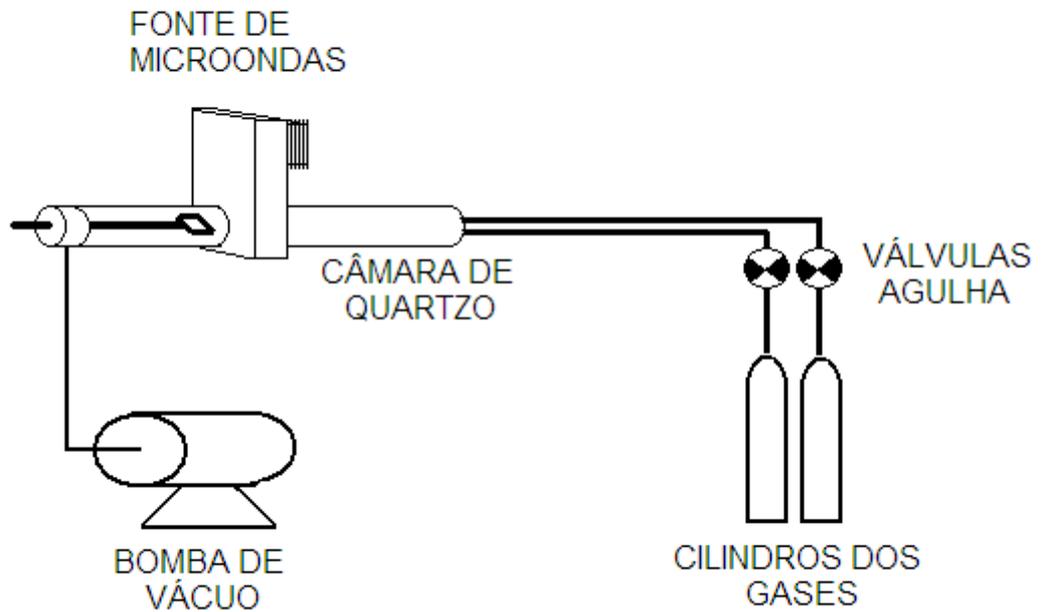


Figura 6- Sistema PECVD

O sistema de vácuo é provido por uma bomba de palhetas **Edwards® RV8** com capacidade de $10 \text{ m}^3/\text{h}$, a medida da pressão é feita por um sensor *Pirani* com faixa de medição de 760 a $7,5 \times 10^{-3}$ Torr.

A admissão de gases no sistema é realizada por dutos de cobre que conectam os cilindros a câmara de vácuo com uma válvula agulha para regulagem do fluxo controlado de acordo com as medições do sensor.

3.2 Substratos

Na maioria dos trabalhos, utilizando a técnica PECVD para crescimento de nano estruturas de carbono, o silício é utilizado como substrato (HOSHI et al., 2001), (HOFMANN et al., 2003), (WANG; SHOJI; OGATA, 2011), (LÖFFLER et al., 2011), (WANG; MOORE, 2012).

Neste trabalho lâminas de silício foram utilizadas como substrato para deposição dos filmes de carbono, com dimensões de $5 \times 5 \text{ mm}$. Foram depositados filmes metálicos sobre as lâminas de Si com função de catalisadores, conforme descrito abaixo.

3.3 Catalisadores

Utilizando a técnica de deposição por pulverização catódica (*sputtering*) foram depositados filmes metálicos sobre as lâminas de silício. Os metais utilizados foram o níquel e o cobre. Espessuras de 3 e 10 nanômetros de cobre e 3, 10, 30 e 60 nanômetros de Níquel foram escolhidas para estudo. Uma balança de quartzo “in loco” foi utilizada para garantir as espessuras depositadas.

Todos estes processos foram realizados no laboratório de processos de plasma do Instituto de Física Gleb Wataghin da UNICAMP.

3.4 Processo de deposição

Inicialmente as lâminas de Si com filme catalisador foram colocadas no porta substratos, que foi inserido na câmara de quartzo e hermeticamente fechada. A câmara foi submetida a vácuo por um período de uma hora, para estabilização da pressão em seu interior, mantendo uma pressão residual do sistema variando entre 66 a 81 mTorr.

Com a pressão estabilizada, o início da deposição dos filmes foi iniciado com a adição de acetileno na câmara até pressão desejada (condições descritas na tabela 2) e adição de argônio até o início de plasma que é gerado em torno de 210 mTorr.

A pressão de 210 mTorr é a pressão em que a maioria dos filmes foram depositados nesse trabalho. Os gases são controlados somente pela pressão no interior da câmara, o que torna a deposição bem simples e prática. O porta substrato foi mantido na região de plasma menos intenso (after glow) com tamanho da haste interna de 20 cm a partir do início do tubo de quartzo. A região de maior energia, onde se situa o magnetron de microondas se encontra a 10 centímetros da amostra.

A temperatura de deposição varia com o tempo e a pressão do sistema e foi medida através de um termopar tipo cromel-alumel acoplado diretamente ao porta substrato, com leitura realizada em multímetro de bancada.

A tabela 2 indica as condições gerais da deposição dos filmes, as tabelas 3, 4, 5, 6, 7 e 8 mostram as condições de acordo com a espessura de metal catalisador presente nos substratos.

Tabela 2- Condições gerais de deposição de todos os filmes.

| Amostra | Catalisador | Espessura Catalisador | Temperatura Do substrato | Tempo | Pressão | Pressão Total |
|---------|-------------|--------------------------|--------------------------------|-------|---------------------------------------|---|
| | Metal | nm | °C | Min. | C ₂ H ₂ (mTorr) | Ar + C ₂ H ₂ (mTorr) |
| 01 | Cu | 3 | ? | 10 | 100 | 310 |
| 02 | Cu | 10 | ? | 10 | 100 | 310 |
| 03 | Ni | 3 | ? | 10 | 100 | 310 |
| 04 | Ni | 10 | ? | 10 | 100 | 310 |
| 05 | Cu | 3 | 122 | 20 | 79 | 210 |
| 06 | Cu | 10 | 122 | 20 | 79 | 210 |
| 07 | Ni | 3 | 122 | 20 | 79 | 210 |
| 08 | Ni | 10 | 122 | 20 | 79 | 210 |
| 09 | Cu | 3 | 122 | 20 | 34 | 210 |
| 10 | Cu | 10 | 122 | 20 | 34 | 210 |
| 11 | Ni | 3 | 122 | 20 | 34 | 210 |
| 12 | Ni | 10 | 122 | 20 | 34 | 210 |
| 13 | Ni | 3 | 123 | 20 | 70 | 210 |
| 14 | Ni | 10 | 123 | 20 | 70 | 210 |
| 15 | Ni | 30 | 123 | 20 | 70 | 210 |
| 16 | Cu | 3 | 123 | 20 | 70 | 210 |
| 17 | Cu | 10 | 123 | 20 | 70 | 210 |
| 18 | Ni | 60 | 123 | 20 | 70 | 210 |
| 19 | Ni | 3 | 124 | 20 | 64 | 210 |
| 20 | Cu | 3 | 124 | 20 | 64 | 210 |
| 21 | Ni | 30 | 124 | 20 | 64 | 210 |
| 22 | Ni | 60 | 124 | 20 | 64 | 210 |
| 23 | Ni | 3 | 123 | 20 | 84 | 210 |
| 24 | Cu | 3 | 123 | 20 | 84 | 210 |
| 25 | Ni | 30 | 123 | 20 | 84 | 210 |
| 26 | Ni | 60 | 123 | 20 | 84 | 210 |

Tabela 3- Condições de deposição dos filmes em silício recoberto por filme de 3 nm de níquel sob diferentes pressões de acetileno e argônio.

| | Catalisador | Espessura Catalisador | Temperatura Do substrato | Tempo | Pressão | Pressão Total |
|----|-------------|--------------------------|--------------------------------|-------|---------------------------------------|---|
| | Metal | Nm | °C | Min. | C ₂ H ₂ (mTorr) | Ar + C ₂ H ₂ (mTorr) |
| 01 | Ni | 3 | ? | 10 | 100 | 310 |
| 02 | Ni | 3 | 122 | 20 | 79 | 210 |
| 03 | Ni | 3 | 122 | 20 | 34 | 210 |
| 04 | Ni | 3 | 123 | 20 | 70 | 210 |
| 05 | Ni | 3 | 124 | 20 | 64 | 210 |
| 06 | Ni | 3 | 123 | 20 | 84 | 210 |

Tabela 4- Condições de deposição dos filmes em silício recoberto por filme de 3 nm de cobre sob diferentes pressões de acetileno e argônio.

| Amostra | Catalisador | Espessura Catalisador | Temperatura Do substrato | Tempo | Pressão | Pressão Total |
|---------|-------------|--------------------------|--------------------------------|-------|---------------------------------------|---|
| | Metal | nm | °C | Min. | C ₂ H ₂ (mTorr) | Ar + C ₂ H ₂ (mTorr) |
| 01 | Cu | 3 | ? | 10 | 100 | 310 |
| 02 | Cu | 3 | 122 | 20 | 79 | 210 |
| 03 | Cu | 3 | 122 | 20 | 34 | 210 |
| 04 | Cu | 3 | 123 | 20 | 70 | 210 |
| 05 | Cu | 3 | 124 | 20 | 64 | 210 |
| 06 | Cu | 3 | 123 | 20 | 84 | 210 |

Tabela 5- Condições de deposição dos filmes em silício recoberto por filme de 10 nm de níquel sob diferentes pressões de acetileno e argônio.

| | Catalisador | Espessura Catalisador | Temperatura Do substrato | Tempo | Pressão | Pressão Total |
|----|-------------|--------------------------|--------------------------------|-------|---------------------------------------|---|
| | Metal | nm | °C | Min. | C ₂ H ₂ (mTorr) | Ar + C ₂ H ₂ (mTorr) |
| 01 | Ni | 10 | ? | 10 | 100 | 310 |
| 02 | Ni | 10 | 122 | 20 | 79 | 210 |
| 03 | Ni | 10 | 122 | 20 | 34 | 210 |
| 04 | Ni | 10 | 123 | 20 | 70 | 210 |

Tabela 6- Condições de deposição dos filmes em silício recoberto por filme de 10 nm de cobre sob diferentes pressões de acetileno e argônio.

| Amostra | Catalisador | Espessura Catalisador | Temperatura Do substrato | Tempo | Pressão | Pressão Total |
|---------|-------------|-----------------------|--------------------------|-------|---------------------------------------|--|
| | Metal | nm | °C | Min. | C ₂ H ₂ (mTorr) | Ar + C ₂ H ₂ (mTorr) |
| 01 | Cu | 10 | ? | 10 | 100 | 310 |
| 02 | Cu | 10 | 122 | 20 | 79 | 210 |
| 03 | Cu | 10 | 122 | 20 | 34 | 210 |
| 04 | Cu | 10 | 123 | 20 | 70 | 210 |

Tabela 7- Condições de deposição dos filmes em silício recoberto por filme de 30 nm de níquel sob diferentes pressões de acetileno e argônio.

| Amostra | Catalisador | Espessura Catalisador | Temperatura Do substrato | Tempo | Pressão | Pressão Total |
|---------|-------------|-----------------------|--------------------------|-------|---------------------------------------|--|
| | Metal | nm | °C | Min. | C ₂ H ₂ (mTorr) | Ar + C ₂ H ₂ (mTorr) |
| 01 | Ni | 30 | 123 | 20 | 70 | 210 |
| 02 | Ni | 30 | 124 | 20 | 64 | 210 |
| 03 | Ni | 30 | 123 | 20 | 84 | 210 |

Tabela 8- Condições de deposição dos filmes em silício recoberto por filme de 60 nm de níquel sob diferentes pressões de acetileno e argônio.

| | Catalisador | Espessura Catalisador | Temperatura Do substrato | Tempo | Pressão | Pressão Total |
|----|-------------|-----------------------|--------------------------|-------|---------------------------------------|--|
| | Metal | nm | °C | Min. | C ₂ H ₂ (mTorr) | Ar + C ₂ H ₂ (mTorr) |
| 01 | Ni | 60 | 123 | 20 | 70 | 210 |
| 02 | Ni | 60 | 124 | 20 | 64 | 210 |
| 03 | Ni | 60 | 123 | 20 | 84 | 210 |

3.5 Caracterização dos filmes

As imagens por microscopia eletrônica dos filmes depositados foram feitas no Centro de Componentes Semicondutores da Universidade Estadual de Campinas. As imagens tiveram um papel fundamental na caracterização das nanoestruturas depositadas, para averiguação da topografia e morfologia do filme.

Foi utilizado um microscópio **NANOLAB NOVA 200 (FEI CO)**, equipamento totalmente digital com ampla capacidade para produção de imagens com até de 1 500 000 x de aumento, utilizando um feixe de elétrons de 5 KV e 0,4 nA, no modo de detecção de elétrons secundários.

Após a análise das imagens, foi escolhido um filme composto por nanofibras para submissão a outras análises, para melhores informações sobre a estrutura e composição química. A amostra de nanofibras foi analisada por EDS e Raman.

As medidas Raman foram feitas no equipamento confocal modelo Ntegra Spectra da MD NDT/Co, e foi utilizado um comprimento de onda de 473.8 nm.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados obtidos neste trabalho são discutidos com base nas variáveis utilizadas para deposição dos filmes de carbono, que são tempo e temperatura de deposição, pressão do monômero utilizado e tipo de metal catalisador presente no substrato, estas são as condições primordiais envolvidas no processo utilizado.

O uso de metais de transição como catalisador para o crescimento de carbono nanoestruturado se constitui uma prática comum e bastante eficiente, principalmente utilizando a técnica PECVD, metais como o níquel são utilizados em nanoestruturas como grafeno de múltiplas camadas (KEMPS et al., 2008), nanotubos de carbono (HOFMANN et al., 2003), (CHOI et al., 2006), nanofibras de carbono (PHAM-HUU et al., 2006), (CHEN et al., 1998), (WANG; MOORE, 2012), pois é conhecido que catalisadores metálicos promovem a adsorção dissociativa e a desidrogenação de hidrocarbonetos, originando depósitos de carbono (HERBST, 2004).

Neste trabalho foram utilizados níquel com espessuras de 3 nm, 10 nm, 30 nm e 60 nm e cobre 3 e 10 nm, depositados em lâminas de silício. Estes metais foram escolhidos devido ao número de trabalhos publicados demonstrando sua eficiência, o hidrocarboneto de escolha para o uso foi o acetileno pelo mesmo motivo.

No sistema PECVD o plasma foi iniciado com pressão mínima de 210 mTorr, sendo que a soma das pressões dos gases acetileno e argônio mantém a pressão total de trabalho do plasma (210 mTorr ou mais). A pressão é mantida de acordo com a regulagem da válvula agulha presente entre o cilindro do respectivo gás e o sistema PECVD. Todas

as imagens foram analisadas de acordo com a pressão de acetileno. Foi mantido no sistema a mesma pressão total em todas as deposições exceto a deposição com 100 mTorr de acetileno.

4.1 Imagens AFM dos substratos

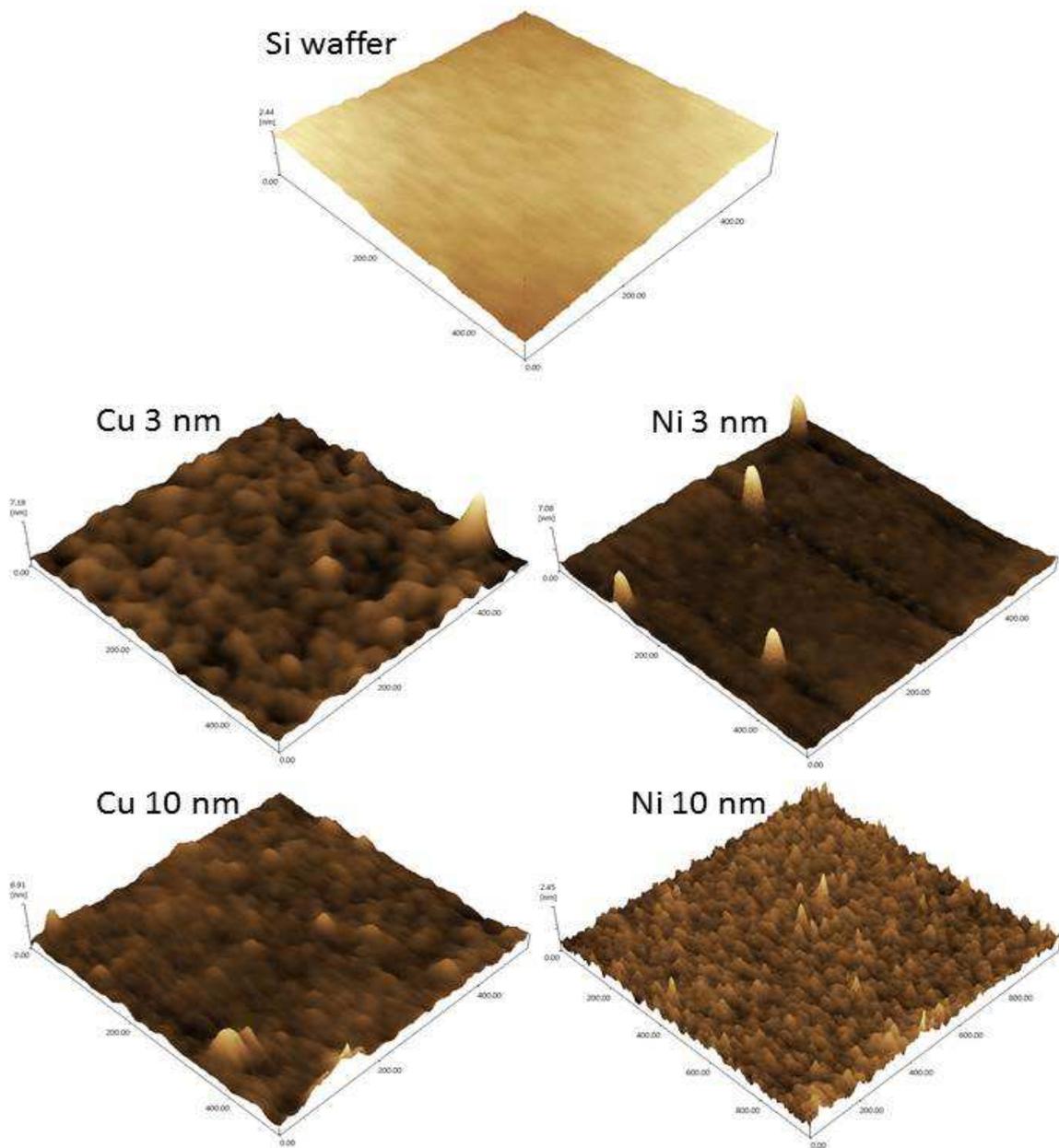


Figura 7- Imagens AFM dos substratos

Para uma prévia investigação da topografia dos substratos, foram realizadas imagens através de um microscópio de força atômica, para comparar a rugosidade da lâmina de silício pura e com a presença de filme catalisador,

As imagens mostram claramente que a deposição de filmes catalisadores promove um aumento na rugosidade do substrato.

4.2 Pressão utilizada na câmara de deposição

Os resultados estão baseados na condição principal observada para a deposição de nanoestruturas de carbono, a pressão do gás fonte de carbono (acetileno).

Foram realizados testes com diferentes pressões do monômero acetileno, utilizando argônio como gás diluente e também para atingir a pressão necessária na câmara para ignição do plasma.

A tabela 02 mostra as pressões utilizadas na câmara de deposição em todas as deposições, assim como as tabelas 03, 04, 05, 06, 07 e 08 mostram as condições de pressão de acordo com o filme metálico e sua espessura.

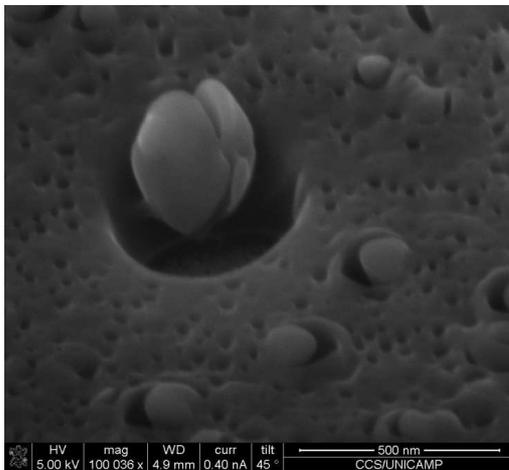
As imagens são uma seleção do conjunto de todas as deposições, em anexo no final do trabalho há um conjunto maior de imagens com um maior detalhamento.

Na tabela 09 abaixo está à descrição dos principais parâmetros utilizados.

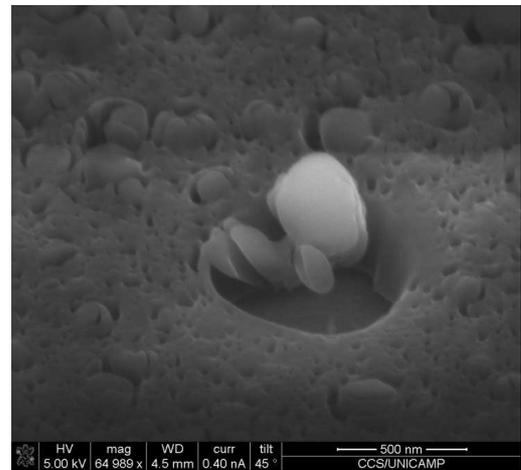
Tabela 9 – Principais características das deposições de filmes de carbono.

| CATALISADOR | ESPESSURA (nanômetros) | PRESSÃO RESIDUAL (mTorr) | PRESSÃO DEPOSIÇÃO (mTorr) | PRESSÃO ARGÔNIO (mTorr) | PRESSÃO ACETILENO (mTorr) | ESTRUTURA OBTIDA |
|-------------|------------------------|--------------------------|---------------------------|-------------------------|---------------------------|------------------|
| Níquel | 3 | 66 | 210 | 110 | 34 | Nano furos |
| Cobre | 3 | 66 | 210 | 110 | 34 | Nano elevações |
| Níquel | 10 | 66 | 210 | 110 | 34 | Nano esponja |
| Cobre | 10 | 66 | 210 | 110 | 34 | Nano furos |
| Níquel | 3 e 60 | 76 | 210 | 70 | 64 | Nano furos |
| Cobre | 3 | 76 | 210 | 70 | 64 | Nano furos |
| Níquel | 3, 10, 30 e 60 | 70 | 210 | 70 | 70 | Nano esferas |
| Cobre | 3 e 10 | 70 | 210 | 70 | 70 | Nano esferas |
| Níquel | 3 e 10 | 71 | 210 | 60 | 79 | Nano fibras |
| Cobre | 3 e 10 | 71 | 210 | 60 | 79 | Nano fibras |
| Níquel | 3, 30 e 60 | 76 | 210 | 50 | 84 | Nano furos |
| Cobre | 3 | 76 | 210 | 50 | 84 | Nano furos |
| Níquel | 3 e 10 | 71 | 310 | 139 | 100 | Nano poros |
| Cobre | 3 e 10 | 71 | 310 | 139 | 100 | Nano poros |

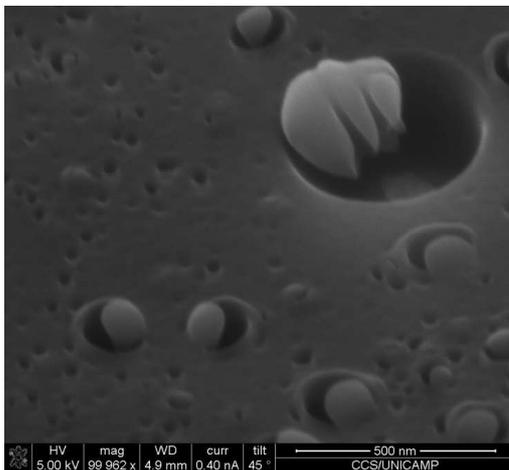
4.2.1 Pressão de 100 mTorr de acetileno



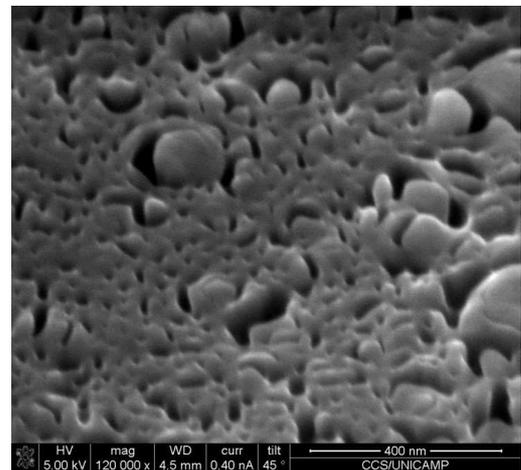
Cobre 3 nm



Cobre 10 nm



Níquel 3 nm



Níquel 10 nm

Figura 08 – Nanoestruturas depositadas em 100 mTorr de acetileno.

As imagens acima mostram estruturas similares em todos os catalisadores e espessuras utilizados. A espessura do filme, aparentemente, apresenta um valor de 400 nm e demonstra ser uma estrutura condutora, devido a magnitude da imagem sem efeito de carregamento.

Conforme a tabela 02, o tempo de deposição registrado foi de 10 minutos, sendo diferente do restante das deposições contidas neste trabalho, isto porque na pressão de 100 mTorr de acetileno ocorre uma deposição excessiva nas paredes da câmara indicando um excesso de monômero.

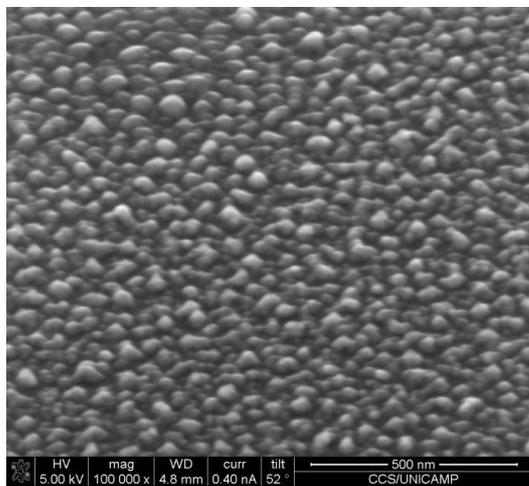
As estruturas se apresentam porosas e com algumas nucleações aleatórias, também contam com alguns furos ao longo de toda a deposição.

Devido a esse primeiro resultado, verificou-se o excesso de monômero e a partir dessa condição foram realizadas deposições gradativas com o mínimo de monômero possível.

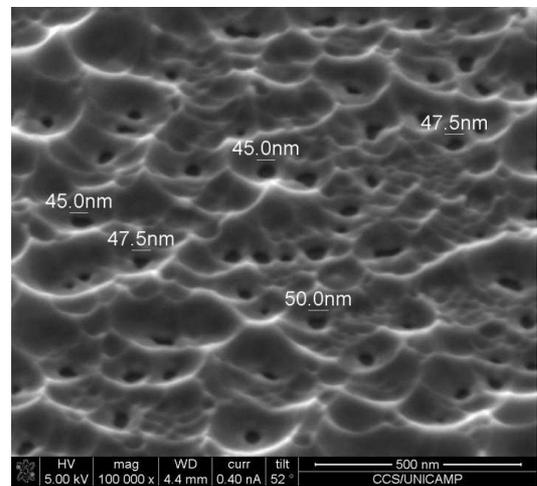
4.2.2 Pressão de 34 mTorr de acetileno

Esta deposição descrita na tabela 02, foi realizada sob pressão total na câmara de 210 mTorr e pressão parcial de acetileno de 34 mTorr. Os catalisadores usados foram filmes de 3 e 10 nanômetros de níquel e cobre.

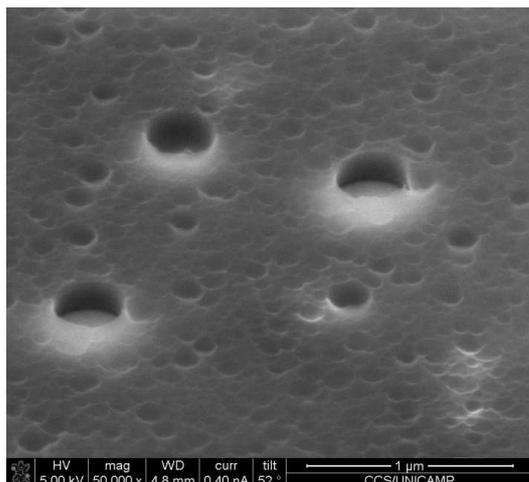
Os resultados foram diferentes, de acordo com a espessura e o tipo de metal utilizado, demonstrados na tabela 9. Todas as estruturas apresentam características condutoras, devido ao mínimo efeito de carregamento exibido nas imagens.



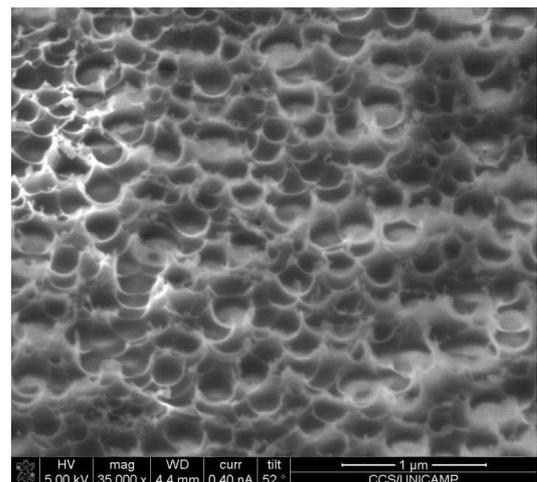
Cobre 3 nm



Cobre 10 nm



Níquel 3 nm



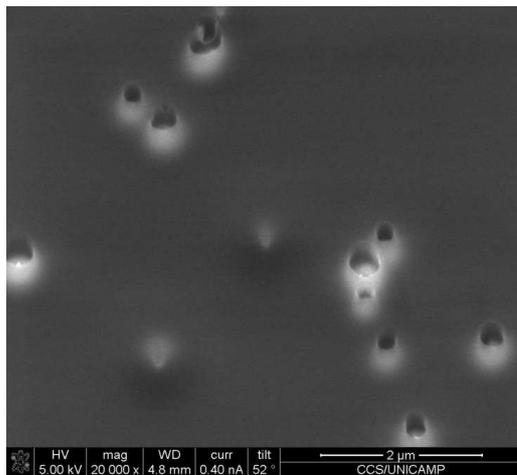
Níquel 10 nm

Figura 09 – Nanoestruturas depositadas em 34 mTorr de acetileno.

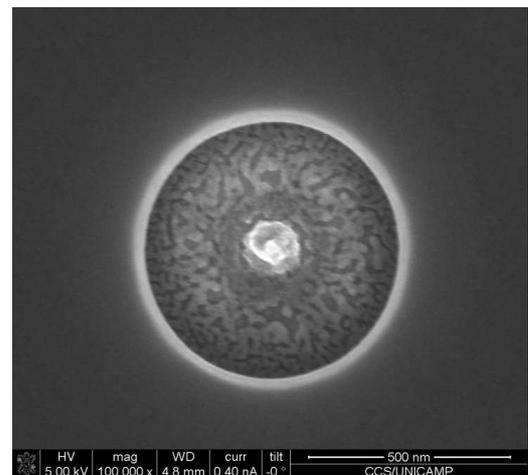
4.2.3 Pressão de 64 mTorr de acetileno

Nesta deposição, o resultado foi similar em todos os filmes depositados independente do tipo, e da espessura do catalisador utilizado. Os catalisadores utilizados foram níquel e cobre, sendo níquel nas espessuras de 3, 30 e 60 nanômetros e cobre na espessura de 3 nanômetros, todos depositados sobre silício de acordo com a tabela 2.

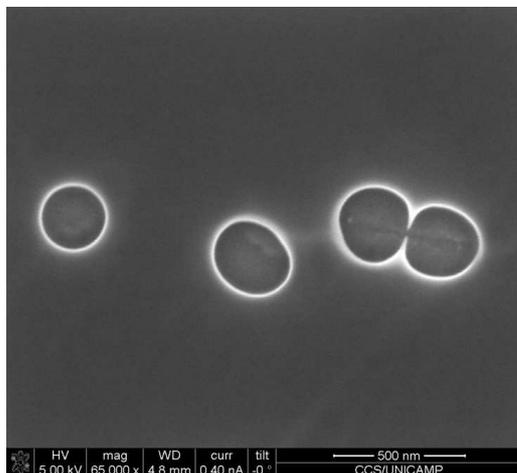
As imagens dos filmes de carbono mostram nanofuros em toda a extensão dos filmes, com um diâmetro da ordem de 400 nanômetros em média.



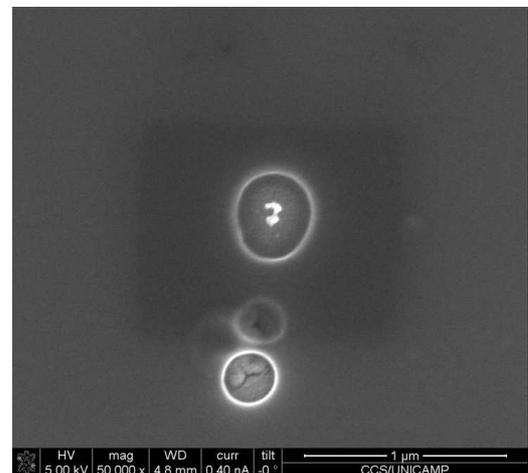
Níquel 3 nm



Cobre 3 nm



Níquel 30 nm



Níquel 60 nm

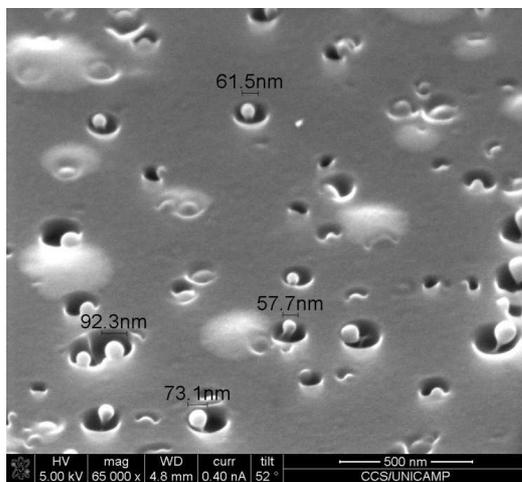
Figura 10 – Nanoestruturas depositadas em 64 mTorr de acetileno.

4.2.4 Pressão de 70 mTorr de acetileno

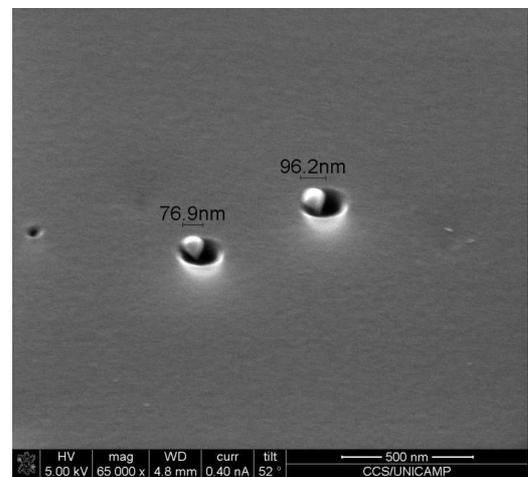
Nesta pressão de 70 mTorr de acetileno, a deposição foi realizada em níquel e cobre nas espessuras de 3 e 10 nanômetros de cobre, além de 3, 10, 30 e 60 nanômetros de níquel, de acordo com a tabela 2.

Nesta deposição, as imagens revelam nucleações na forma de nanoesferas, com diâmetros entre 60 e 90 nanômetros, presentes em toda extensão do substrato.

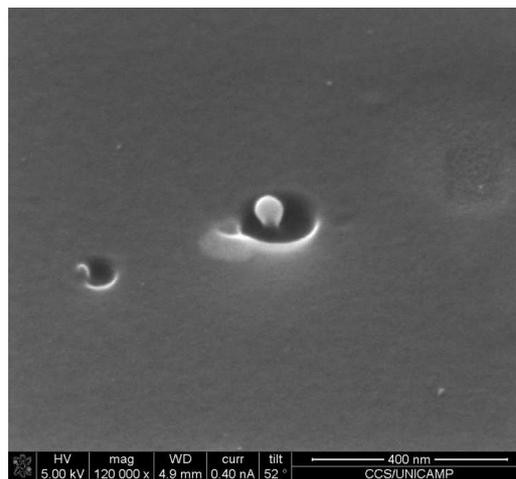
No filme depositado na espessura de 60 nanômetros de níquel não foi observado a presença das nanoesferas, indicando uma ausência de nucleações de carbono diferentemente das outras espessuras de níquel, e também de cobre.



Níquel 3 nm

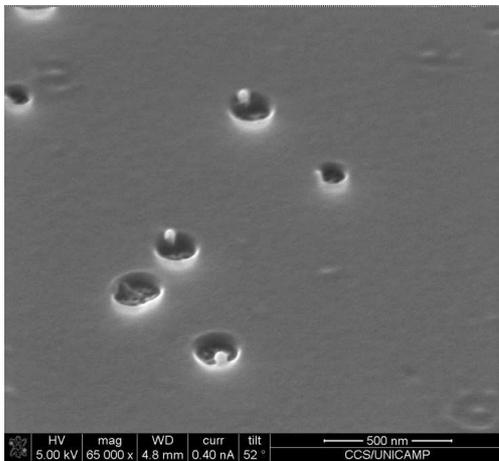


Níquel 10 nm

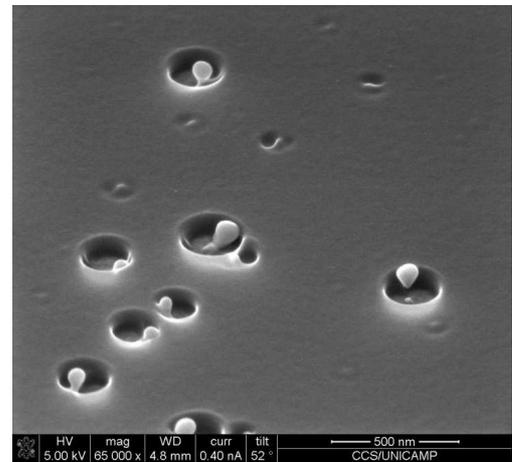


Níquel 30 nm

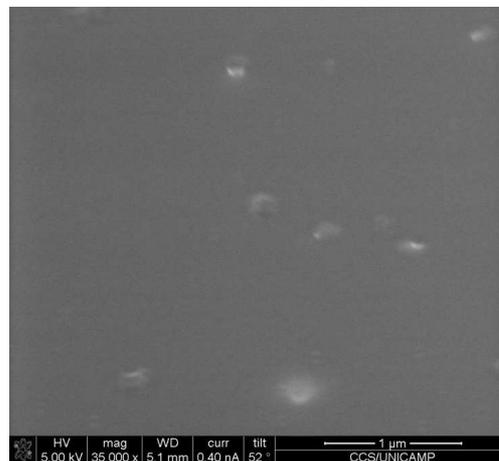
Figura 11 – Nanoestruturas depositadas em 70 mTorr de acetileno, com Ni 3, 10 e 30 nm.



Cobre 3 nm



Cobre 10 nm



Níquel 60 nm

Figura 12 – Nanoestruturas depositadas em 70 mTorr de acetileno, em Cu 3 e 10 nm e níquel 60 nm.

As nanoesferas observadas podem ser o início do crescimento de nanotubos ou nanofibras de carbono. Novas deposições, em outras condições foram feitas, na tentativa de obter tubos em continuidade às nanoesferas aqui observadas.