

Universidade Estadual de Campinas – Unicamp
Instituto de Física Gleb Wataghin – IFGW
Departamento de Física Aplicada – DFA
Laboratório de Pesquisas Fotovoltaicas - LPF

Mudanças estruturais e eletrônicas de filmes de carbono amorfo bombardeados por gases nobres

Rodrigo Gribel Lacerda

Orientador: Francisco das Chagas Marques

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À REDAÇÃO
FINAL DA TESE DE DOUTORADO DEFENDIDA
PELO ALUNO RODRIGO GRIBEL LACERDA E
APROVADA PELA COMISSÃO JULGADORA
26/06/2002



Banca Examinadora:

Prof. Dr. Francisco das Chagas Marques (orientador)
Prof. Dr. George Gershon Kleiman (IFGW/Unicamp)
Prof. Dr. Douglas Soares Galvão (IFGW/Unicamp)
Prof. Dr. Arnaldo Naves de Brito (LNLS)
Prof. Dr. Aldo Félix Craievich (IF/USP)

Tese apresentada no Instituto de Física
“Gleb Wataghin”, Universidade Estadual
de Campinas – Unicamp – para obtenção
do título de doutor em Física.

Abril de 2002

UNIDADE IFGW
Nº CHAMADA T/UNICAMP
L116m
V _____ EX _____
TOMBO BCI 50751
PROC 16.837102
C _____ DX _____
PREÇO R\$ 11,00
DATA 10/09/02
Nº CPD _____

IF/1344

CM00173031-0

BIB ID 256998

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP

L116m

Lacerda, Rodrigo Gribel
Mudanças estruturais e eletrônicas de filmes de carbono amorfo bombardeados por gases nobres / Rodrigo Gribel Lacerda. -- Campinas, SP : [s.n.], 2002.

Orientador: Francisco das Chagas Marques.
Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin".

1. Carbono. 2. Gases raros. 3. Semicondutores amorfos. I. Marques, Francisco das Chagas. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física "Gleb Wataghin". III. Título.

À MEMÓRIA DE MINHA MÃE

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer em especial ao Prof. Francisco das Chagas Marques, por todos esses anos de bela amizade, dedicação e orientação, e aos velhos companheiros Ceará (Maurício) e André, por toda a ajuda, pelas variadas discussões e grande amizade.

Meus agradecimentos, também de forma especial, ao Prof. Fernando Alvarez, ao Peter Hammer, e a Profa. Maria Cristina, pela amizade, incentivo e enorme contribuição a esta tese. Da mesma forma, ao Prof. Ravi Silva, Patrick Poa, Vlad, David Cox, e a todos os amigos que fiz na Inglaterra (Surrey) por toda motivação, ajuda, e bela amizade que certamente durará.

Agradeço também a toda a minha família, a meu Pai, Maurício, e aos meus irmãos, Paula e Álvaro, por todo apoio, amor, carinho e compreensão pelos meus momentos de ausência. Também agradeço a Gabriela por todo carinho nos momentos alegres e difíceis.

Não poderia deixar de agradecer ao Maurício (Jesus), ao Kleber e a toda galera de 92, que tornaram esses longos anos de graduação, mestrado e doutorado muito divertidos!!!!

Aos meus colegas do grupo e amigos: Fabio, Cristina, Carlos, Françoise, Roosevelt, Johnny, Ana, Carla, Myriano, Teresinha, e Abner. E aos velhos amigos de grupo Ricardo e Marcelo.

Aos Profs. do grupo, Ivan Chambouleyron e Leandro Tessler.

Ao Prof. George Kleimman

À Maria Izabel e Carlos Piacenti por toda a ajuda e suporte técnico.

À Claudia, Flávia e Lúcia pelos trabalhos de secretaria.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), CNPq, Capes e PADCT pelo auxílio financeiro.

Muito obrigado !!!

RESUMO

O estudo de filmes de carbono amorfo vem atraindo grande atenção nos últimos anos principalmente devido às suas propriedades interessantes como alta dureza, baixo coeficiente de fricção, ser quimicamente inerte, e transparente no infravermelho. Entretanto, um maior entendimento da microestrutura dos filmes de a-C ainda é um desafio, principalmente devido à habilidade do carbono de ligar-se com diferentes hibridizações (sp , sp^2 , sp^3). No presente trabalho realizamos um estudo das propriedades estruturais e eletrônicas de filmes de carbono amorfo preparados por *Dual Ion beam sputtering deposition* utilizando diferentes gases nobres (Ne, Ar, Kr, Xe). Esse sistema consiste de dois canhões *Kauffman*, um para o bombardeio (*sputtering*) do alvo de grafite, e o outro para o bombardeio do filme durante o seu crescimento. O *sputtering* do alvo de grafite foi realizado, para todos gases nobres, com uma energia de bombardeio constante de 1500 eV. A energia de bombardeio (por gases nobres), durante o crescimento dos filmes, foi variada entre 0 e 800 eV. O *stress* compressivo e a energia de *plasmons* dos filmes (proporcional à densidade local) aumentam com o aumento da energia de bombardeio, atingindo valores de *stress* compressivo em torno de 12 GPa e energia de *plasmon* de aproximadamente 29.5 eV. Esse fenômeno acontece com o bombardeio de todos os gases utilizados. Esses resultados foram obtidos em um intervalo de energia de bombardeio entre 100 e 650 eV e são da mesma ordem dos valores publicados para filmes com uma alta concentração de ligações sp^3 C-C (ta-C). Por outro lado, a análise estrutural dos filmes (XPS, UPS e Raman, densidade, TEM, STM, EELS, condutividade, efeito Hall, entre outras) indica uma estrutura composta basicamente de ligações sp^2 (em torno de 90%). Não é conhecido na literatura um material de a-C que apresente uma estrutura gráfica com tão altos valores de stress e densidade microscópica (*plasmon*). Também observamos uma melhora nas propriedades eletrônicas dos filmes, através da redução da resistividade e da tensão de emissão de campo (*field emission*), com o aumento do stress da rede. Esses resultados nos levaram a propor novos dispositivos eletrônicos à base de carbono sensíveis a pressão. Entendemos que o intenso bombardeio por gases nobres durante o crescimento do filme, gera o alto valor de stress da rede e força os átomos de carbono para dentro matriz, compactando o material. O aparecimento do stress, aproxima os aglomerados gráficos, causando a melhora nas propriedades eletrônicas e o aumento da densidade local (*plasmons*). Além disso, o estudo da interação entre os gases nobres aprisionados dentro da matriz de carbono, durante o crescimento do filmes, também foi realizado pelas técnicas de XANES/EXAFS e fotoemissão. Em particular, observamos a formação de *clusters* de gases nobres induzidos pela pressão interna da matriz de carbono.

ABSTRACT

Amorphous carbon (a-C) compounds have attracted great attention in the past years mainly due to their interesting properties such as high hardness, low coefficient of friction, chemical inertness, e infrared transparency. However, a better understanding of the a-C microstructure is still a challenge mainly due to the ability of carbon to bond with different hybridizations (sp, sp², e sp³). In the present work, we report a study of amorphous carbon films prepared by Ion Beam-Assisted deposition (IBAD) using different noble gases (Ne, Ar, Kr, e Xe). The deposition system consists of two Kauffman's sources, one for the sputtering of the graphite target, and another for the assisting of the film during growth. The graphite target was sputtered by a 1500 V noble gas (NG) ion beam energy. The films were prepared in the range of 0 to 800 eV NG ion beam assisting energy. For all the noble gases used, the intrinsic stress e local density (plasmon) of the films increase with increasing assisting energy, reaching high values such as 12 GPa e 29,5 eV, respectively. On the other hand, structural analysis by XPS, UPS, Raman, density, hardness, TEM, STM, EELS, conductivity, Hall measurements, among others, indicate that the material is composed of a hard, highly stressed, and locally dense *graphite-like* network with 90% concentration of sp² sites. It has no report in literature of a material with these characteristics. In addition, we also observed an improvement of the electronic properties of the films (resistivity e field emission) with increasing compressive stress. Based on these results, we propose new carbon electronic devices sensitive to pressure. We suggest that the strong noble gases ion bombardment generates the stress and forces 'knock-on' the carbon atoms beneath the surface. The increase in the internal stress reduces the distance between the sp² clusters, increasing the local density (plasmons) e improving the electronic properties. Furthermore, the interactions between the noble gases, trapped during growth, and the carbon matrix was also explored. We observed by XANES/EXAFS the clustering of noble gases induced by the increasing matrix internal pressure.

Lista de Trabalhos desenvolvidos durante o doutorado:

1. Pressure Induced Physical Changes of Noble Gases Implanted in Highly Stressed Amorphous Carbon Films, R. G. Lacerda, M. C. dos Santos, L. R. Tessler, P. Hammer, F. Alvarez e F. C. Marques, *Physical Review B* (a ser submetido).
2. Thermal expansion coefficient of amorphous carbon nitride thin films deposited by glow discharge, A. Champi, R. G. Lacerda e F. C. Marques, *Thin Solid Films* (submetido).
3. Stress induced electron emission from amorphous carbon films, C. H. Poa, R. G. Lacerda, D. C. Cox, S. R. P. Silva, e F. C. Marques, *Appl. Phys. Lett.* (aceito para publicação - 29 de Julho 2002).
4. Thermal Properties of Amorphous Carbon, F. C. Marques e R. G. Lacerda, a ser publicado no livro: EMIS DATAREVIEWS SERIES IEE- The Institute of Electrical Engineers(United Kingdon) Chapter 8.6.
5. EXAFS study of noble gases implanted in highly stressed amorphous carbon films, R. G. Lacerda, L. R. Tessler, M. C. dos Santos, P. Hammer, F. Alvarez e F. C. Marques, *J. Non-crystalline solids* 299-302, 805 (2002).
6. Structural characterization of hard a-C:H films as function of the methane pressure, R. G. Lacerda, V. Stolojan, D. C. Cox, S. R. P. Silva, e F. C. Marques, *Diamond e related materials*. 11, 980 (2002).
7. A comprehensive nitriding study by low energy ion beam implantation on stainless steel, C. A. Figueroa, D. Wisnivesky, P. Hammer, R. G. Lacerda, R. Droppa Jr., F. C. Marques F. Alvarez, *Surf. Coat. Technn.* 146, 405 (2001).
8. Structural properties of hydrogenated carbon nitride films produced by ion assisted evaporation of the molecular precursor $C_4N_6H_4$, P. Hammer, R. G. Lacerda, G. M. S. Valente, R. Droppa Jr., M. C. dos Santos, F. Alvarez, e A. R. Zanatta, *J. Appl. Phys.* 89, 7852 (2001).
9. Hard graphitic-like amorphous carbon films with high stress e local microscopic density, R. G. Lacerda, P. Hammer, C. M. Lepienski , F. Alvarez, e F. C. Marques, *J. Vac. Sci. e Technol. A* 19 (3), 971 (2001).
10. Influence of the stress on the electron core level energies in noble gases implanted in hard amorphous carbon films, R. G. Lacerda, P. Hammer, F. Alvarez e F. C. Marques, *Diamond e related materials* 10, 960 (2001).
11. Hardness e stress of amorphous carbon films deposited by glow discharge e ion beam assisting deposition (invited), F. C. Marques, e R. G. Lacerda, *Brazilian Journal of Physics* 30(3), 527 (2000).
12. Thermomechanical properties of carbon-germanium alloys, F. C. Marques J. Vilcarronero, e R. G. Lacerda, *Applied Physics A* 71, 633 (2000).

13. On the structure of Argon assisted amorphous carbon films, R. G. Lacerda, P. Hammer, F. L. Freire Jr., F. Alvarez, e F. C. Marques, *Diamond e Related Materials* 9, 796 (2000).
14. Comparative study on the bonding structure of hydrogenated e hydrogen free carbon nitride films with high N content, P. Hammer, R. G. Lacerda, R. Droppa, e F. Alvarez, *Diamond e Related Materials* 9, 577 (2000).
15. Coefficient of thermal expansion e elastic modulus of thin films, M. M.de Lima Jr., R. G. Lacerda, J. Vilcarromero, e F. C. Marques, *J. Appl. Phys.* 86 (9), 4936 (1999).
16. The subimplantation model for diamond-like carbon films deposited by methane gas decomposition, R. G. Lacerda, F. C. Marques, e F. L. Freire Jr., *Diamond e Related Materials* 8, 495 (1999).
17. Hard a-C:H films deposited at high depositions rates, F. C. Marques, R. G. Lacerda, M. M.de Lima Jr., e J. Vilcarromero, *Thin Solid Films* 343-344, 222 (1999).
18. On the hardness of a-C:H films prepared by methane plasmas decomposition, F. C. Marques, R. G. Lacerda, G. Y. Odo, e C. M. Lepienski, *Thin Solid Films* 332, 113 (1998).
19. Hard Hydrogenated carbon films with low stress, R. G. Lacerda, e F. C. Marques, *Appl. Phys. Lett.* 73 (5), 617 (1998).

Pedidos de patentes:

1. Sensores de pressão à base de carbono e fontes de elétrons controlados por pressão, F. C. Marques, R. G. Lacerda, C. H. Poa e S. R. P. Silva.

Participações em conferências, cursos e estágios:

1. 9th *European Conference on Diamond, Diamond-like Materials, Nitrides and Silicon Carbide*, 12-17 September 1998, Grete, Greece (poster).
2. 10th *European Conference on Diamond, Diamond-like Materials, Nitrides and Silicon Carbide*, 12-17 September 1999, Prague, Czech Republic (poster).
3. 19th *International Conference on Amorphous and Microcrystalline Semiconductors*, 27-31 August 2001, Nice, France (oral).
4. 12th *European Conference on Diamond, Diamond-like Materials, Carbon nanotubes, Nitrides and Silicon Carbide*, 03-08 September 2001, Budapest, Hungary (oral).
5. Estágio por seis meses na Universidade de Surrey (Doutorado Sanduíche) sob a orientação do Prof. Ravi Silva (10 de Maio a 10 de Novembro de 2001).
6. Curso sobre radiação Síncrotron em Trieste - The Abdus Salam International Centre For Theoretical Physics (22 de abril a 25 de maio de 2002).

SUMÁRIO

Introdução	01
Capítulo 1 – O carbono	
1.1 - O átomo de carbono	03
1.2 - O carbono amorfo	06
1.3 - Processo de crescimentos de filmes de a-C	10
Referências	14
Capítulo 2 – Interação da radiação com a matéria	
2.1 - Introdução	16
2.2 - Absorção de raios-x	17
2.3 - A técnica de fotoemissão (XPS/UPS)	21
2.4 - A técnica de XANES/EXAFS	24
2.5 - Espectroscopia de perda de elétrons (EELS)	31
2.6 - Oscilações coletivas de elétrons (os plasmons)	36
Referências	37
Capítulo 3 – Carbono amorfo – Estudos estruturais	
3.1 - Introdução	38
3.2 - Preparação das amostras	39
3.3 - Resultados	42
3.4 - Discussões	53
Referências	60
Capítulo 4 – Carbono amorfo – Estudos eletrônicos	
4.1 - Introdução	62
4.2 - Resultados	65
4.3 - Discussões	71
4.4 - Novos dispositivos	76
Referências	81
Capítulo 5 – Estudos de gases nobres em matrizes de carbono amorfo	
5.1 - Introdução	83
5.2 - Resultados	86
5.3 - Discussões	91
Referências	103

Conclusões e perspectivas futuras	105
Apêndice A	107

PO (polímero de oxipropileno) e *PO-PLGA* (polímero de oxipropileno e ácido polilático-glicólico) são materiais biodegradáveis e biocompatíveis, utilizados na fabricação de sistemas de liberação controlada de fármacos. A *PO* é um polímero natural, derivado do amido, que apresenta uma estrutura molecular ramificada, o que confere a ele uma alta capacidade de absorção de água. Já a *PLGA* é um polímero sintético, formado pela copolimerização do ácido polilático e do ácido glicólico, sendo amplamente utilizado na fabricação de sistemas de liberação controlada de fármacos.

(H. W. Akman, *Journal of Biopharmaceutical Science*, 2010, vol. 2, pp. 1-10)

Este trabalho tem como finalidade avaliar a eficácia da utilização de sistemas de liberação controlada de fármacos, utilizando-se de *PO* e *PO-PLGA* como materiais de base para a fabricação de sistemas de liberação controlada de fármacos.

“O carbono é o rei da mediocridade. Encontrando-se despretensiosamente no meio da tabela periódica, não cobiçando elétrons de outros átomos e nem tampouco desejando compartilhar os seus, ele se contenta em ligar-se consigo mesmo, formando cadeias ou anéis de maneira intrigante, sendo aparentemente infinito em sua variedade. “

(P. W. Atkins, The times, Higher Educational Supplement, Fev. 1995)*

* Retirado do livro Handbook of Thin Film Materials, Vol. 4, Semicond. and Supercond. Thin films 2002, ed. By H. S. Nalwa, pg. 403

INTRODUÇÃO

Por mais de duas décadas, o estudo de filmes de carbono amorfo (a-C) tem despertado grande interesse, não apenas do ponto de vista fundamental, mas também para possíveis aplicações tecnológicas. Esses estudos foram motivados, principalmente, devido a algumas características interessantes desses materiais, como alta dureza, baixo coeficiente de fricção e transparência no infravermelho. Essas propriedades visam a aplicação desses materiais como revestimentos de lâminas de barbear, camada anti-refletora de peças óticas, revestimentos de discos magnéticos e como emissores de elétrons em telas planas. Atualmente, um grande esforço vem sendo realizado na sua caracterização e no maior entendimento da estrutura microscópica destes filmes, buscando uma maior aplicação desses materiais. Entretanto, um maior conhecimento da microestrutura dos filmes de carbono amorfo ainda é um desafio, principalmente, devido à complexidade das estruturas formadas pela mistura de diversas hibridizações (sp , sp^2 e sp^3).

Nesta dissertação, temos como objetivo principal apresentar um estudo sobre as propriedades estruturais e eletrônicas de filmes de carbono amorfo. Nesse sentido, desenvolvemos um estudo detalhado da influência do bombardeio na estrutura dos filmes utilizando diferentes (Ne, Ar, Kr, Xe) gases nobres, durante o crescimento do material. Este estudo é importante, pois o bombardeio dos filmes de carbono durante a sua formação é fundamental para a obtenção de materiais com alta concentração de ligações sp^3 . Entretanto, ainda é desconhecida a real influência do bombardeio na estrutura dos filmes. Com o objetivo de esclarecer esse problema, realizamos um estudo sistemático, tendo como parâmetros a energia de bombardeio e a massa dos gases nobres. Em uma primeira etapa (Cap. 3), observamos por diversas técnicas experimentais (XPS, UPS, stress, dureza, Raman, EELS, TEM, entre outras) as mudanças estruturais causadas pelo bombardeio de íons de gases nobres. Ao variarmos a energia de bombardeio, conseguimos controlar a pressão interna da matriz (ou stress) sem grandes mudanças na estrutura dos filmes. Em uma segunda etapa, realizamos o estudo da influência da pressão interna da matriz nas propriedades eletrônicas dos filmes (Cap. 4). Em uma última etapa, estudamos também de forma detalhada a interação entre os gases nobres implantados e a matriz de carbono. Nesse trabalho, observamos as mudanças físicas ocorridas nos gases nobres em função da pressão

da matriz de carbono (Cap.5). Parte desses estudos foram realizados na Universidade de Surrey, sob orientação do Prof. Ravi Silva, onde estive por seis meses durante o doutorado. Os resultados da presente dissertação foram apresentados em diversas conferências nacionais e internacionais e artigos foram, e vêm sendo publicados em revistas científicas de alta qualidade. Além disso, conseguimos desenvolver um material com propriedades bem peculiares, abrindo a possibilidade de gerar aplicações dos nossos filmes em novos dispositivos à base de pressão. Esses dispositivos encontram-se sob um pedido de patente (Seção 4.4). No Cap. 1 introduziremos de forma geral o carbono e no Cap. 2 apresentaremos os aspectos teóricos e as técnicas experimentais estudadas nessa tese. O Apêndice A introduz os aspectos básicos de stress em filmes finos.

1.1 – O átomo de carbono

O carbono é sem dúvida nenhuma o elemento mais versátil da natureza. Além do seu papel fundamental em todos os seres vivos (conhecido como o “elemento da vida”) e compostos orgânicos, uma grande variedade de estruturas à base de carbono tem sido descoberta na natureza a cada dia. Por exemplo, o carbono na sua forma natural de diamante vem sendo motivo de cobiça da humanidade há séculos. Ao mesmo tempo, é o material mais duro conhecido e possui um grande potencial de aplicação tecnológica. Por outro lado, este mesmo elemento pode se arranjar de forma inteiramente diferente gerando um material “mole” como o grafite. Com o passar do tempo, outras formas do carbono vêm sendo estudadas e descobertas, tais como a sua fase amorfa, os fullerenos (C₆₀) e os nanotubos. A descoberta dessas novas formas coloca carbono entre os materiais mais estudados atualmente.^{1,2} Dentre as suas formas alotrópicas existentes, há também a sua fase amorfa (carbono amorfo), sendo este material o foco de estudo desta dissertação de doutorado. O carbono amorfo causa um grande interesse devido à sua particularidade de ser uma fase intermediária entre o grafite e o diamante. Ou seja, dependendo da aplicação que se deseja, pode-se controlar a estrutura do material de forma que o mesmo tenha características mais próximas às do grafite ou mais semelhantes às do diamante.³

O carbono é um elemento da coluna IV da tabela periódica e toda essa “versatilidade” está associada com as suas possíveis hibridizações (sp^3 , sp^2 , e sp) (Fig 1.1).⁴ Por exemplo, isso o torna diferente dos seus “primos” da coluna IV, como o silício e o germânio, que se encontram de forma mais usual com hibridização sp^3 . Entretanto, durante muito tempo se pensava que não seria possível encontrar o Si, e também o Ge, ligado com hibridização sp^2 , apesar de não existir nenhuma razão física para impedir tal feito. Recentemente, compostos moleculares formados por átomos de Si ligados com hibridização sp^2 foram obtidos,⁵ entretanto, verificação semelhante para o Ge ainda não foi observada.

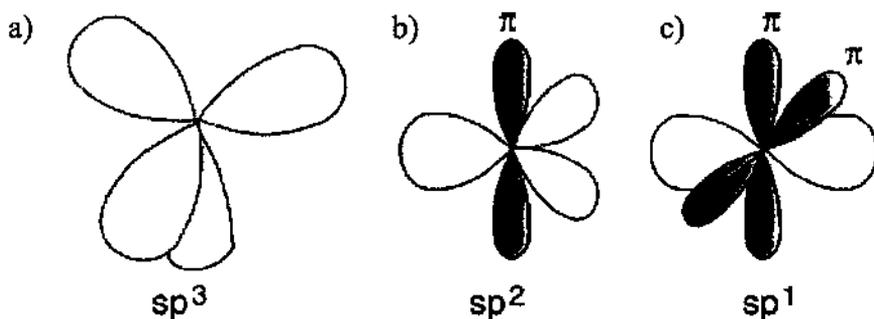


Figura 1.1 – Esquema das possíveis hibridizações do carbono: a) sp^3 , b) sp^2 e c) sp . Ref. 3.

Sendo da coluna IV, o carbono possui quatro elétrons de valência que serão compartilhados na formação da ligação. Na sua forma tetragonal, como no caso do diamante, o carbono forma quatro ligações covalentes com ângulos de 109° entre si. Cada ligação encontra-se na hibridização sp^3 . Essa hibridização (sp^3), chamada de (σ), é constituída por combinações lineares das funções de onda dos átomos isolados (s , p_x , p_y , p_z), sendo bem localizada e em direções bem determinadas. Nessa situação, o diamante possui uma distância entre os átomos de 1.54 \AA (Fig. 1.2(b)), tornando-se um dos mais duros materiais conhecidos. No caso de redes covalentes (C, Si e Ge), usualmente quanto menor a distância entre os átomos, mais fortemente estes encontram-se ligados tornando conseqüentemente o material mais duro. Além disso, com esta configuração, o diamante possui uma alta condutividade térmica, banda proibida de 5.5 eV , sendo um material transparente, e isolante.

No caso do grafite, os átomos de carbono encontram-se na situação de hibridização sp^2 . Nesse caso, o carbono faz três ligações σ no plano, resultantes de uma combinação linear dos estados s , p_x , p_y , com ângulos de 120° entre cada ligação. Como a valência do carbono é quatro, ainda resta um elétron que fica em um orbital p_z perpendicular ao plano formado pelas ligações σ . Esse orbital p_z forma ligações fracas chamadas de π , com os orbitais vizinhos (Fig. 1.1(b)). O grafite é constituído por planos de anéis aromáticos formados por estas ligações sp^2 (Fig. 1.2(a)), onde o vínculo entre os planos é composto por ligações do tipo van der Waals, formadas entre as ligações π dos planos grafiticos. São estas ligações fracas que dão a característica “mole” do grafite, fazendo com que estes planos deslizem facilmente um em relação ao outro gerando as boas propriedades

lubrificantes do grafite. Além disso, estes elétrons π mais fracamente ligados dominam o topo da banda de valência e o fundo da banda condução, tornando-o um semi-metal sem banda proibida.^{6,7} Além disso, nas condições normais de temperatura e pressão, a ligação sp^2 (ou o grafite) é a termodinamicamente mais estável, gerando sua maior abundância na natureza. É também interessante lembrar que a ligação C-C (σ) no plano do grafite possui uma distância de 1.42 Å quando comparada com a distância de 1.54 Å da ligação sp^3 do diamante. Isso significa que no plano grafitico as ligações σ são ainda mais fortemente ligadas do que no diamante (conhecido como o material mais duro existente). Este fato vem estimulando trabalhos teóricos e experimentais em novas formas de carbono do tipo grafitico, mas com durezas comparáveis às do diamante.^{8,9} Finalizando, de forma parecida com a hibridização sp^2 , a configuração sp é constituída por duas ligações σ (combinação lineares dos orbitais s e p_x) e duas ligações π formadas por elétrons nos orbitais p_y , p_z (Fig.1.1(c)). Esse tipo de ligação é comumente encontrada em cadeias ou em polímeros, como pode ser observado na Fig. 1.2(c) e Fig. 1.2(d) pela molécula de HCN e de grafeno. A molécula de grafeno foi recentemente sintetizada e é composta por ligações sp interligando anéis aromáticos (sp^2).^{10,11}

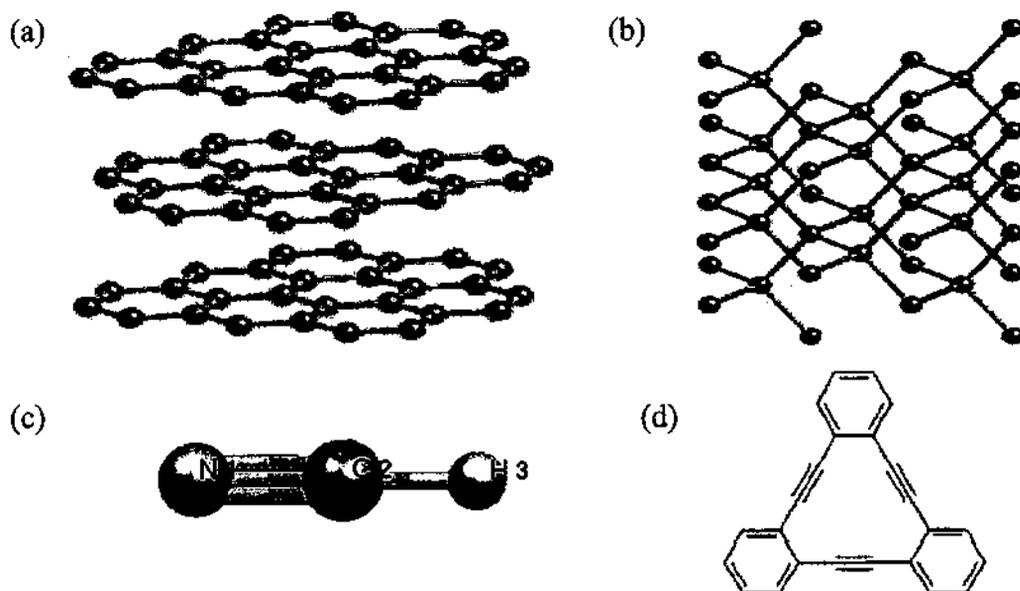


Figura 1.2 – Estrutura do (a) grafite, (b) diamante, (c) HCN e (d) grafeno.¹⁰

1.2 - O Carbono amorfo

O termo “amorfo” é utilizado para descrever uma matriz desordenada. Apesar de não haver uma ordem de longo alcance, como nos materiais cristalinos, há nessas redes uma ordem de curto ou médio alcance. Essa ordem de curto alcance é suficiente para que estes materiais tenham propriedades semelhantes às suas respectivas fases cristalinas.^{12,13,14,15} Uma análise cuidadosa da vizinhança química desses filmes mostra que as distâncias aos primeiros vizinhos e os ângulos entre as ligações são muito semelhantes às do material cristalino. Entretanto, uma variação na distância e nos ângulos das ligações nos materiais amorfos gera estados localizados (ou de cauda) dentro da banda proibida desses materiais.

Diferentemente dos outros materiais amorfos, a grande vantagem dos filmes de carbono encontra-se na mistura de ligações sp^2 e sp^3 na sua estrutura. Dependendo da aplicação que se deseja, pode-se controlar a razão entre essas ligações, sendo possível obter filmes com propriedades mais semelhantes às do grafite ou às do diamante. Hoje, já é possível obter filmes de a-C com quase qualquer composição de ligações sp^2 e sp^3 , sendo ainda possível dividi-los em duas sub-classes: com filmes hidrogenados e não-hidrogenados. Por exemplo, filmes com características gráficas (a-C), parecidos com o diamante (ta-C), ou com propriedades semelhantes às dos polímeros já foram desenvolvidos. Veja, por exemplo, o diagrama ternário na Fig. 1.3 demonstrando possíveis tipos de filmes de carbono amorfo.¹⁶ Um exemplo qualitativo de uma possível estrutura de um a-C hidrogenado está mostrado na Fig. 1.4. Essa variedade de ligações e estruturas causa uma grande confusão na literatura quando queremos nos referir aos filmes de a-C com uma determinada estrutura e propriedade. Usualmente, podemos dividir os filmes de a-C de acordo com a seguinte nomenclatura:

PAC – filmes de carbono amorfo polimérico (alto conteúdo de hidrogênio, mole e com alta banda proibida).

GAC – filmes de a-C puro com alta concentração de ligações sp^2 (tipo grafite)

DAC – filme de a-C:H hidrogenados com baixa concentração de ligações tipo diamante.

TAC -- filmes de a-C altamente tetraédrico (ta-c), com alta concentração de ligações sp^3 .

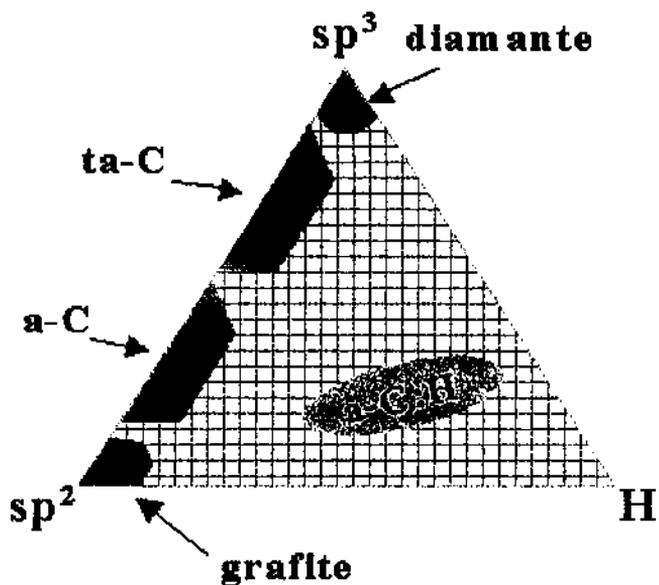


Figura 1.3 – Diagrama de fase ternária dos filmes de carbono amorfo.

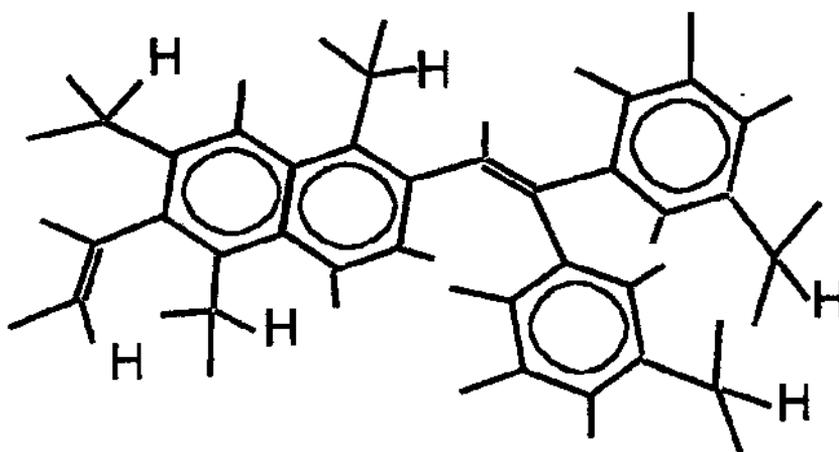


Figura 1.4 – Exemplo da estrutura de um filme de carbono amorfo hidrogenado (a-C:H).¹⁶

Os filmes de a-C e a-C:H foram chamados inicialmente de *diamond-like* apesar de possuírem baixas concentrações de ligações sp^3 C-C do tipo diamante (carbono quaternário). Essa confusão aconteceu por razões históricas quando, em 1971, Aisenberg e colaboradores divulgaram a preparação de filmes de a-C cujas propriedades seriam

semelhantes às do diamante, chamando esse novo material de *diamond-like carbon*.¹⁷ Apenas em 1978, Akesenov e colaboradores conseguiram filmes de a-C com concentrações de ligações sp^3 entre 20% e 80% pela técnica de *vacuum cathodic arc*.¹⁸ Todavia, foi a partir de 1990, com o trabalho realizado por McKenzie, que os filmes altamente tetraédricos (ta-C) ficaram amplamente conhecidos, gerando um novo estímulo para o estudo destes materiais para dispositivos eletrônicos.¹⁹ Apenas recentemente (1994), conseguiu-se preparar um filme de carbono amorfo com alta concentração de sp^3 C-C (cerca de 60-70%) com a presença de hidrogênio chamado de ta-C:H (carbono amorfo hidrogenado altamente tetraédrico).²⁰ É válido ressaltar que, até hoje, ainda não foi produzida experimentalmente uma forma de carbono amorfo com 100% de ligações sp^3 C-C na fase amorfa, o que poderíamos chamar de “o verdadeiro diamante amorfo”.

1.2.1 - Atuais e futuras aplicações

O fato dos filmes de a-C possuírem algumas propriedades semelhantes às do diamante, como por exemplo, ter alta dureza, ser inerte ou possuir um baixo coeficiente de fricção, gera aplicações diretas deste material como camada protetora. Atualmente, os filmes de a-C já são utilizados como revestimentos de disco rígido e também na cobertura de CDs. Além disso, há trabalhos demonstrando sua habilidade para revestir painéis (substituindo o teflon) e também como camada anti-refletora de peças óticas.^{21,22,23} Entretanto, foi revestindo lâminas de barbear que os filmes de carbono amorfo chegaram realmente ao consumidor. A lâmina da *Gillete* (MACH 3) possui 5 nm de um filme de a-C, o que, segundo a própria propaganda, gera um aumento da durabilidade da lâmina e um barbear mais suave (Fig. 1.5).^{24,25}

Entretanto, os especialistas predizem que os filmes de a-C terão ainda um maior impacto como camada ativa em dispositivos eletrônicos. Uma de suas propriedades interessantes para aplicação é a emissão de elétrons para o vácuo devido a aplicação de baixos campos ($< 30 \text{ V}/\mu\text{m}$). Essa habilidade de facilmente emitir elétrons gerou um grande interesse em utilizar estes filmes como emissores de elétrons para televisores de tela plana. Os filmes de a-C poderiam substituir as convencionais pontas de “silício” utilizadas nos televisores de tela plana. O caráter amorfo e “plano” do filme teria inúmeras vantagens em

relação às pontas de silício, em termos de custo e desenvolvimento. A Fig. 1.6 mostra um exemplo de um dispositivo de tela plana utilizando o carbono como fonte de elétrons.²⁶ Este é um mercado que envolve bilhões de dólares, que vem crescendo a cada ano e que pode elevar o carbono a um dos mais importantes materiais de estudo. Por outro lado, outras aplicações dos filmes de a-C em dispositivos eletrônicos, como transistores ou diodos têm sido decepcionantes. A alta quantidade de estados localizados (ou defeitos) dentro da banda proibida dos filmes de a-C (mesmo aqueles com alta concentração de ligações sp^3) impede a formação de barreiras de potencial “Schottky”, fundamentais para a fabricação de dispositivos. A preparação de filmes de a-C livres destes estados dentro da banda proibida é uma dificuldade que ainda precisa ser vencida.



Figura 1.5 – Lâminas de barbear da *Gillete* revestidas com carbono amorfo duro.

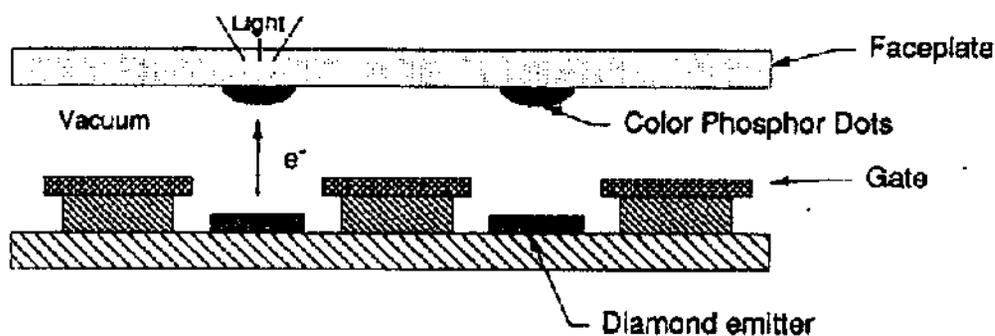


Figura 1.6 – Exemplo de um dispositivo de tela plana utilizando o carbono como emissor de elétrons.²⁶

1.3 – Processo de crescimento dos filmes de a-C (Modelo de subimplantação)

Para a obtenção de filmes de a-C duros e com uma alta concentração de ligações sp^3 , é necessário um intenso bombardeio (geralmente de carbono C^+) durante o crescimento do filme (Fig. 1.7). Esse bombardeio é um dos parâmetros mais importantes na preparação dos filmes de a-C. Como, em geral, os filmes de a-C são preparados à temperatura ambiente e a baixas pressões de deposição ($\sim 1-12$ Pa), os íons de C preferem ligar-se naturalmente na forma sp^2 . Portanto, é preciso que haja algum fator extra que propicie aos átomos de C condições ideais para a formação de ligações sp^3 C-C. Essas condições são obtidas pela variação da energia de um feixe de íons de carbono. Um exemplo pode ser visto na Fig. 1.8(a) e (b), onde temos a variação da concentração das ligações sp^3 em função do bias (que pode ser tomado como a energia de bombardeio) de um feixe de íons de carbono preparado pela técnica *vacuum cathodic arc*.²⁷ Em uma determinada faixa de energia, podemos observar uma maximização das ligações sp^3 . Entretanto, a Fig. 1.8(b) também nos mostra que, simultaneamente ao aumento das ligações sp^3 , temos o aparecimento de altos valores de stress intrínseco. Maiores informações sobre o stress interno de filmes amorfos encontram-se no apêndice A.

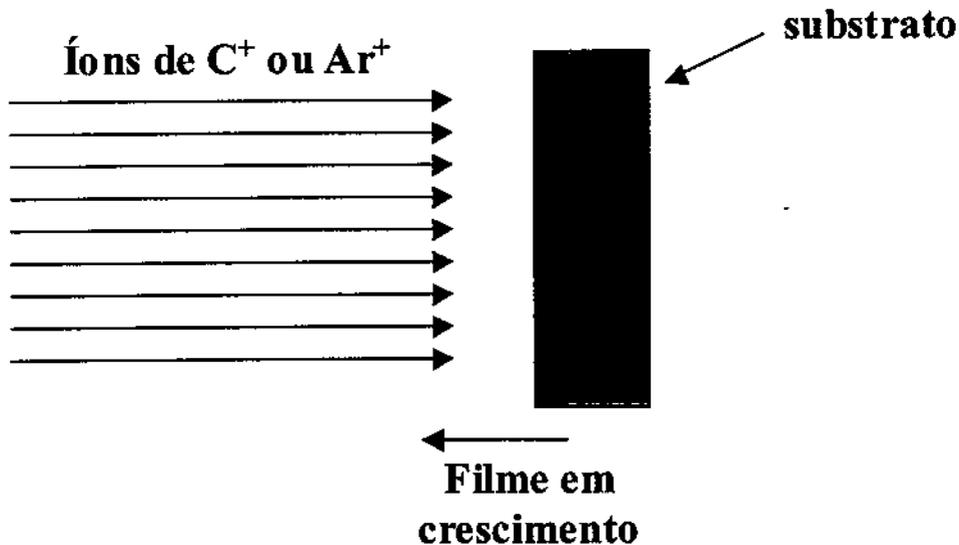


Figura 0.7 – Ilustração demonstrando o bombardeio durante o crescimento dos filmes de carbono.

Este resultado já foi reproduzido por outras técnicas de deposição mas sempre tendo como base um feixe de íons de carbono. No início dos anos 90, Y. Lifshitz e colaboradores propuseram um modelo sugerindo que o processo de formação dos filmes fosse controlado pela implantação de íons de C^+ abaixo da superfície do filme em crescimento.^{28,29} Essa implantação abaixo de algumas camadas, juntamente com o aparecimento de um alto stress intrínseco, seriam os dois fatores fundamentais para a formação do filme altamente tetraédrico. A subimplantação pode ocorrer de duas formas: com uma entrada direta dos íons incidentes (Fig. 1.9(b)); ou como um “*knock-on*” (Fig. 1.9(a)), onde o íon incidente desloca um íon da superfície para dentro do filme.

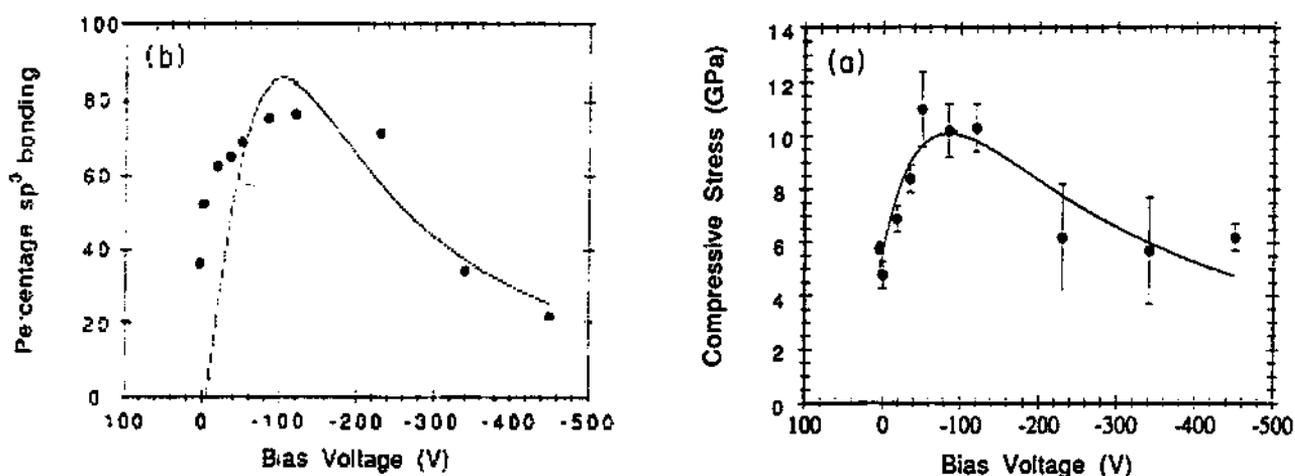


Figura 1.8 – Variação da concentração das ligações sp^3 (a) e do stress intrínseco (b) de filmes de a-C em função do bias.²⁷

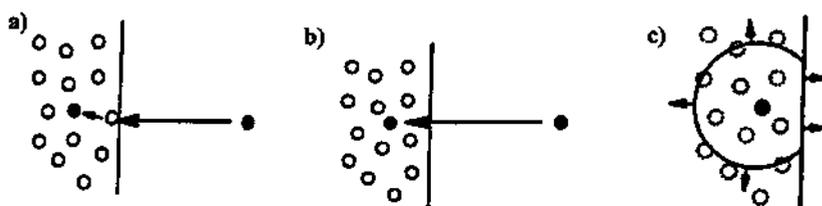


Figura 1.9 – Esquema dos processos de subimplantação: a) *knock-on* b) Entrada direta c) *Thermal spike*.

Recentemente, C. A. Davis³⁰ e J. Robertson³¹, de forma independente, desenvolveram um modelo de subimplantação para explicar o processo de formação das ligações sp^3 C-C utilizando a densidade e o stress dos filmes. O conceito fundamental desse modelo é o mesmo do descrito acima, no qual íons com energia suficiente são implantados em posições intersticiais, como representado na Fig. 1.9(a). Esses íons aumentam a densidade local ligando-se na forma sp^3 C-C. Esse processo de formação aumenta o volume do filme e, conseqüentemente, pode estar gerando o alto valor de stress encontrado nos filmes tetraédricos. Mckenzie e colaboradores, em um outro trabalho¹⁹, propuseram que seja justamente esta condição local de temperatura e pressão do átomo de carbono implantado, o fator que o faz preferir a ligação sp^3 em vez da ligação sp^2 . Em outras palavras, seria exatamente o stress da matriz que induziria a formação da ligação sp^3 . A discussão sobre causa e efeito entre stress e ligação sp^3 ainda é um assunto em aberto na literatura e será explorado no decorrer desta tese. O modelo também propõe que aqueles íons de menor energia se liguem na superfície do filme (da forma sp^2) e aqueles com muita energia troquem calor com a rede, por um processo de relaxação chamado de *thermal spike*, favorecendo também a configuração sp^2 (fig 1.9(c)). Assim, apenas em uma faixa ótima de energia os íons de carbono se ligam na forma sp^3 . É válido relembrar que nas condições de deposição utilizadas, os íons de carbono naturalmente preferem se ligar na forma grafitica (sp^2).

O interessante dos resultados mostrados na Fig. 1.8(a) e (b) está na estreita faixa da energia de bombardeio (50-300 eV) que maximiza as ligações sp^3 . Recentemente, surgiu

uma grande discussão na literatura a respeito de qual seria esta faixa de energia ótima para formação das ligações sp^3 . Até então, havia um certo consenso de que a energia ótima estaria em uma pequena janela entre 50-300 eV. Entretanto, outros trabalhos, principalmente os de Y. Lifhitz^{32,33,34}, verificaram a preparação de materiais altamente tetraédricos (ta-C) em uma faixa de energia bem mais larga, entre 25-600 eV (Fig. 1.10). Como os resultados obtidos por Lifhitz foram atingidos utilizando um sistema diferente de feixe de íons de C (*mass selected ion beam deposition*), isso demonstra que a preparação de filmes altamente tetraédricos não segue um modelo universal e também depende intrinsecamente de cada sistema de deposição utilizado.

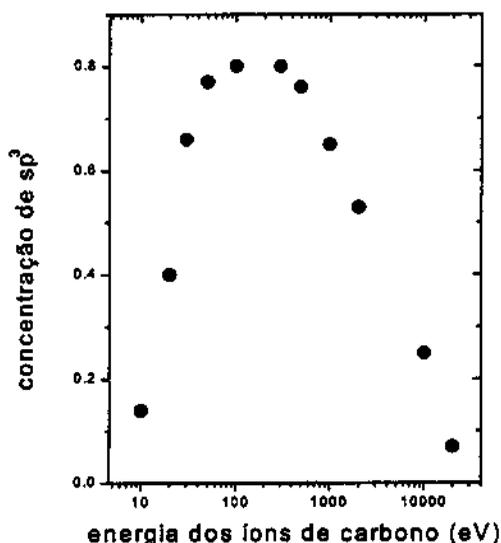


Figura 1.10 – Concentração das ligações sp^3 C-C de filmes de carbono amorfo preparados por *mass selected ion beam deposition*.^{28,29}

Referencias:

- ¹ S. Iijima, *Nature* 354, 56 (1991).
- ² P. G. Collins e P. Avouris, *Scientific American*, 38 (2000).
- ³ J. Robertson, *Materials Sci. and Engineering: Reports* 37, 129 (2002).
- ⁴ J. C. Angus e C. C. Hayman, *Science* 241, 913 (1988).
- ⁵ S. Bailleux, M. Bogey, J. Demaison, H. Burger, M. Senzlober, J. Breidung, W. Thiel, R. Fajgar e J. Pola, *Journal of Chem. Phys.* 106 (24), 10016 (1997).
- ⁶ J. Robertson, *Prog. Solid St. Chem* 21, 199 (1991).
- ⁷ J. Robertson, *Surf. Coat. Technol.* 50, 185 (1992).
- ⁸ M. Cote, J. C. Grossman, M. L. Cohen e S. H. Loui, *Phys. Rev. B* 58, 664 (1998).
- ⁹ G. A. J. Amaratunga, M. Chhowalla, C. J. Kiely, I. Alexandru e R. M. Devenish, *Nature (London)* 383, 321 (1996).
- ¹⁰ N. Narita N, S. Nagai S, S. Suzuki e K. Nakao, *Physical Rev. B.* 58, 11009 (1998).
- ¹¹ J. M. Kehoe, J. H. Kiley, J. J. English, C. A. Johnson e R. C. Petersen, M. M. Haley, *Organic Lett.* 2, 969 (2000).
- ¹² R. A. Street, *Hydrogenated Amorphous Silicon*, Cambridge University press, 1991.
- ¹³ J. Robertson, *Prog. Solid St. Chem* 21, 199 (1991).
- ¹⁴ D. R. McKenzie, *Rep. Prog. Phys.* 59, 1611 (1996).
- ¹⁵ S. R. P. Silva, J. D. Carey, R. U. A. Khan, E. G. Gerstner, e J. V. Anguita in *Handbook of Thin Film Materials*, Vol. 4, 2002, ed. By H. S. Nalwa, pg. 403.
- ¹⁶ J. Robertson, *Phys. Stat. Sol.* 186, 177 (2001).
- ¹⁷ S. Aisenberg e R. Chabot, *J. Appl. Phys.* 42, 2953 (1971).
- ¹⁸ I. I. Aksenov, V. A. Belous, V. G. Padalka, e V. M. Khoroshikh, *Sov. J. Plasma Phys.* 4, 425 (1978).
- ¹⁹ D. R. McKenzie, D. Muller e B. A. Pailthope, *Phys. Rev. Lett.* 67, 773 (1991).
- ²⁰ M. Weiler, S. Sattel, K. Jung, H. Ehrhardt, V. S. Veerasamy, e J. Robertson, *Appl. Phys. Lett.* 64, 2797 (1994).
- ²¹ J. Robertson, *Prog. Solid St. Chem* 21, 199 (1991).
- ²² J. Robertson, *Surf. Coat. Techn.* 50, 185 (1992).
- ²³ Hsiao-chu e D. B. Body, *J. Vac. Sci. Technol.A* 5, 3287 (1987).
- ²⁴ S. Neuville e A. Matthews, *MRS Bulletin*, September/96, pg. 22.

-
- ²⁵ A. Grill, *Diamond and Relat. Mat.* 8, 796 (2000).
- ²⁶ J. E. Jackie, *MRS Bulletin*, March/98, pg. 59.
- ²⁷ P. J. Fallon, V. S. Veerasamy, C. A. Davis, J. Robertson, G. A. J. Amaratunga, W. I. Milne, e J. Koskinen, *Phys. Rev. B* 48 4777 (1993).
- ²⁸ Y. Lifshitz, S. R. Kasi, e J.W. Rabalais, *Phys. Rev. Lett.* 62, 1290 (1989).
- ²⁹ Y. Lifshitz, S. R. Kasi, J.W. Rabalais e W. Eckstein, *Phys. Rev. B* 41, 10468 (1990).
- ³⁰ C. A. Davis, *Thin Solid Films* 226, 30 (1993).
- ³¹ J. Robertson, *Diamond and Relat. Mat.* 2, 984 (1993).
- ³² Y. Lifshitz, G. D. Lempert, E. Grossman, I. Avigal, C. Uzan-Saguy, R. Kalish, J. Kulik, D. Marton , e J. W. Rabalais, *Diamond and Relat. Mat.* 4, 318 (1995).
- ³³ E. Grossman, G. D. Lempert, J. Kulik, D. Marton , J. W. Rabalais, e Y. Lifshitz, *Appl. Phys. Lett.* 68, 1214 (1996).
- ³⁴ D. Marton, K. J. Boyd, J. W. Rabalais, e Y. Lifshitz, *J. Vac. Sci. Technol. A* 16, 455 (1998).

2.1 – Introdução

O nosso conhecimento da estrutura eletrônica e atômica da matéria foi em grande parte adquirido via estudos envolvendo a irradiação da matéria seja com fótons, com elétrons, ou outras partículas. Ao irradiarmos a matéria, podemos ter informação sobre sua estrutura eletrônica (densidade de estados, banda proibida), sua composição química (níveis de caroço) ou sobre os arranjos dos átomos. A interação entre um fóton e os elétrons de um sólido pode acontecer por vários processos: espalhamento Thompson, espalhamento Compton, efeito fotoelétrico ou produção de pares, entre outros. Esses processos dependem da seção de choque de absorção, tanto da energia do fóton incidente como da natureza do átomo absorvedor. Para a maioria dos materiais, no caso de fótons com energia de até 10^5 eV, (faixa onde iremos trabalhar), o processo mais dominante é o efeito fotoelétrico. Nesse efeito, o fóton é completamente absorvido transferindo sua energia para um elétron de um átomo. Se esta energia for maior do que a sua energia de ligação, o elétron pode percorrer livremente o sólido e muitas vezes até sair do material para o vácuo. Entretanto, esse elétron também interage com o sólido ao seu redor podendo gerar outros processos de espalhamento, como por exemplo:

1 - espalhamento elástico (sem perda de energia)

2 - espalhamento inelástico (com perda de energia), resultantes de processos como:

- a) produção de raios-x;
- b) geração de outros elétrons secundários;
- c) excitação coletiva dos elétrons do sólido (plasmons).

2.2 – Absorção de raios-x

O fenômeno da fotoabsorção consiste basicamente na absorção da radiação por um elétron (de valência ou de caroço) do material. Dependendo da quantidade extra de energia adquirida por este elétron, ele pode percorrer o sólido excitando coletivamente os elétrons de valência (plasmons), ocupar os estados vazios acima do nível de Fermi (densidade de estados desocupados) ou, até mesmo, sair da amostra (efeito fotoelétrico). Podemos também relacionar essa energia cinética ou momento do fotoelétron à sua energia de ligação pela da equação abaixo:^{1,2,3}

$$E_{\text{cin}} = h\nu - E_{\text{lig}} \text{ ou } \frac{P^2}{2m} = h\nu - E_{\text{lig}} \quad (1)$$

onde $E_{\text{cin}}(P^2/2m)$ é a energia cinética (momento), $h\nu$ é a energia do fóton, e E_{lig} é a energia de ligação do elétron fotoemitido. Um exemplo da emissão de um fotoelétron proveniente de um nível de caroço está ilustrado na Fig. 2.1.

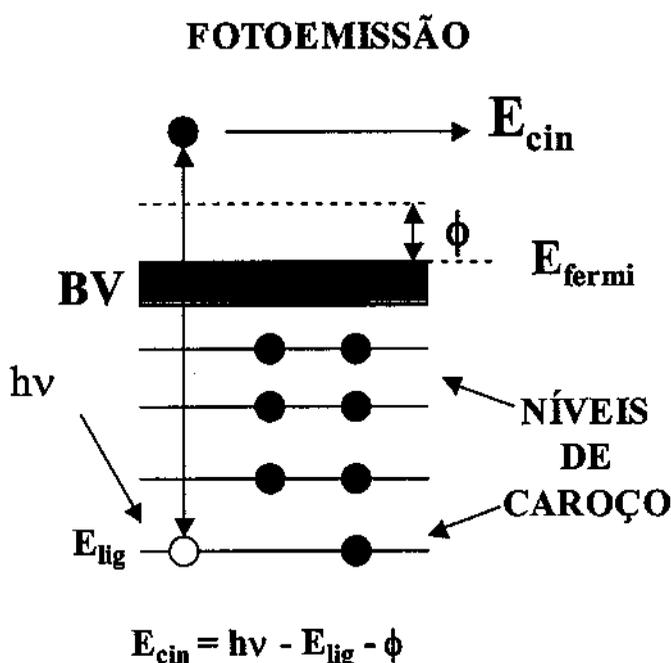


Figura 2.1 – Ilustração demonstrando a emissão de um fotoelétron de um nível de caroço, onde E_{cin} é a energia cinética do fotoelétron, $h\nu$ é a energia do fóton incidente, E_{lig} é a energia de ligação do elétron fotoemitido e Φ a função trabalho do material.

O fenômeno físico da absorção dos fótons é governado pela regra de ouro de Fermi, na qual o coeficiente de absorção (proporcional à corrente de elétrons obtida experimentalmente) é dado por:

$$\mu = \sum_{i,f} |\langle i|V|f \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - h\nu) \quad (2)$$

onde $|i\rangle$ e $|f\rangle$ são os estados inicial e final do sistema; E_i e E_f são as energias destes estados; V é o potencial de interação eletromagnética incidente com os elétrons do material; e $h\nu$ é a energia do fóton incidente. A função δ delta garante a conservação da energia. É importante ressaltar que o potencial de interação encontra-se na aproximação de dipolo (válida para casos onde o comprimento de onda da radiação é muito maior do que as dimensões do volume excitado) e que também estamos considerando a aproximação abrupta. Nessa aproximação, estamos considerando as funções de onda de apenas um elétron, onde os $N - 1$ elétrons restantes encontram-se congelados, não sentindo os efeitos causados pela extração do elétron. Nesta situação, a energia de ligação (E_{lig}) é dada pela diferença das energias totais de um sistema com $N-1$ e N elétrons (Eq. 3). Nessa aproximação, a energia de ligação corresponde à energia dos níveis eletrônicos do átomo em seu estado fundamental, sendo essa energia (ϵ_k) também conhecida como energia de *Koopman's*.

$$E_{lig} = E_f^{N-1} - E_i^N \quad (3)$$

$$E_{lig}(k) = -\epsilon_k \quad (4)$$

Entretanto, esse modelo não leva em conta todos os fenômenos físicos causados pelo “desaparecimento” do elétron. É natural que, após a ejeção do elétron de seu orbital inicial, os $N - 1$ elétrons remanescentes irão tentar se reajustar (devido ao aparecimento de uma carga positiva) minimizando a sua energia (R-relaxação). Essa relaxação altera o estado final do fotoelétron, e conseqüentemente, a sua energia cinética. Assim, o valor real da energia de ligação é dado por:

$$E_{lig} = -\varepsilon_k - R \quad (5)$$

onde energia de *Koopman's* e "R" a energia de relaxação.

Além do fotoelétron, a absorção de raios-x também causa fenômenos secundários como a emissão de um elétron Auger. Este elétron secundário é sempre observado e pode ser explicado como um processo dividido em duas etapas: 1) uma partícula incidente (elétrons ou raios-x) ioniza um átomo de uma amostra, ejetando um elétron do nível de caroço para o vácuo, e 2) um elétron de um nível de caroço ou de valência de maior energia preenche o estado vazio (ou buraco) deixado pelo elétron fotoejetado. Nesse último processo, devido à conservação de energia, há uma transferência de energia suficiente para que um elétron de um outro nível (caroço ou valência) seja ejetado, ver Fig. 2.2.⁴ Assim, de forma análoga, podemos escrever a equação da energia cinética do elétron Auger como sendo:

$$K_{ijk} = \varepsilon_i - \varepsilon_j - \varepsilon_k \quad (6)$$

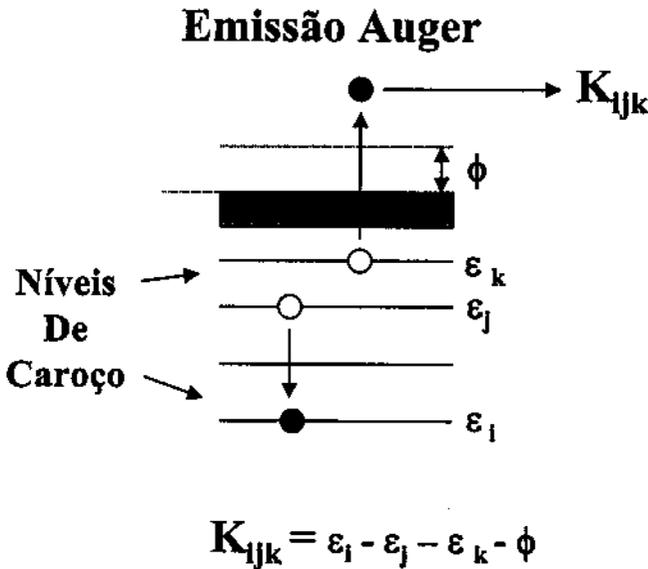


Figura 2.2 – Esquema do processo de emissão de um elétron Auger.

É válido lembrar que não estamos considerando na Eq. 6 os efeitos de relaxação. Neste caso, teremos que incluir um termo de interação coulombiana "F" (devido à interação entre os dois 2 buracos) e um termo de relaxação R, como na equação abaixo:

$$K_{ijk} = \epsilon_i - \epsilon_j - \epsilon_k + F(\epsilon_j \epsilon_k) - R(\epsilon_j \epsilon_k) \quad (7)$$

O último termo leva em consideração a relaxação adicional associada aos dois buracos e como uma boa aproximação podemos considerar $R(\epsilon_j \epsilon_k) \sim 2R(\epsilon)$.^{5,6} Como pode-se perceber, a presença de 2 buracos intensifica o efeito da relaxação e, conseqüentemente, pode influenciar de forma mais intensa a energia dos elétrons Auger.

Um outro ponto também importante se diz respeito ao livre caminho médio do fotoelétron. Como pode ser observado na Fig. 2.3 o livre caminho médio do fotoelétron depende da sua energia cinética. Em outras palavras, para energias cinéticas entre 10 eV e 2000 eV, a profundidade de escape dos fotoelétrons encontra-se na faixa de alguns angstroms.⁷ Isto significa que, nessa faixa de energia, os fotoelétrons estão vindo principalmente da superfície do filme. Além disto, também podemos, dependendo da escolha da energia dos fótons ($h\nu$), alterar a energia cinética do fotoelétron e fazer uma análise em função da profundidade da amostra. É também importante notar que para baixas energia cinética, o livre caminho médio dos elétrons é grande (10-100 Å), aumentando a probabilidade de espalhamentos múltiplos.

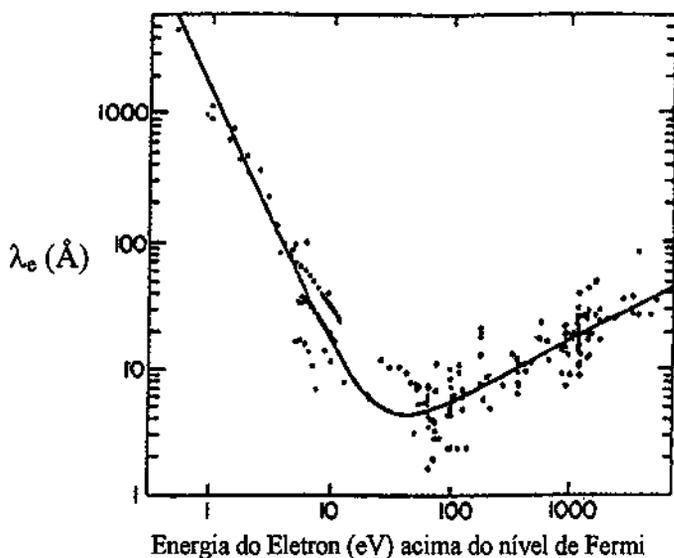


Figura 2.3 - Livre caminho médio do elétron em função da energia cinética.⁷

2.3 – A técnica de fotoemissão (XPS/UPS)

Descrevemos anteriormente os processos resultantes da absorção da radiação pelos elétrons de um sólido. Aqui, discutiremos mais detalhadamente da técnica de fotoemissão. Essa técnica geralmente utiliza um feixe com fótons na região de raios-x (chamada de XPS) ou fótons com baixas energias na região do ultra-violeta (UPS). O processo de fotoemissão nos fornece, pelo meio da coleta de elétrons, uma curva de distribuição de energia contendo estruturas de origens diferentes. Essa curva é composta por elétrons que sofreram colisões elásticas (elétrons primários), inelásticas e de um *background* de elétrons secundários. De outra forma: irradiamos o material com uma radiação com comprimento de onda fixo e detectamos a energia cinética de todos os elétrons que possuem energia suficiente para sair da amostra. Como sabemos que a energia dos fotoelétrons depende da energia inicial dos fótons incidentes, ao utilizarmos fótons com diferentes energias, podemos obter diferentes informações com respeito à estrutura do material (Fig. 2.4). Por exemplo, ao utilizarmos fótons de baixa energia (~20-40 eV), podemos estudar os elétrons provenientes da banda de valência do material. Isto deve-se a maior seção de choque entre a função de onda do fóton incidente e os elétrons fracamente ligados na banda de valência. Por outro lado, se usarmos

fótons de maior energia (~ 1 keV), temos uma maior seção de choque em relação aos elétrons mais localizados e fortemente ligados do material. Assim, podemos ter informação sobre a natureza química do material pela excitação de seus elétrons de caroço (Fig. 2.4).

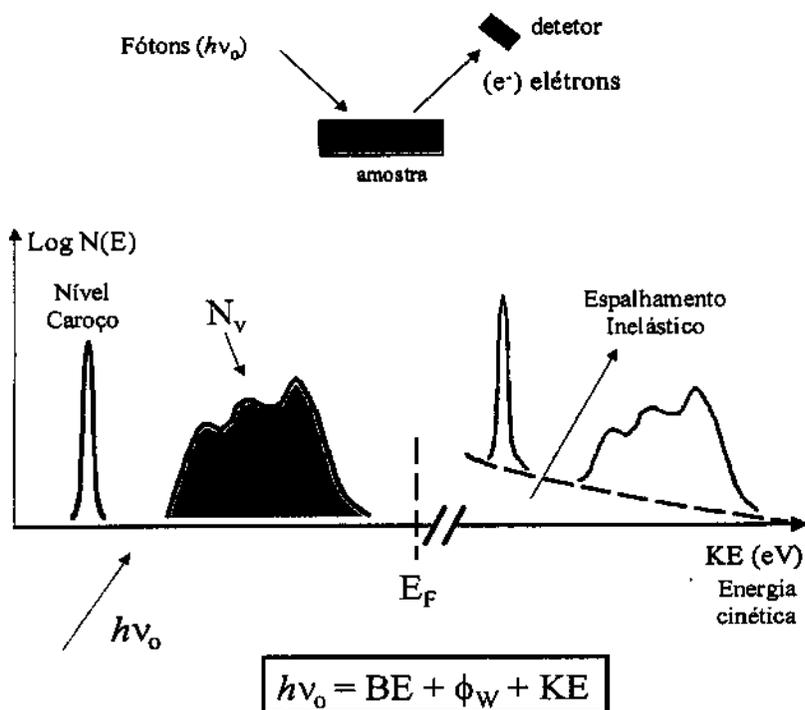


Figura 2.4 – Esquema da medida de fotoemissão (XPS/UPS).

No caso específico de XPS, freqüentemente são utilizados fótons de raios-x provenientes de um alvo de Mg ($h\nu = 1253.6$ eV) ou Al (1486.6 eV). A Fig. 2.5 mostra um exemplo de um espectro de fotoemissão do grafite realizada em nosso laboratório. Os fótons de raios-x conseguem excitar elétrons mais fortemente ligados ao átomo, permitindo o estudo dos níveis de caroço do material. Como podemos perceber na Fig. 2.5, há um pico principal correspondente à ejeção de um elétron de caroço (nível C 1s) para o vácuo, sem perda de energia. Ou seja, este elétron saiu da amostra sem interagir ou perder energia com o meio. Pode-se também observar, ao lado do pico principal, uma estrutura mais alargada correspondente a um processo inelástico onde o elétron perdeu energia para a rede por meio da excitação coletiva dos elétrons de valência (os plasmons). Entraremos em maiores

detalhes sobre os plasmons mais adiante. Além disso, é preciso ter em mente outros possíveis mecanismos que podem gerar estruturas próximo ao pico principal. Por exemplo, sempre existe a probabilidade do sistema encontrar-se em uma configuração de estado final “excitado”. Isso gera estruturas ao lado do pico principal usualmente chamadas de “shake-up” e “shake-off”.³ Dessa forma, é preciso muito cuidado na análise dos espectros de fotoemissão.

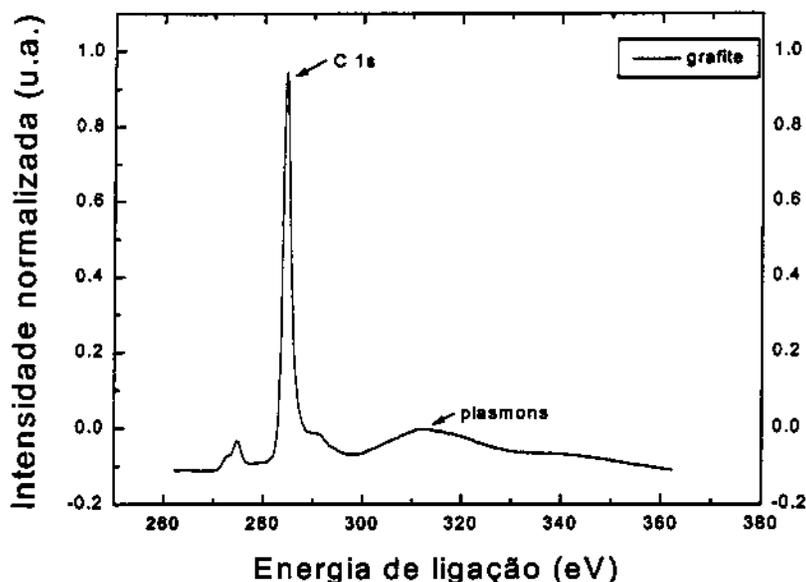


Figura 2.5 – Espectro de uma medida de XPS de uma amostra de grafite realizada em nosso laboratório, onde podemos observar o nível de caroço C 1s e a banda correspondente à excitação de plasmons.

Uma outra faixa de energia bastante utilizada é a região de fótons no ultra-violeta (UPS). Usualmente, para esta faixa de energia, utilizamos lâmpadas de descarga luminosa de He ($h\nu = 21.2$ e 40.8 eV). Pelo fato de serem fótons de baixa energia, esta medida é bastante sensível aos elétrons mais fracamente ligados (devido a maior seção de choque), provenientes dos estados de valência do material. Desta forma, pela medida de UPS, podemos ter uma idéia da estrutura eletrônica do material estudando a sua banda de valência (Fig. 2.6). É sempre válido considerar que a técnica de fotoemissão (XPS e UPS) possui sensibilidade apenas às primeiras camadas atômicas do material (5-30 Å). Dessa maneira, é essencial que essa medida seja realizada *in situ* e em regime de ultra-alto vácuo

(< 10^{-8} mbar) devido a grande contaminação da superfície do filme quando exposto à atmosfera. A Fig. 2.6 mostra um exemplo da densidade de estados de valência obtida por UPS de um filme de a-C com altas e baixas concentrações de ligações π .^{8,9}

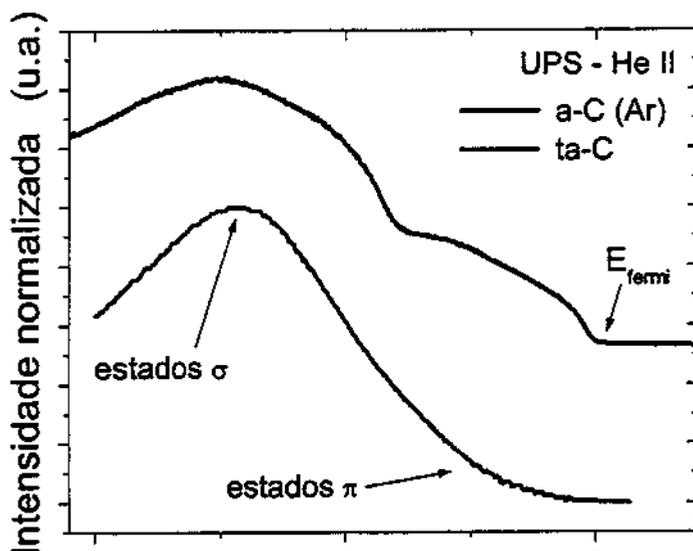


Figura 2.6 – Espectros de UPS de um filme de a-C com alta concentração de ligações sp^2 e de um filme altamente tetraédrico (ta-C). Nota-se a forte presença dos estados π no topo da banda de valência do filme com alta concentração de ligações sp^2 .

2.4 - A técnica de XANES/EXAFS

A técnica de absorção de raios-x XANES/EXAFS significa *extended x-ray absorption (EXAFS) and near edge (XANES) spectroscopy*. A subdivisão na terminologia está relacionada com a região estudada do espectro de absorção, onde a região mais próxima à borda é chamada de (XANES) (< 50 eV) e a região estendida da borda é chamada de EXAFS. Essa técnica possui o mesmo princípio da absorção de raios-x já apresentada, sendo também parecida com a medida de fotoemissão. De forma semelhante à difração de raios-x, essa técnica nos fornece informação sobre como a vizinhança química, em torno do átomo absorvedor, influencia o processo de absorção. Uma de suas grandes vantagens é a sua sensibilidade apenas ao ambiente local dos átomos, podendo ser utilizada

tanto em materiais com ordem de longo alcance, como em materiais que possuem apenas uma ordem de curto alcance, como filmes amorfos ou vidros.¹⁰

Por exemplo, no caso da absorção atômica de um átomo isolado, temos uma variação monotônica do coeficiente de absorção em função da energia. Entretanto, a presença de vizinhos ao redor do átomo absorvedor pode interferir na função de onda do fotoelétron ejetado. Esse é o princípio básico da técnica de EXAFS, onde os átomos vizinhos espalham o fotoelétron, causando um fenômeno de interferência entre a função de onda do fotoelétron original e a função de onda do fotoelétron espalhado. Desse modo, o sinal de EXAFS pode ser entendido como oscilações do sinal de absorção em uma faixa de energia acima da borda de absorção atômica. As oscilações EXAFS podem ser vistas claramente na Fig. 2.7 para o átomo de argônio (borda – K) implantado em um de nossos filmes de carbono amorfo. O primeiro pico, também visto na Fig. 2.7, logo acima da borda é chamado de linha branca e corresponde a transições eletrônicas para a banda de estados desocupados acima do nível de Fermi (XANES). Devido à baixa intensidade do sinal das oscilações de EXAFS, há a necessidade de uma fonte de luz com muita intensidade. Assim, atualmente as medidas de EXAFS são quase que exclusivamente utilizadas em síncrotrons. Os síncrotrons são fontes de luz contínuas e de grande intensidade dentro de uma faixa do espectro eletromagnético desde o infra-vermelho até os raios-X duros. Maiores informações podem ser encontradas na Ref. 2.

Descreveremos agora o fenômeno físico por trás das oscilações EXAFS e que tipo de informação física pode ser obtida. O coeficiente de absorção, analogamente ao caso de fotoemissão, é dado pela regra de ouro de Fermi abaixo:

$$\mu = \sum_{i,f} |\langle i|V|f \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - h\nu) \quad (10)$$

onde $|i\rangle$ e $|f\rangle$ são os estados inicial e final do fotoelétron arrancado, V é o potencial de interação entre a radiação eletromagnética incidente e o elétron, e o segundo termo leva em conta a conservação de energia do processo de absorção. Geralmente, o estado inicial do fotoelétron é de um nível profundo ($n=1$ ou $n=2$), onde a influência de ligações químicas

pode ser desprezada pela blindagem dos elétrons mais externos. Já o estado final do fotoelétron pode ser descrito por um elétron livre cuja energia cinética é dada pela equação:

$$P^2/2m = h\nu - E_0 \text{ ou } k = \sqrt{2m(h\nu - E_0)/\hbar} \quad (11)$$

Onde E_0 é a energia de ligação do elétron, $h\nu$ a energia do fóton incidente e P o momento do elétron. Assim, se lembrarmos da relação de *de Broglie* ($\lambda = h/p$), podemos relacionar o comprimento de onda do elétron ejetado com a energia do fóton incidente (Eq. 11). Isso significa que ao aumentarmos a energia dos fótons ($h\nu$), alteramos o momento e a função de onda do fotoelétron. Se o átomo absorvedor estiver rodeado por átomos vizinhos, o fotoelétron (ou sua função de onda) será espalhado por esses átomos vizinhos. Essa a função de onda retroespalhada irá sofrer um fenômeno de interferência com a própria função de onda emergente. Esse processo de interferência altera o estado final do fotoelétron (Fig. 2.8). Ao variarmos a energia dos fótons incidentes, alteramos λ , e o coeficiente de absorção alterna entre vales e picos relacionados com interferências construtivas e destrutivas da função de onda do fotoelétron.^{10,11}

A teoria de EXAFS considera apenas os espalhamentos simples envolvendo o átomo absorvedor e uma determinada esfera de vizinhos. Essa aproximação é válida para altas energias cinéticas, onde o fotoelétron não sente fortemente o potencial da rede. Entretanto, para baixas energias cinéticas, ou seja, regiões logo acima da borda de absorção, o elétron pode realizar uma transição para estados vazios acima do nível de Fermi. Essa é a região perto da borda é denominada de XANES. Em outras palavras, a medida de XANES nos fornece uma informação a respeito da densidade de estados desocupados do material (Fig. 2.8(b)). Por exemplo, a linha branca ou o primeiro pico da Fig. 2.7 representa estes estados. Essa região logo acima da borda é bem mais complicada de ser analisada, pois o livre caminho médio do fotoelétron é grande (10 Å a 100 Å) e há uma possibilidade de ocorrer espalhamentos múltiplos. Em outras palavras, o fotoelétron pode percorrer a rede sofrendo várias colisões, gerando estruturas no espectro de absorção. Assim, a análise da parte de XANES tem que ser feita de forma bem cuidadosa.

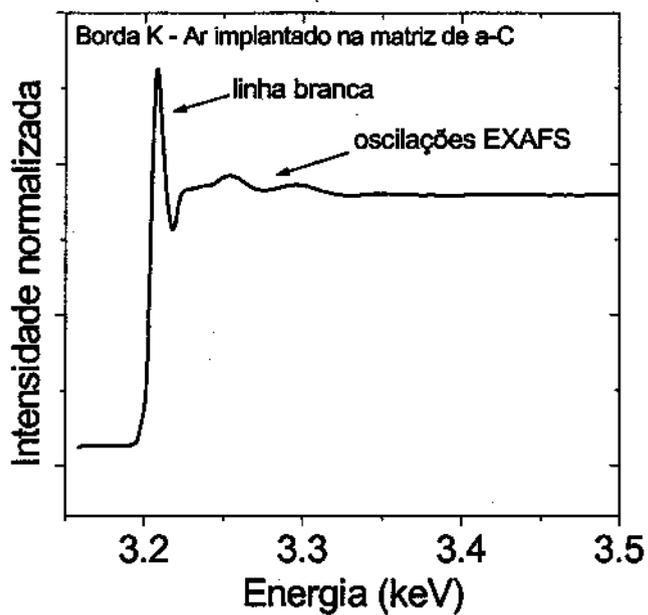


Figura 2.7 – Espectro de absorção da borda K do Ar implantado em um dos nossos filmes de a-C.

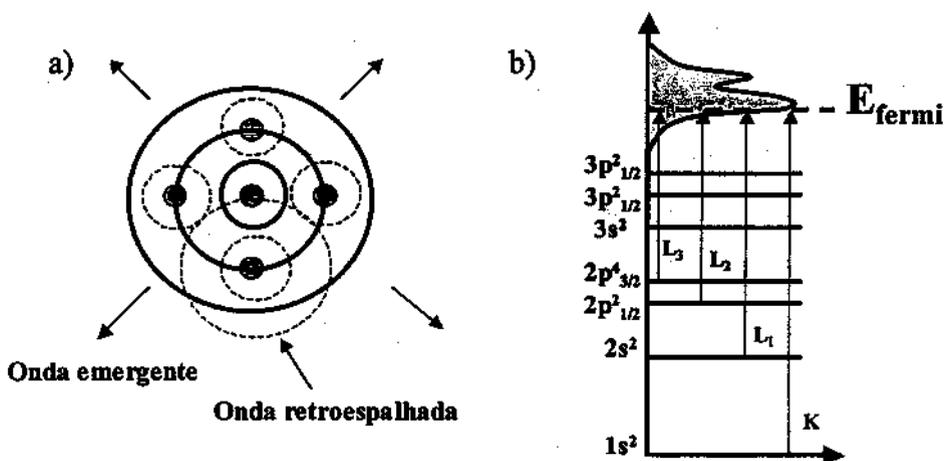


Figura 2.8 – a) Esquema da função de onda do fotoelétron arrancado sendo espalhada pelos átomos vizinhos. b) Esquema da transição de um elétron de caroço (nível K ou L) para estados acima do nível de Fermi (XANES).

O sinal EXAFS, $\chi(k)$, corresponde à parte oscilatória do coeficiente de absorção ($\Delta\mu$) normalizada pela absorção atômica (μ_0). Se considerarmos como estado inicial do fotoelétron o do nível 1s (borda K), o sinal EXAFS $\chi(k)$ pode ser descrito como: ^{2,11,12}

$$\chi(k) = \sum_j S_0^2 N_j F_j(k, \pi) \frac{\sin(2kR_j + \phi_j(k))}{kR_j^2} e^{-2R_j/\lambda} e^{-2\sigma^2 k^2} \quad (12)$$

Diagrama de anotações para a equação (12):

- $S_0^2 N_j$: Número de vizinhos
- $F_j(k, \pi)$: Amplitude de retroespalhamento
- $\sin(2kR_j + \phi_j(k))$: Defasagem proveniente dos potenciais atômicos
- kR_j^2 : Separação interatômica
- $e^{-2R_j/\lambda}$: Livre caminho médio
- $e^{-2\sigma^2 k^2}$: Fator de Debye-Waller
- $\chi(k)$: Efeito de muitos corpos

Esta equação representa as alterações no coeficiente de absorção resultantes do espalhamento da função de onda do fotoelétron por N_j vizinhos a uma distância R_j do átomo absorvedor, onde a soma em "j" leva em consideração as esferas de coordenação. O número de onda k do fotoelétron, como já descrito na Eq. (11), depende da energia do fóton através da relação $\sqrt{2m(h\nu - E_0)/\hbar}$, sendo E_0 a energia da borda. A função $f_k(k, \pi)$ é a amplitude de retroespalhamento e leva em conta a probabilidade do fotoelétron ser espalhado em um ângulo de 180° pelos seus átomos vizinhos. O primeiro termo ($2kR_j$) da função seno é a defasagem da função de onda do fotoelétron quando este percorre um caminho equivalente a $2R_j$, ou seja, sair do átomo absorvedor, ser espalhado e voltar. O segundo termo da função seno ($\phi(k) = \Psi(k) + 2\delta(k)$) envolve outros dois termos que levam em consideração a diferença de fase da função de onda devido ao potencial atômico dos átomos vizinhos ($\Psi(k)$), e a diferença de fase devido ao potencial do próprio átomo absorvedor ($\delta(k)$). O termo $\exp(-2\sigma^2 k^2)$ inclui o fator Debye-Waller e leva em conta a desordem existente na rede. É natural que a presença de desordem no material cause um amortecimento das oscilações EXAFS. Esta desordem pode ser intrínseca do material (como nos materiais amorfos) ou devido à agitação térmica dos átomos. Finalizando, o termo $\exp(-2r/\lambda(k))$ leva em consideração a probabilidade do fotoelétron sofrer

espalhamentos inelásticos, não contribuindo para o sinal EXAFS. Neste termo, encontra-se embutido o livre caminho médio do fotoelétron que, em outras palavras, é proporcional ao tempo de vida do fotoelétron. Em resumo, a medida das oscilações EXAFS pode nos fornecer informações sobre a distância aos primeiros vizinhos, sobre a coordenação e sobre a desordem do material.

De uma maneira simplificada, para obtermos o resultado final da medida de EXAFS temos que seguir alguns passos de forma bem cuidadosa.¹² O nosso objetivo é isolar as oscilações EXAFS, ou seja, separá-las do espectro de absorção total. Para isto, temos primeiramente que subtrair um *background* gerado por elétrons secundários. Em uma segunda etapa, temos que separar o sinal EXAFS da absorção total pela subtração da parte que seria equivalente à absorção atômica (μ_0). Essa absorção seria a equivalente da absorção do átomo absorvedor isolado, sem a presença de vizinhos. Um exemplo do sinal de EXAFS puro, correspondente à medida apresentada na Fig. 2.7, pode ser observado na Fig. 2.9(a). Como pode ser percebido através da Eq. 12, esse sinal de EXAFS contem na verdade informações sobre todas as esferas de coordenação (1º vizinhos, 2º vizinhos, etc...). Desta forma, para separarmos as contribuições de cada esfera de coordenação, temos que realizar uma transformada de Fourier do sinal $\chi(k)$, passando do espaço k para o espaço real. Um exemplo da transformada de Fourier do sinal EXAFS encontra-se na Fig. 2.9(b). Essa curva é geralmente denominada de pseudo-RDF (*radial distribution function*), que define a probabilidade de encontrarmos um átomo a uma determinada distância do átomo de referencia. Ou seja, indica-nos a distância aos primeiros vizinhos. Entretanto, esta distância ainda não pode ser considerada como a distância real, pois se observarmos o argumento da função seno na eq. de EXAFS iremos verificar que temos uma fase $\phi(k)$, em conjunto com a distância R no argumento da função. Até o momento, apesar de não termos um valor real da distância aos primeiros vizinhos, já podemos ter uma idéia qualitativa da vizinhança química. Para termos o valor real, é necessário se conhecer esta fase $\phi(k)$. Geralmente, essa fase é obtida por meio da utilização de referências conhecidas que possuam os mesmos elementos químicos da sua amostra e, conseqüentemente, fase e amplitude aproximadamente iguais. Em certos casos, essa referência experimental pode não existir. Quando isto acontece, como em nosso caso de gases nobres implantados, a alternativa é obter esta fase realizando uma simulação. Um dos programas utilizado para

isto chama-se FEFF (*Effective Scattering Amplitude*).¹³ Este programa pode calcular teoricamente, entre outras coisas, a fase e a amplitude resultante de um espalhamento simples (levando em conta os respectivos potenciais atômicos) de um elétron saindo do átomo absorvedor, sendo espalhado apenas por um vizinho. Assim, sabendo-se qual é o primeiro vizinho do átomo absorvedor, pode-se encontrar as correções de fase e amplitude e a distância real ao primeiro vizinho.

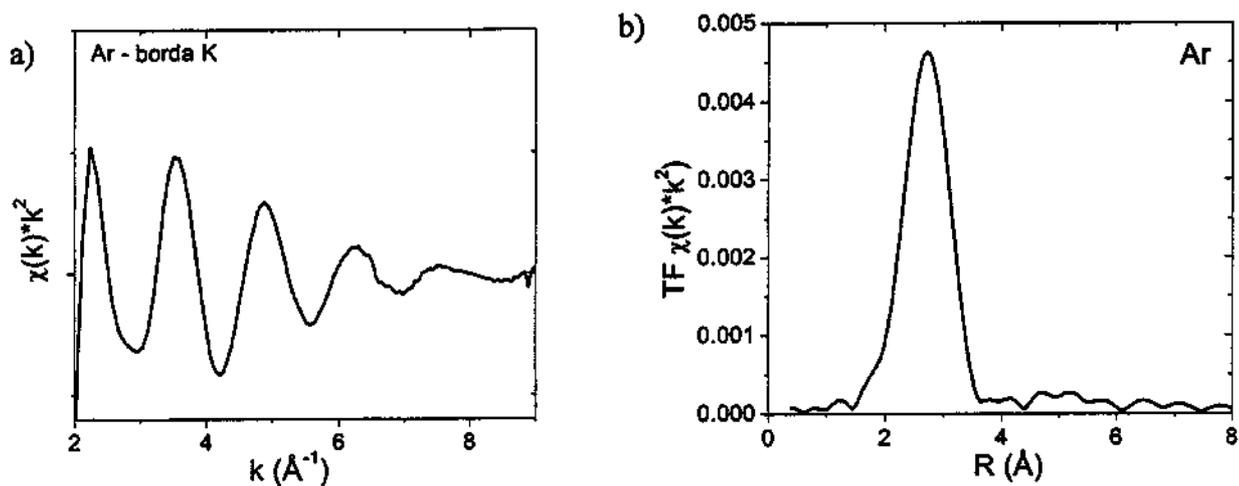


Figura 2.9 – a) Sinal de EXAFS para o Ar implantado em nossos filmes de carbono amorfo b) transformada de Fourier do sinal de EXAFS apresentado em (a).

2.5 – Espectroscopia de perda de energia de elétrons (*Electron energy loss*).

Em um microscópio de transmissão, utiliza-se um feixe de elétrons com alta energia (100-300 keV) para amplificar e formar a imagem de uma amostra. Entretanto, devido aos inúmeros processos de interação existentes entre o elétron e a amostra, o microscópio de transmissão também permite (além das imagens) a realização de análises estruturais. Um dos exemplos mais naturais seria a difração de elétrons. Além disto, os elétrons e raios-x provenientes da amostra podem ser utilizados na análise da composição química do material via espectroscopia Auger, catodoluminescência, EDX (energy dispersion x-ray analysis).^{14,15} Em particular, a medida de perda de energia (*Energy Loss*) pode ser utilizada para se obter informação sobre a densidade eletrônica, composição química, espessura e natureza das ligações do material. Esta técnica tem sido uma das mais utilizadas na caracterização do tipo de ligações químicas existentes nos filmes de carbono amorfo. A mistura de ambas as ligações sp^2 e sp^3 na estrutura dos filmes torna a sua caracterização estrutural extremamente complicada e são pouquíssimas as técnicas que conseguem obter separadamente a quantidade de ligações sp^2 e sp^3 . De forma geral, atualmente existem duas técnicas capazes de realizar tal feito, NMR e EELS. No caso do NMR, (*nuclear magnetic resonance*) há a necessidade de uma grande quantidade de material, deixando-a bastante inviável do ponto de vista prático. Assim, a medida de EELS torna-se, até o momento, a técnica mais confiável para a obtenção da concentração das ligações sp^2 . Todavia, ainda existem muitos problemas a serem superados, e a medida da razão sp^2/sp^3 por EELS ainda é um tema em aberto e de grande interesse na comunidade científica.

A Fig. 2.10 nos mostra o resultado da medida feita por EELS quando consideramos a região de baixas perdas de energia. Basicamente, o primeiro pico é chamado de *zero loss* e corresponde àqueles elétrons que, ao atravessarem a amostra, sofreram apenas colisões elásticas e não perderam energia. O segundo pico de menor intensidade corresponde à elétrons que perderam energia (processo inelástico) excitando os elétrons de valência do material (ou plasmons). Esta região é chamada de baixas perdas. Uma descrição mais detalhada dos plasmons encontra-se mais adiante. É interessante comparar que, qualitativamente, esse resultado (Fig. 2.10) é muito parecido com o obtido por XPS (Fig. 2.5). O primeiro pico de ambos os espectros, *zero loss* e nível de caroço C 1s,

correspondem aos elétrons que não perderam energia com a rede (pico elástico). Já o segundo pico, demonstra a troca de energia entre os elétrons e a rede, causando a excitação de plasmons.

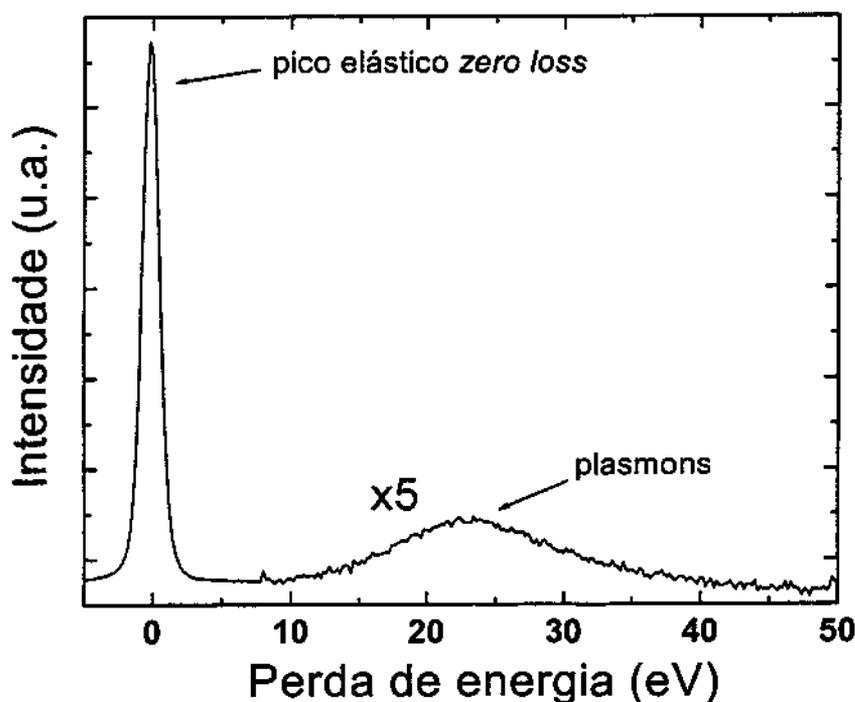


Figura 2.10 – Espectro de espectroscopia de perda de elétrons na região de baixas perdas.

Além de trocar energia com a rede e provocar a excitação de plasmons, também existe a possibilidade do elétron, ao atravessar a amostra, perder uma certa quantidade de energia suficiente para excitar um elétron de caroço. Estas excitações envolvem a transição de um elétron de caroço (nível K ou L) para os estados desocupados acima do nível de Fermi (também de forma análoga ao processo de linha branca observada no XANES, como comentado). Assim, a medida para perdas “em altas energias” em EELS, também nos permite ter uma idéia da densidade de estados desocupados ou da banda de condução do material. Como podemos perceber na figura abaixo, o espectro de EELS corresponde, no

caso do carbono, a transições $1s - \pi^*$ e $1s - \sigma^*$ características dos estados π e σ das ligações sp^2 ou sp^3 . Em outras palavras, um elétron proveniente de um nível de caroço (C $1s$) é jogado em estados desocupados (π^* e σ^*) acima do nível de Fermi (Fig. 2.11). Como podemos perceber nesta figura, os estados desocupados π^* encontram-se separados em energia dos estados σ^* . Assim, pela análise da área deste pico, podemos obter a informação sobre a quantidade de átomos de carbono ligados na forma sp^2 .

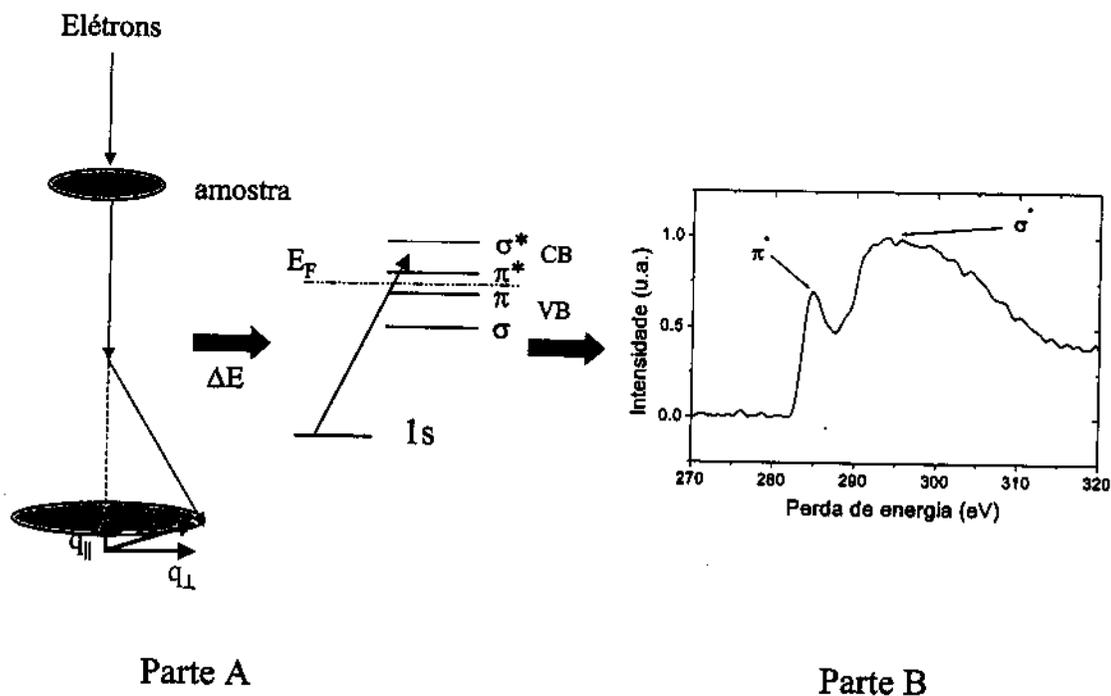


Figura 2.11 - Esquema do processo de “altas perdas de energia”, onde há a excitação de um elétron de caroço para estados desocupados acima do nível de Fermi. Parte A - feixe de elétrons atravessando a amostra. Esses elétrons perdem energia excitando um elétron de um nível de caroço (C $1s$) para estados π^* e σ^* desocupados acima do nível de Fermi. A parte B mostra um exemplo da medida de EELS para um de nossos filmes de a-C. Nota-se a separação entre os estados π^* e σ^* .

Entretanto, para obtermos o valor absoluto da concentração de ligações sp^2 temos que comparar a intensidade da banda π^* , existente no filme de a-C, com a intensidade da banda π^* , correspondente a uma referência com 100% de ligações sp^2 como grafite (Fig. 2.12).¹⁶

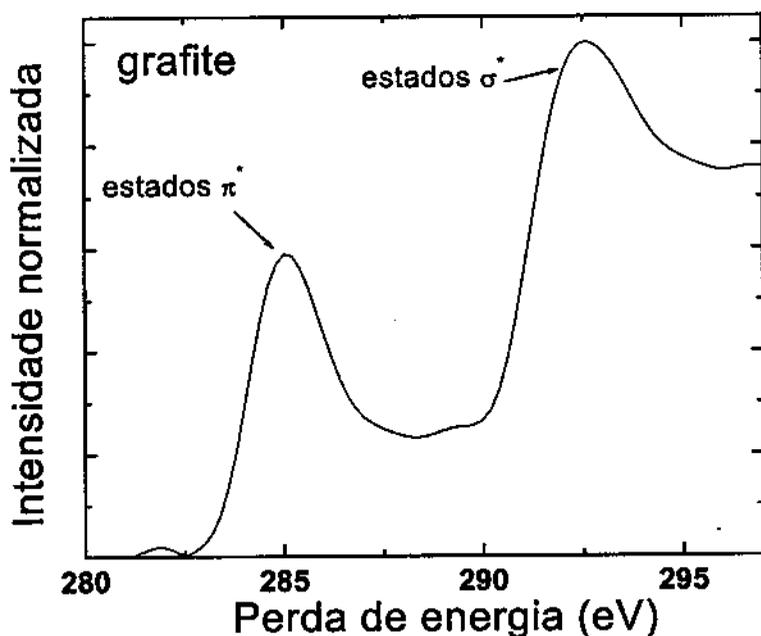


Figura 2.12 – Espectro de uma medida de EELS de uma amostra de grafite.

Assim, para determinarmos a concentração de ligações sp^2 utilizaremos um método desenvolvido por Fallon e colaboradores pela Eq. abaixo:¹⁷

$$sp2\% = \frac{I_{\pi^*}}{I(\Delta E_{\pi^*+\sigma^*})} \times \frac{I(\Delta E_{\text{standard } \pi^*+\sigma^*})}{I_{\text{standard } \pi^*}} \times 100 \quad (13)$$

sendo I_{π^*} a área integrada da banda π^* da amostra e da referência, respectivamente, normalizadas pela área integrada total envolvendo as ligações $(\pi + \sigma)^*$ também da amostra e da referência. Veja um exemplo na Fig 2.13.

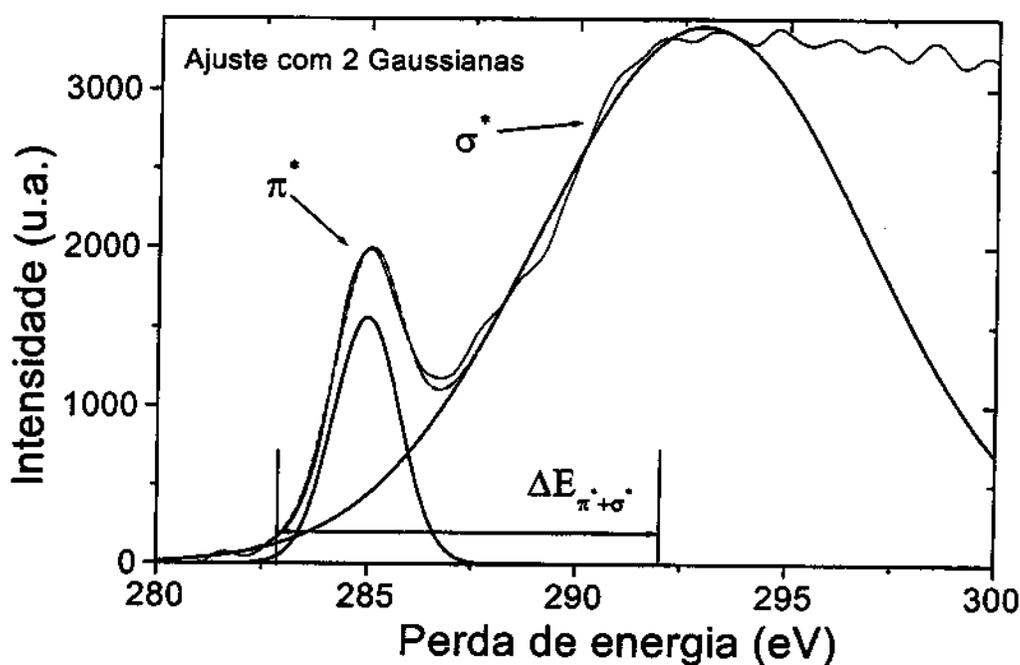


Figura 2.13 - Exemplo da determinação da concentração de ligações sp^2 de um filme de a-C utilizando duas gaussianas.

2.6 - Oscilações coletivas dos elétrons (os plasmons)

Os plasmons são oscilações coletivas dos elétrons de valência de um sólido. Suas excitações são resultantes do acoplamento entre os elétrons do sólido e o campo gerado por um elétron atravessando a amostra. Por exemplo, já demonstramos anteriormente a excitação de plasmons pelas técnicas de XPS e EELS. Na medida de XPS, os plasmons são excitados pelo campo gerado por um elétron de carvão antes de sair da amostra. Já na técnica de EELS, são os elétrons do próprio feixe do canhão que, ao atravessar a amostra, provocam a excitação de plasmons. No modelo de elétrons livres de Drude, a energia dos plasmons é dada por: ^{18,19,20}

$$E_p^2 = (\hbar\omega_p)^2 = 4\pi \frac{ne^2}{m} \quad (14)$$

onde $\hbar\omega_p$ é a energia dos plasmons, “m” massa dos elétrons, “n” o número de elétrons de valência do material.

Como pode ser observado pela Eq. 14, o quadrado da energia dos plasmons (E_p)² é proporcional à densidade eletrônica (atômica) local do material. Isso significa que podemos utilizar essa energia e relacioná-la com a densidade macroscópica de materiais. Entretanto, essa extrapolação não é válida para o caso de materiais amorfos. Dependendo das condições de preparação, a densidade *macroscópica* dos filmes amorfos pode estar bastante reduzida em comparação à densidade de suas respectivas fases cristalinas. Por exemplo, se analisarmos as densidades de filmes de silício amorfo preparados por evaporação, *sputtering* e por *glow discharge*, podemos encontrar uma diferença de até 15% entre a densidade desses materiais e a densidade da sua fase cristalina. Dessa forma, esperaríamos uma mudança da mesma ordem na energia dos plasmons desses filmes. Entretanto, a diferença das energias dos plasmons encontrada é de apenas 4%.²¹ Conseqüentemente, temos que assumir que a energia dos plasmons está relacionada com a densidade eletrônica (*microscópica*) local e não com a usual densidade *macroscópica* dos filmes.²¹ Para uma descrição mais detalhada sobre os plasmons sugerimos as Ref. 19, 20, e 21.

Referências:

- ¹ M. Cardona e L. Ley in Topics in Applied Physics "Springer-Verlag" v.26 (1979)
- ² D. C. Konisberger e R. Prins, X-ray Absorption – Principles, applications, techniques of EXAFS, SEXAFS e XANES (John-Wiley & Sons, 1988).
- ³ S. Hufner, Photoelectron spectroscopy – Principles and Applications (Springer Series, Berlin, 1996).
- ⁴ G. G. Kleiman, Appl. Surf. Science 11/12 730, (1982).
- ⁵ L. Ley, Philosophical Magazine B 70, 417 (1994).
- ⁶ C. D. Wagner, Faraday Discuss Chem. Phys. 60, 291 (1972).
- ⁷ M. Cardona e L. Ley in Topics in Applied Physics "Springer-Verlag" v.27 (1979).
- ⁸ R. G. Lacerda, P. Hammer, C. M. Lepienski, F. Alvarez, e F. C. Marques, *J. Vac. Sci. and Technol. A* 19 (3), 971 (2001).
- ⁹ C. Ronning, E. Dreher, J. –U. Thiele, P. Oelhafen, e H. Hofsass, *Diam. Relat. Mat.* 6, 830 (1997).
- ¹⁰ E. Stern, *Scientific American* 234, 96 (1976).
- ¹¹ P. A. Lee, P. H. Citrin, P. Eisenberger, e B. M Kincaid, *Rev. Mod. Phys.* 53, 769 (1981).
- ¹² Cíntia Piamonteza, Tese de Mestrado 2000 (Unicamp/IFGW).
- ¹³ S. I. Zabinsky, J. J. Reher, A. Ankudinov, R. C. Albers e M. J. Eller, *Phys. Rev. B* 52, 2995 (1995).
- ¹⁴ Transmission Electron Microscopy, by David B. Williams and C. Barry Carter (Plenum Press, New York – London, 1996).
- ¹⁵ E. G. Gerstner, Phd thesis, School of Physics, University of Sidney, Australia, 1997.
- ¹⁶ Electron Energy Loss Spectroscopy, R. F. Egerton (Plenum Press, New York – London, 1996).
- ¹⁷ P. J. Fallon, V. S. Veerasamy, C. A. Davis, J. Robertson, G. A. J. Amaratunga, W. I. Milne e E. L. Koskinen, *Phys. Rev. B* 48, 4777 (1993).
- ¹⁸ M. Hakovirta, J. Salo, R. Lappalainen e A. Antila, *Phys. Lett. A* 205, 318 (1995).
- ¹⁹ F. Wooten, *Optical Properties of Solids* (Academic, New York, 1972).
- ²⁰ H. R. Philipp e H. Ehrenreich, *Phys. Rev.* 129, 1550 (1963).
- ²¹ L. Ley in Topics in Applied Physics, Vol 56: The Physics of Hydrogenated Amorphous Silicon II, edited by J. D. Jonapoulos and G. Lucovsky (Springer, Berlin, 1984), p. 67.

3.1 - Introdução

Um dos parâmetros mais importantes da deposição de filmes de a-C é o bombardeio de íons durante o crescimento do filme. Entende-se que a energia deste bombardeio controla a formação das ligações sp^2 ou sp^3 . Entretanto, apesar de alguns modelos já terem sido propostos para explicar este fenômeno como, por exemplo, o modelo de subimplantação, (Seção 1.3) ainda não se encontram claros quais seriam os efeitos do bombardeio, e a sua relação com a estrutura dos filmes. Atualmente, existe um grande esforço na preparação de filmes de a-C utilizando um feixe com íons de carbono (C^+). Isto se deve principalmente à possibilidade de se conseguir por este método preparar filmes de a-C com uma alta concentração de ligações sp^3 . Por esse método, o feixe de íons de carbono realiza o bombardeio e também é a fonte de átomos de carbono para o crescimento do filme. Contudo, o feixe de íons de carbono pode influenciar a estrutura dos filmes de duas formas: 1) pelo processo de colisão “bombardeio” entre os íons do feixe e a superfície do filme em crescimento, havendo uma transferência de energia para os átomos de carbono da rede ou 2) o próprio íon de C^+ (além de realizar o bombardeio) também é o agente químico que forma as ligações e, conseqüentemente, o filme. Ou seja, a grande pergunta reside em se saber se a estrutura final do filme é uma conseqüência do processo de bombardeio ou se está relacionada com a condição local dos átomos de C na matriz. No intuito de contribuir para resolver este problema, realizamos um estudo da influência do bombardeio durante o crescimento do material utilizando diferentes gases nobres (Ne, Ar, Kr, Xe) por meio de um sistema de deposição do tipo IBAD (*ion beam assisted deposition system*). Por este método, podemos bombardear o filme durante o seu crescimento com um feixe de íons de gases nobres (GN) com diferentes energias (de forma “análoga” a um feixe de íons de C). Paralelamente, os átomos de C, que formarão o filme, são gerados pelo bombardeio simultâneo a um alvo de grafite. Com isto, podemos isolar os efeitos do bombardeio na estrutura do filme (os gases nobres são inertes) e estudar a influência da energia de bombardeio e da massa do íon na estrutura dos filmes de a-C. Como será

apresentado adiante, conseguimos obter filmes de a-C com propriedades bastante singulares, contribuindo para o maior entendimento do processo de formação desses filmes.

3.2 – Preparação das amostras - sistema de dual ion beam sputtering deposition

O sistema de *dual ion beam sputtering deposition* consiste basicamente de uma fonte que gera um feixe de íons. Este feixe pode estar direcionado diretamente para o substrato (*ion beam deposition*) ou ser utilizado para pulverizar um alvo de um material, extraindo seus átomos e formando o filme (*ion beam sputtering deposition*). Essas fontes de íons nos permitem um alto controle da energia e do fluxo de íons de GN que atingem o substrato. A Fig. 3.1 apresenta um esquema do sistema de deposição existente em nosso laboratório. A câmara possui dois canhões de íons do tipo *Kauffman*. Um dos canhões é utilizado para o *sputtering* (pulverização) do alvo de grafite e o outro se encontra posicionado na direção do substrato. Este é o utilizado para o bombardeio do filme durante o seu crescimento. Além disto, temos acoplado à câmara de deposição um sistema de ultra-alto vácuo onde podemos realizar *in situ* estudos da superfície por XPS (*X-ray photoemission spectroscopy*) e UPS (*Ultra-Violet photoemission spectroscopy*).

O canhão de íons *Kauffman* funciona da seguinte maneira: o feixe de íons gerado pelo canhão é proveniente de um fluxo de gás introduzido no mesmo (Fig. 3.2). O gás (GN) é ionizado e acelerado por um campo elétrico gerado pela diferença de potencial entre o plasma e uma grade aceleradora. O plasma é criado devido aos elétrons liberados por um filamento de tungstênio (catodo), por onde passa uma corrente elétrica. Estes elétrons, emitidos por efeito termiônico, são atraídos pelo potencial positivo do anodo. Desta forma, ao dirigirem-se para o anodo, estes colidem com as moléculas do gás gerando o plasma. Existem dois parâmetros fundamentais para o controle do feixe de íons utilizado: 1) a energia do feixe, que depende da diferença de potencial entre o plasma e a grade aceleradora; e 2) a corrente de íons gerada, sendo proporcional à corrente elétrica que passa pelo filamento. Em outras palavras, quanto maior a corrente, mais elétrons são emitidos, aumentando conseqüentemente a ionização do gás. Desse modo, utilizando esses dois parâmetros, podemos controlar a energia do feixe e o fluxo de íons que atinge o substrato. O substrato em nosso sistema de deposição encontra-se despolarizado.

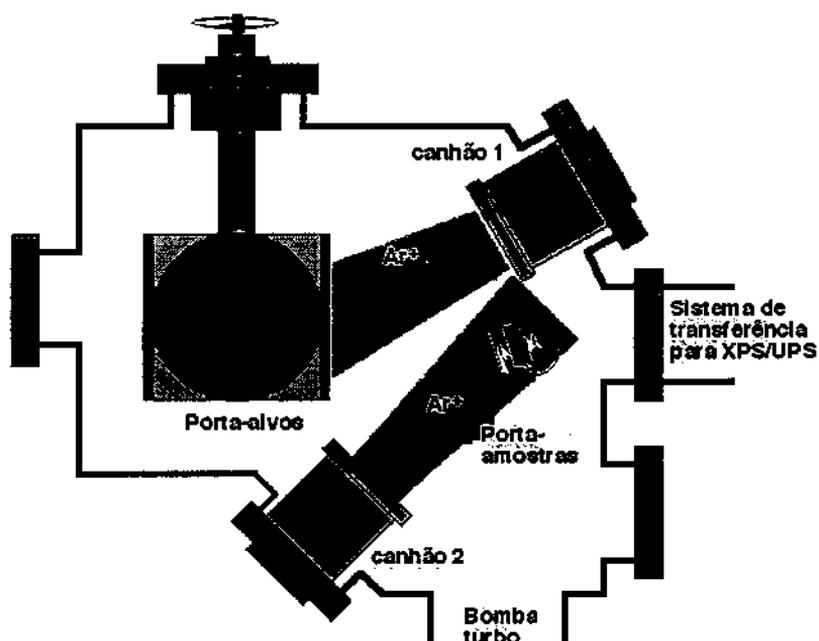


Figura 3.1 – Esquema da câmara de deposição utilizada (IBAD).

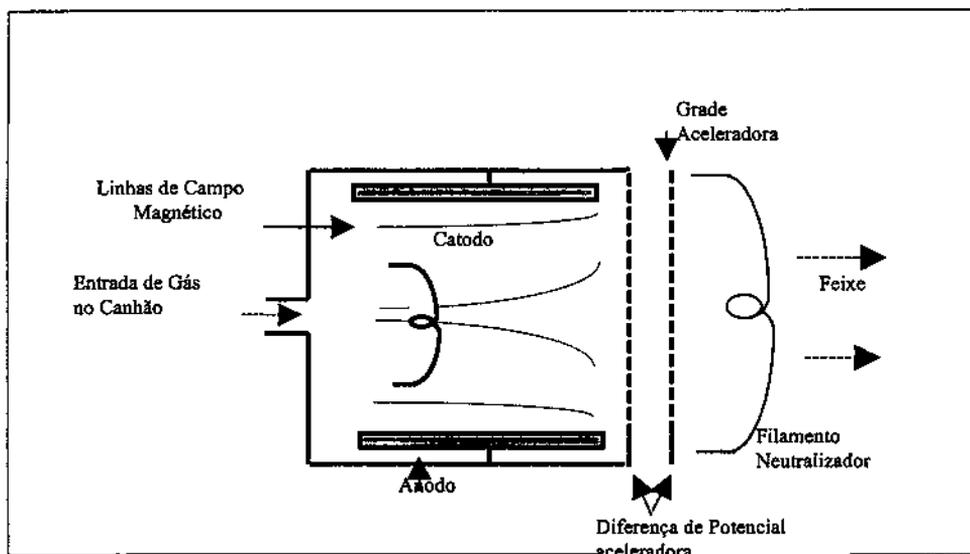


Figura 3.2 – Esquema do funcionamento do canhão tipo *Kauffman*.

Com o objetivo de estudarmos a influência do bombardeio na estrutura dos filmes de a-C, utilizamos diferentes gases nobres (Ne, Ar, Kr e Xe). Cada gás foi introduzido em ambas fontes *Kauffman*, um para o *sputtering* do alvo de grafite e a outro para o bombardeio do filme durante o seu crescimento. O alvo de grafite foi bombardeado com uma energia constante de 1500 eV. Os filmes foram preparados à temperatura de 150 °C, sendo a energia de bombardeio variada entre 0 e 800 eV para todos os gases. A pressão de base da câmara foi de 10^{-5} Pa e durante a deposição a pressão foi mantida constante em 6×10^{-2} Pa. Após a deposição, as amostras foram transferidas *in situ* para a câmara de ultra-alto vácuo (UHV) (pressão $< 10^{-7}$ Pa) para as medidas de fotoemissão (XPS,UPS). O fluxo de todos os gases nobres foi o mesmo para todas as energias de bombardeio utilizadas.

3.3 – Resultados

Um dos parâmetros de caracterização mais importantes dos filmes de a-C é o stress intrínseco da sua rede. O stress é uma propriedade já extensamente estudada em materiais amorfos e aparece durante o crescimento do filme. A presença de tensões compressivas e tensivas já foi observada em matrizes de silício e germânio amorfo com valores entre 1 MPa e 1 GPa. Maiores detalhes a respeito da medida de stress encontra-se no Apêndice A. É sabido que os filmes de a-C têm a particularidade de possuírem um dos maiores valores de pressões internas encontradas na natureza. Por exemplo, o silício e germânio amorfo possuem stress interno de até no máximo 1 GPa; por outro lado, o a-C pode ser encontrado com valores de stress de até 12 GPa, uma ordem de magnitude acima dos demais semicondutores amorfos ou metais. Além disso, como já descrito na seção sobre o modelo de subimplantação (Seção 1.3), existe um certo consenso na literatura de que os altos valores de stress estariam intrinsecamente ligados à formação das ligações sp^3 . Desse modo, começaremos a análise estrutural dos filmes estudando o comportamento do stress em função da energia de bombardeio. A Fig. 3.3 nos mostra a variação do stress intrínseco (compressivo) em função da energia de bombardeio dos íons de gases nobres (Ne^+ , Ar^+ , Kr^+ e Xe^+). Como podemos perceber, há um grande aumento do stress à medida que aumentamos a energia de bombardeio para todos os gases. Por exemplo, encontramos valores de stress máximos entre 10-12 GPa em uma larga faixa de energia, de 100 a 650 eV para o Ar, Kr e Xe. Todavia, não foi possível observar maiores diferenças no comportamento das curvas para esses gases. Por outro lado, no caso do Ne, o stress atinge um valor máximo de 10 GPa em uma faixa bem estreita de energia em torno de 100 eV. É interessante notar que a dependência do stress com a energia de bombardeio nos permite, de uma forma simples, controlar o stress intrínseco dos filmes.

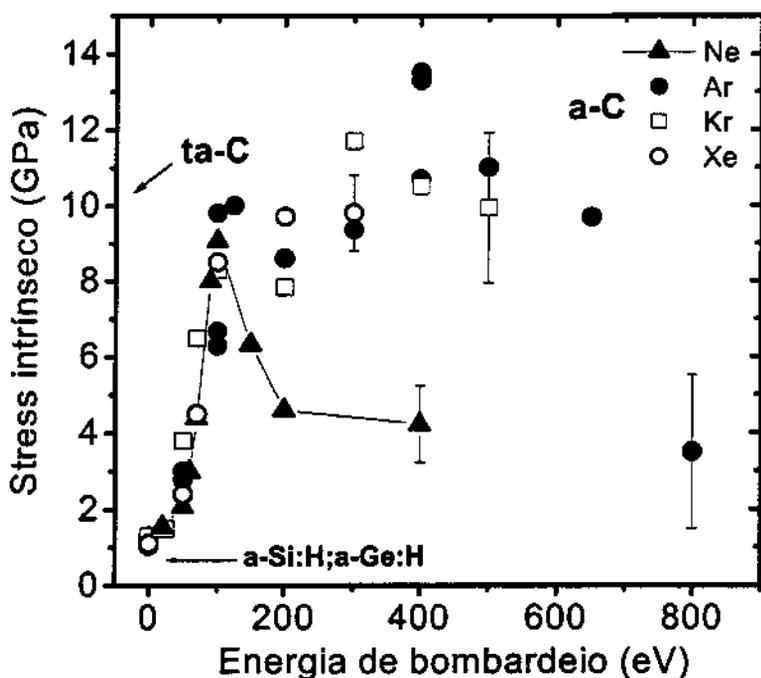


Figura 3.3 – Variação do stress intrínseco em função da energia de bombardeio para todos os gases nobres.

Uma outra propriedade também bastante utilizada na caracterização dos filmes de a-C é a posição da energia dos plasmons. Os plasmons podem ser obtidos, por exemplo, pelas técnicas de XPS ou de EELS (*Electron energy loss spectroscopy*) já descritas no Cap. 2. A Fig. 3.4 nos mostra alguns exemplos dos plasmons (para Ar e Kr) obtidos por XPS. A energia do pico C 1s foi tomada como origem da escala de energia. É conhecido que o quadrado da energia dos plasmons (E_p)² é proporcional à densidade eletrônica local do material (Cap 2).^{1,2,3,4} Ao analisarmos a figura, podemos perceber que há um deslocamento para maiores energias do pico dos plasmons quando comparamos o filme preparado sem bombardeio, com aqueles preparados com bombardeio de 400 eV. A Fig. 3.5 apresenta, em maiores detalhes, para todos os gases nobres esse deslocamento em função da energia de bombardeio.

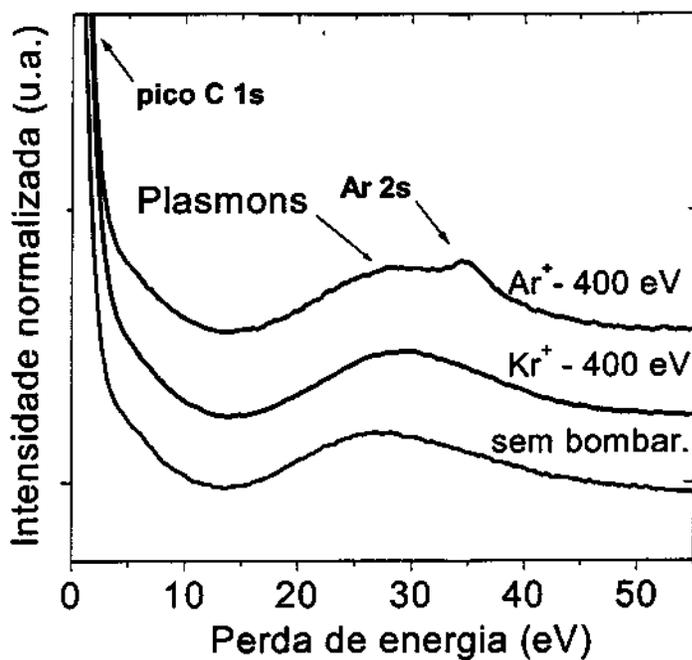


Figura 3.4 – Espectro de excitação de plasmons obtido por XPS.

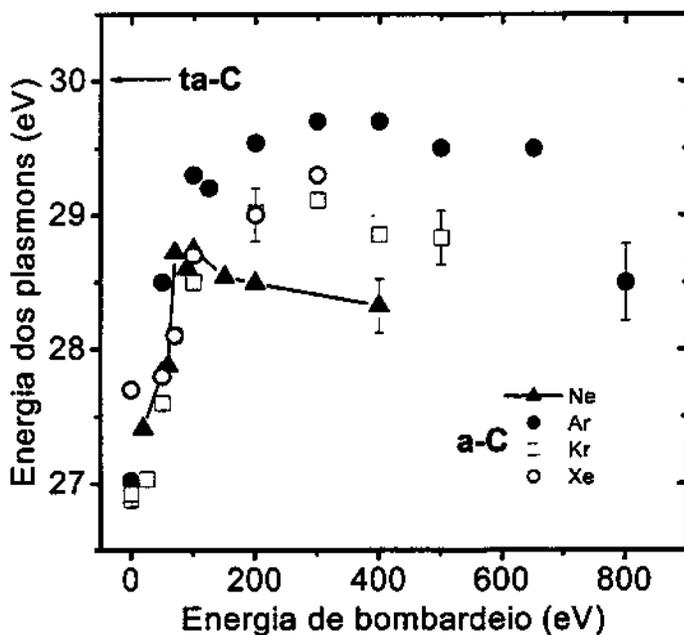


Figura 3.5 – Variação da energia dos plasmons (obtida por XPS) em função da energia de bombardeio, para todos os gases nobres.

Uma análise da Fig. 3.5 demonstra que, para energias de bombardeio menores que 100 eV, a energia dos plasmons possui um comportamento similar e independe do tipo de íon utilizado (Ne, Kr, Ar e Xe). Para energias acima de 100 eV, ao bombardearmos com os gases Ar, Kr e Xe, obtivemos um valor máximo de 29.5 eV, 29.1 eV, respectivamente, e 29.3 eV, para uma energia de bombardeio em torno de 400 eV. No caso do Ne, um valor máximo de 28.7 eV foi obtido com uma energia de bombardeio de 100 eV. É interessante notar, para todos os gases nobres, a equivalência entre os valores máximos de stress e de energia dos plasmons com a energia de bombardeio. Há também uma grande semelhança no comportamento das curvas de stress e energia dos plasmons em função da energia de bombardeio. Além disso, os altos valores de stress (~12 GPa) e plasmon (~29.5 eV) são comparáveis aos valores encontrados para os filmes de a-C com uma alta concentração de ligações sp^3 , ou seja, filmes altamente tetraédricos (ta-C).^{5,6,7}

Uma outra maneira de medirmos a energia dos plasmons é pela técnica de EELS (Seção 2.5). Ao realizarmos essas medidas, obtivemos um resultado intrigante. Como pode ser observado na Fig. 3.6, a energia dos plasmons por EELS é bem menor do que a energia obtida pela técnica de XPS. Não há nenhuma dependência para com a energia de bombardeio, e seu valor médio de 23 eV é bem comum para filmes grafiticos ou do tipo de fibras (*glassy carbon*).^{8,12} A estreita relação obtida entre stress e plasmon (XPS) nos faz sugerir que a pressão interna da matriz está de alguma forma relacionada com o aumento de densidade eletrônica nos nossos filmes. Para realizarmos as medidas de EELS em um microscópio de transmissão, temos que retirar o filme do substrato e colocá-lo em uma grade de cobre. Acreditamos que esse processo gera a completa relaxação do filme e, conseqüentemente, diminui-se a densidade eletrônica do material. Entraremos em maiores detalhes sobre o papel do stress nas propriedades estruturais e eletrônicas mais adiante. Além disso, a medida dos plasmons por EELS excita os elétrons da região do *bulk* da amostra, representando mais adequadamente a densidade macroscópica do material. Por outro lado, os plasmons por XPS são provenientes de elétrons da superfície do material e indicam a densidade eletrônica local da matriz.

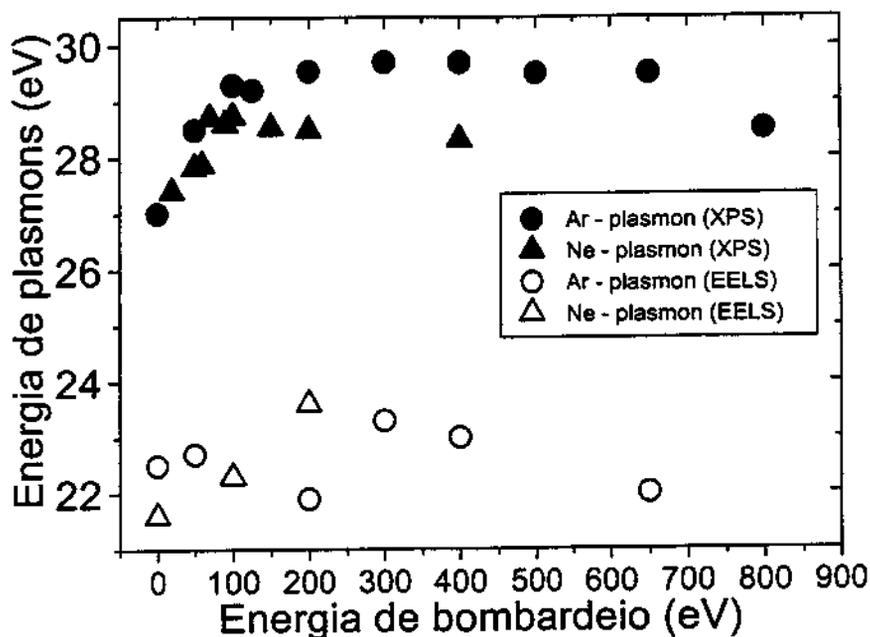


Figura 3.6 – Diferenças na energia dos plasmons obtidos pela técnica de XPS e pela técnica de EELS.

Uma outra propriedade sempre importante de ser conhecida nos filmes de carbono é a sua dureza. A Fig. 3.7 exibe o resultado da medida de nanodureza de apenas uma amostra de a-C preparada com uma energia de Ar de 400 eV. Este resultado nos mostra que este filme possui uma alta dureza (~30 GPa). Para se ter uma idéia desta magnitude, o diamante possui uma dureza de aproximadamente 100 GPa.⁸ Apesar dessa medida ter sido realizada em apenas uma amostra, devido à similaridade entre os resultados obtidos pelos diferentes gases, esperamos resultados semelhantes para as outras amostras.

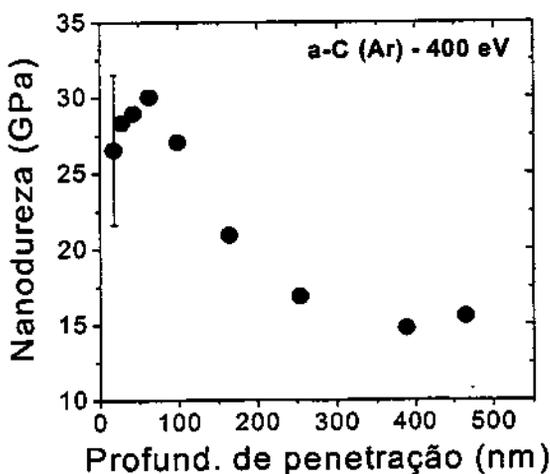


Figura 3.7 – Medida de nanodureza em função da profundidade de penetração de uma ponta de diamante. Estas medidas foram realizadas em colaboração com o Prof. Mauricio Lepiensky da Universidade Estadual do Paraná.

Até o momento, observamos que por meio da energia de bombardeio com gases nobres obtivemos um material com alta dureza, alto stress e alta densidade eletrônica local. Entretanto, outras informações ainda são necessárias para podermos ter uma percepção mais completa da estrutura microscópica dos filmes. A Fig. 3.8 mostra a dependência da densidade macroscópica determinada por *Rutherford Backscattering Spectroscopy* (RBS) dos nossos filmes com a energia de bombardeio, considerando-se os gases Ne, Ar e Kr. Não realizamos esta medida para os filmes preparados com Xe. Como pode ser visto, na figura, a densidade apresenta um comportamento semelhante ao encontrado nas curvas de stress e plasmons em função da energia de bombardeio, alcançando um valor máximo em torno de $2,3 \text{ g/cm}^3$. Nota-se que esta densidade ($2,3 \text{ g/cm}^3$) é similar a do grafite.

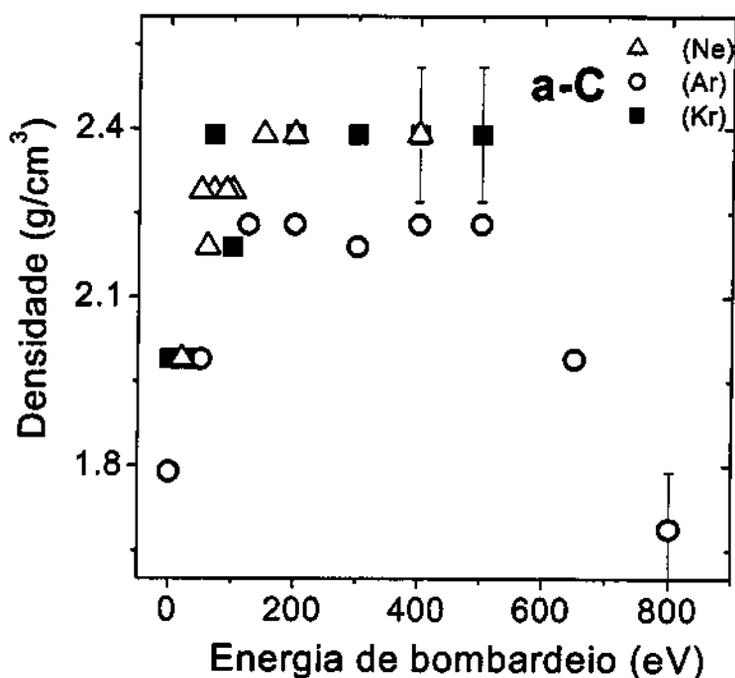


Figura 3.8 – Densidade macroscópica dos filmes de a-C (obtida por RBS) em função da energia de bombardeio.

Uma outra medida bastante utilizada na caracterização dos filmes de a-C é a espectroscopia Raman. Os espectros de Raman dos filmes de a-C geralmente apresentam duas bandas na região entre 1000 cm^{-1} e 1700 cm^{-1} . A banda situada em torno de 1340 cm^{-1} , chamada de desordem (D), e a banda situada em torno de 1530 cm^{-1} , chamada de grafítica (G), são associadas a dois modos vibracionais de fônons das ligações grafíticas. O espectro mostrado na Fig. 3.9 é um exemplo típico dos nossos filmes, pois não observamos grandes mudanças em função da energia de bombardeio. Essas medidas foram realizadas apenas nas amostras preparadas com Ar. O espectro apresentado na Fig. 3.9 mostra uma banda assimétrica na região de $1000\text{-}1750\text{ cm}^{-1}$; esta é uma característica de um filme com uma alta concentração de ligações sp^2 , estando de acordo com o valor de densidade macroscópica obtida por RBS. Além disso, as medidas de “gap” óptico (por transmissão na região do visível) entre 0 e 0,5 eV indicam um material praticamente sem banda proibida. Essa ausência também foi confirmada pela análise do topo da banda de valência medida por UPS. A Fig. 3.10 nos mostra um espectro típico de UPS para um filme preparado com Ar. Como podemos perceber, o topo da banda de valência é dominado por uma banda (0-4 eV) característica das ligações π , indicando a forte presença das ligações sp^2 no material. Essas medidas foram realizadas em todos os filmes (Ne, Ar, Kr e Xe) e não foi observada nenhuma variação destes estados em função da energia de bombardeio ou gás nobre utilizado. Foi introduzido na Fig. 3.10, para fins de comparação, um espectro do topo da banda de valência de um filme altamente tetraédrico (ta-c), onde se percebe a ausência dos estados π no topo da banda de valência.⁹ A análise do pico C 1s (obtido por XPS) (Fig. 3.11) também nos fornece suporte de termos uma estrutura grafítica em nossos filmes, pois mostra um pico localizado em torno de 284,3 eV, próximo ao pico do grafite, e não em 285,0 eV, como geralmente encontrado no caso do diamante e de filmes altamente tetraédricos (ta-C).

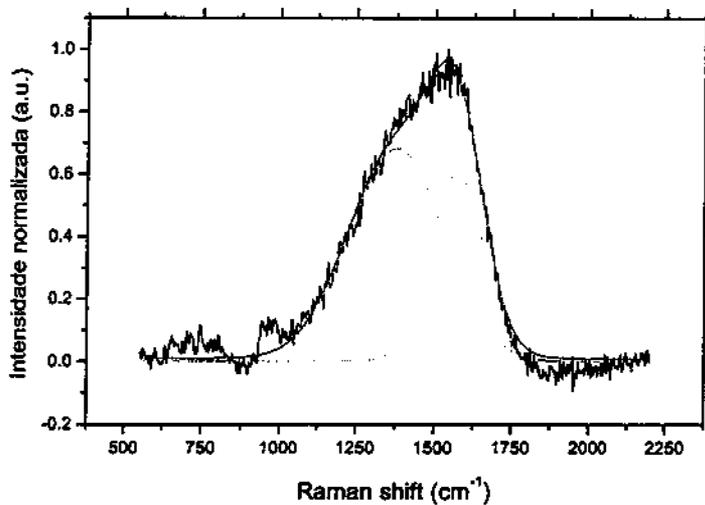


Fig. 3.9 – Espectro Raman típico de um filme de a-C preparado com íons de Ar⁺ com energia de 500 eV.

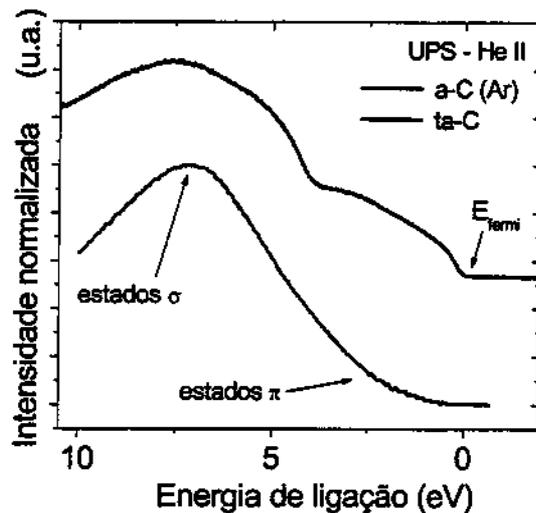


Fig. 3.10 – Topo da banda de valência UPS (He II) de um filme de a-C preparado por IBAD utilizando Ar. O topo da banda de valência de um filme altamente tetraédrico (ta-C)⁹ foi incluído para efeito de comparação.

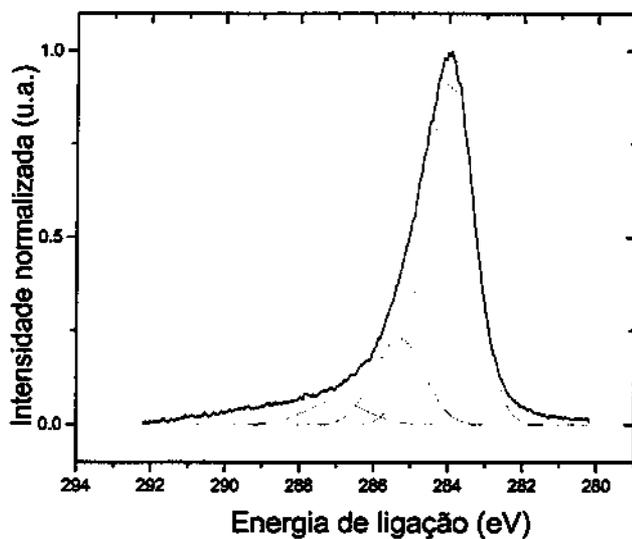


Fig. 3.11 – Espectro típico do pico C 1s obtido por XPS de um filme de a-C preparado com íons de Ar com energia de 400 eV.

Apesar da análise apresentada acima nos fornecer evidências de que nossos filmes tenham uma estrutura grafitica, ainda necessitamos de uma medida mais exata do número de ligações sp^2 presentes nos filmes. Para isso, utilizaremos a técnica de EELS (*Electron energy loss spectroscopy*) já apresentada na Seção 2.5. A Fig. 3.12 mostra um espectro de EELS obtido para um filme de argônio com energia de 400 eV. Podemos perceber pela figura uma presença significativa da banda π^* . Os resultados desta medida para todos os filmes (Ne, Ar, Kr e Xe) também são muito semelhantes ao apresentado na figura. Ao calcularmos a concentração (Seção 2.5), encontramos uma quantidade de ligações sp^2 com uma média de 90% para todas as amostras, independentemente do gás nobre utilizado no bombardeio (Fig. 3.13). Este resultado encontra-se de pleno acordo com os resultados das análises estruturais descritas acima (XPS, UPS, banda proibida, densidade).

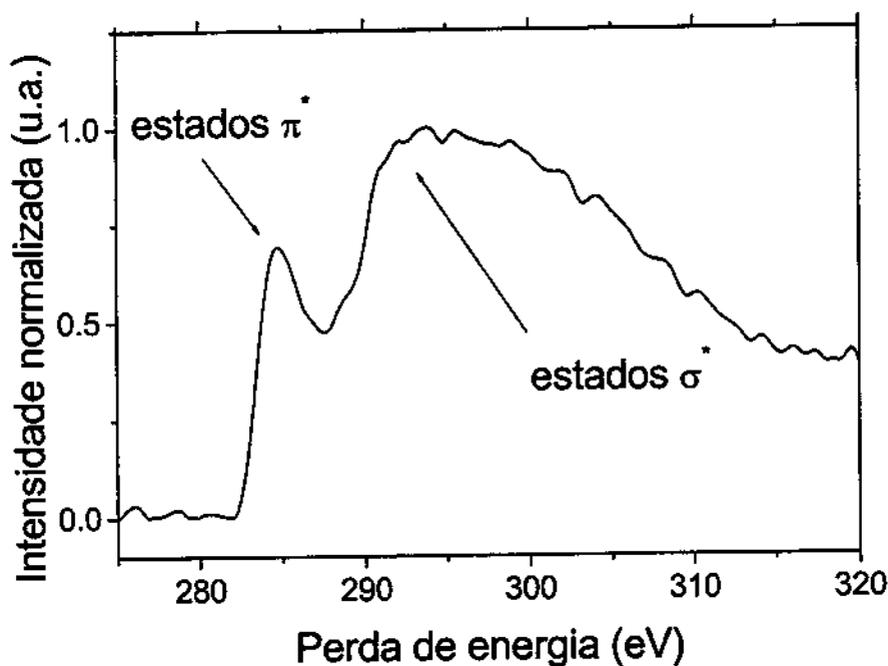


Figura 3.12 – Espectro típico da densidade de estados desocupados obtida por EELS de um filme de a-C.

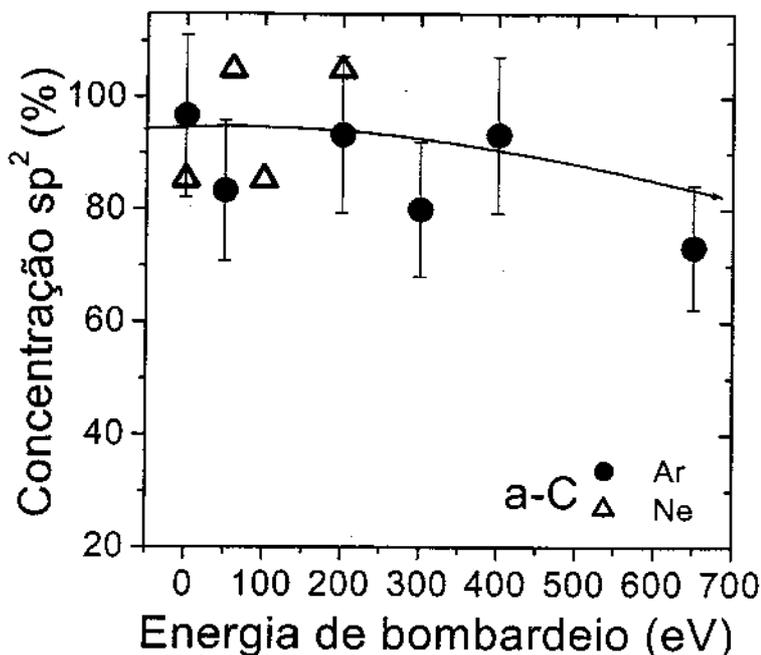


Figura 3.13 – Concentração de ligações sp^2 (obtida por EELS) para os filmes de a-C preparados utilizando Ne e Ar.

Essa natureza gráfica também foi confirmada por imagens obtidas utilizando um microscópio de transmissão (HRTEM), mostrando o aparecimento de nanoestruturas cristalinas similares às do grafite. A Fig. 3.14 nos mostra uma imagem de um filme de a-C preparado com Ar com uma energia de 400 eV. Podemos perceber a estrutura amorfa (e também sp^2) envolvendo uma nanopartícula de grafite altamente ordenada com distância entre as franjas de 0.32 \AA , valor próximo ao encontrado na direção (002) do grafite (0.332 \AA). Essas nanopartículas também foram observadas nos filmes sem bombardeio para o Ar, mas um estudo mais sistemático ainda precisa ser realizado. É importante lembrar que a região amorfa que envolve a nanopartícula também é de natureza sp^2 . Resultados semelhantes foram obtidos por Amaratunga e colaboradores, pela presença de estruturas do tipo fullereno dentro da matriz amorfa.^{10,11,15} O aparecimento dessas estruturas cristalinas dentro da matriz “no bulk” dos nossos filmes nos motivou a investigar a superfície do filme utilizando a técnica de STM (*Scanning Tunneling Microscopy*). A Fig. 3.15 mostra os resultados de STM para os filmes preparados com Ar utilizando energias de bombardeio de 0 eV, 50 eV, 400 eV e 650 eV. A medida de STM nos mostra um mapeamento da densidade eletrônica da superfície do filme.

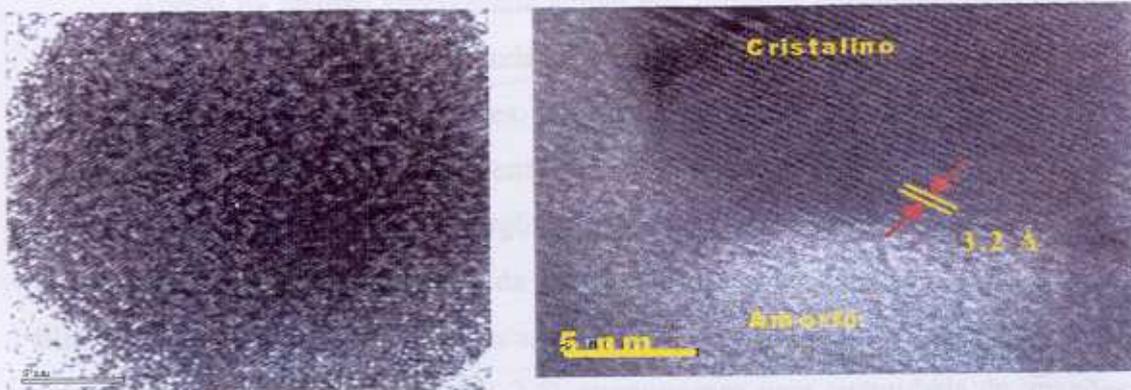


Figura 3.14 – Imagens de nanopartículas cristalinas (por TEM) presentes na matriz amorfa do filme de a-C preparado com Ar a 400 eV. É interessante notar a distância entre as franjas similares à distância (002) do grafite.

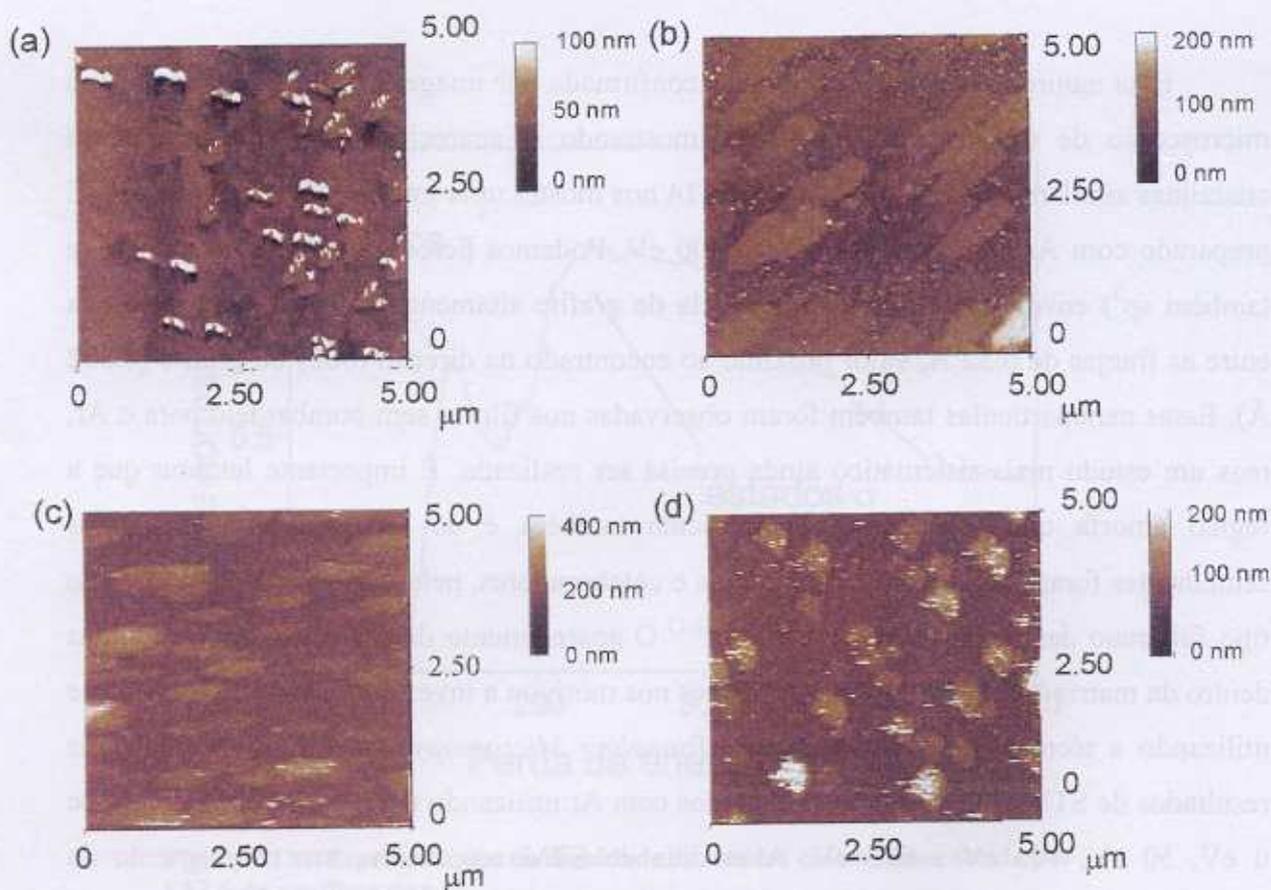


Figura 3.15 – Medidas de STM (*Scanning tunneling microscopy*) da superfície dos filmes de a-C para diferentes energias de bombardeio com Ar a) 0 eV, stress de 1 GPa; b) 70 eV, stress de 6.5 GPa; c) 400 eV, stress de 11 GPa; e d) 650 eV, stress de 8.5 GPa.

A análise do resultado de STM demonstra a presença de nanoestruturas altamente condutoras na superfície dos filmes. Essas estruturas podem ser um reflexo das nanopartículas cristalinas de carbono existente no *bulk* do material. O tamanho e a forma dessas nanoestruturas são extremamente dependentes da energia de bombardeio. Essas estruturas altamente condutoras também estão de acordo com as características gráficas dos nossos filmes.

3.4 – Discussões

A análise estrutural apresentada na seção anterior sugere fortemente a existência de uma estrutura gráfica com alta dureza, alto stress e com alta densidade microscópica local. Isto torna o nosso material, preparado por IBAD, bastante original e com uma estrutura bem peculiar, pois estamos conseguindo preparar filmes de a-C duros, com uma alta concentração de ligações sp^2 , mas sob diferentes pressões internas.^{12,13,14} A preparação de estruturas de carbono amorfo com uma alta concentração de ligações sp^2 e com alta dureza vem sendo motivo de estudo nestes últimos anos, principalmente devido à forte energia de ligação existente na direção planar do grafite. Na verdade, filmes de a-C gráficos e com relativa dureza (20-40 GPa) já foram inicialmente obtidos e são atualmente tratados como uma nova forma de filmes a-C duros.^{15,16,17}

Como já sabemos, o modelo de subimplantação tem conseguido explicar com relativo sucesso os altos stress (> 7 GPa) e de energia dos plasmon (~ 30 eV) existentes nos filmes de carbono amorfo altamente tetraédricos (ta-C). Neste modelo, o aparecimento do stress está associado à formação das ligações sp^3 C-C nestes filmes durante o seu crescimento (Seção 1.3). O átomo de carbono implantado, dentro de uma faixa de energia ótima (50-600 eV), aumentaria a densidade local (plasmon) devido à formação das ligações sp^3 , gerando também um alto stress compressivo. Entretanto, nossos resultados mostram a possibilidade de prepararmos filmes de a-C 'gráficos' com alta densidade local e stress comparáveis aos obtidos para os filmes ta-C. Logo, é evidente que o modelo (padrão) de subimplantação não pode ser diretamente aplicado aos nossos filmes.^{18,19}

Para entendermos como seria uma matriz com um alto número de ligações sp^2 mas com um alto valor de stress, temos que imaginar uma estrutura local que force os átomos a

se situarem mais próximos uns dos outros e a comprimir os elétrons de valência. Essa compressão estaria sendo gerada pelo stress interno da rede, causando o aumento da densidade eletrônica (plasmons) dos filmes. Uma provável redução das distâncias entre os aglomerados grafiticos e a geração de um alto valor de stress pode ser entendida utilizando as idéias do processo de subimplantação. Os íons de gases nobres com altas energias estariam se chocando com a superfície do filme, gerando um processo de 'knock-on', forçando a implantação dos átomos de carbono para baixo da superfície sem necessariamente gerar ligações sp^3 . Assim, o átomo de carbono implantado estaria comprimindo a rede, gerando o stress e aumentando a densidade local, mas ainda mantendo a estrutura grafitica da matriz. Estes resultados estão na mesma direção de um recente resultado obtido por simulação de Monte Carlo que mostra a possibilidade de formação de sítios sp^2 com alto stress.²⁰ Além disto, Umemoto e colaboradores²¹ propuseram recentemente uma nova fase do grafite (chamada de *Carbon Foam*) com característica de um metal, densa e com alta rigidez, bastante similar à algumas características existentes nos nossos filmes. Além disso, também é válido ressaltar a presença dos gases nobres incorporados na estrutura dos filmes (~3 at%), os quais podem também contribuir pelo stress dos filmes. De fato, valores de stress da ordem de 1 GPa já foram reportados para gases nobres implantados em semicondutores amorfos e filmes metálicos.²²

Com o objetivo de comparar os nossos resultados, iremos utilizar o grafite sob alta pressão externa (o grafite é naturalmente o material de estrutura mais similar ao nosso). Por exemplo, ao se aplicar diferentes pressões hidrostáticas no grafite, Lynch e colaboradores encontraram uma considerável diminuição das distâncias entre os planos do grafite com o aumento da pressão aplicada (Fig. 3.16).²³ Todavia, os autores não encontraram nenhuma variação significativa das distâncias no plano grafitico. Podemos agora comparar o aumento da densidade eletrônica dos nossos filmes induzidos pelo stress com a diminuição das distâncias entre os planos grafiticos causada pela pressão externa no grafite. Desse modo, introduzimos na Fig. 3.16 a energia relativa dos plasmons (densidade local) em função do stress compressivo existente nos nossos filmes. É importante notar que os valores de pressões hidrostáticas utilizadas por Lynch e colaboradores são da mesma ordem de grandeza dos valores de stress compressivo encontrado nos nossos filmes. Ao analisarmos a Fig. 3.15, podemos perceber que o comportamento do aumento densidade local relativa

devido ao aumento do stress é bastante similar à dependência da redução da distância entre os planos grafiticos com o aumento da pressão aplicada. Conseqüentemente, é muito provável que uma redução similar entre as distâncias dos planos grafiticos, que formam os *clusters* existentes em nossos filmes, seja a causa do aumento da densidade eletrônica das amostras. Estes resultados estão de acordo com as medidas da energia de plasmons medidas por EELS. Se assumirmos que o stress intrínseco estaria induzindo uma aproximação dos aglomerados grafiticos, e conseqüentemente, aumentando a sua densidade eletrônica, é razoável esperar uma diminuição da energia dos plasmons por EELS (Fig. 3.6), já que ao retirarmos o filme do substrato, o stress relaxa completamente, causando a observada da diminuição observada da energia dos plasmons (EELS).

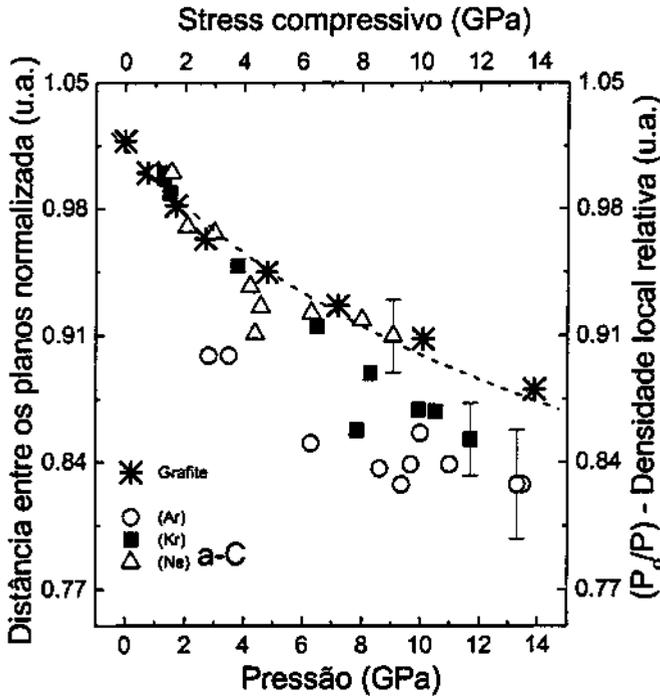


Fig. 3.16 – Distância entre os planos grafiticos (*) normalizada (C/C_0) em função da pressão aplicada,²³ e densidade local relativa (P/P_0) em função do stress compressivo utilizando Ne (Δ), Ar (O) e Kr (\blacksquare). C_0 representa a distância interplanar relativa a uma pressão de 1 GPa, e P_0 representa a densidade local, para as três séries de filmes, com stress compressivo de 1 GPa.

Ainda nos resta entender a relação entre o valor máximo de densidade eletrônica local e o tipo de gás nobre utilizado no bombardeio. Por exemplo, os filmes preparados com Ar são aqueles que possuem o maior valor de energia dos plasmons (29,5 eV); já aqueles filmes bombardeados com Ne, possuem o menor valor (28,7 eV). Isso é ilustrado na Fig. 3.5. Assim, como as condições de preparação de todos os filmes são semelhantes, tentaremos encontrar uma explicação para estas diferenças. Ao observarmos as Fig. 3.3 e Fig. 3.5, podemos perceber que para energias de bombardeio menores que 100 eV o mecanismo de compactação e de geração de stress não depende da massa atômica do íon utilizado. Este comportamento pode ser entendido pela teoria clássica de conservação de energia e momento. A energia transferida (ΔE) pelos íons ao filme durante o seu crescimento é dada por:

$$\Delta E = \gamma(I/A)E_a \quad (1)$$

onde $\gamma = 4m_c M_{ion} / (m_c + M_{ion})^2$, m_c sendo a massa do carbono, M_{ion} é a massa do íon, I/A é a razão íon (gás nobre) por átomo (carbono) obtida experimentalmente ($I = Ne^+$, Ar^+ ou Kr^+ e $A = C$), e E_a é a energia de bombardeio. A Fig. 3.17 exhibe a relação entre a energia transferida e a energia de bombardeio para os três tipos de íons (Ne, Ar, e Kr). Como mostrado na Fig. 3.17, as energias transferidas pelos íons Ne^+ , Ar^+ e Kr^+ aos átomos de C na superfície do filme são aproximadamente as mesmas para energias de bombardeio menores que 100 eV. Essa pode ser a razão pela qual o tipo de íon só começa a exercer uma maior influência nas propriedades dos filmes para energias de bombardeio superiores a 100 eV. Um outro ponto que também deve ser levado em consideração é o fato de que, quando bombardeamos com Ar^+ e Ne^+ , encontramos os maiores e menores valores de energia dos plasmons. Isso indica um maior efeito de aproximação dos aglomerados quando os íons de Ar^+ são utilizados. É também bem conhecido na teoria de espalhamento que a transferência de energia é mais efetiva entre átomos com massas semelhantes (ver expressão de ΔE acima). Dentre os gases nobres utilizados, o neônio é aquele cuja massa é a mais próxima do carbono e conseqüentemente possui a transferência de energia mais efetiva durante o bombardeio (Fig. 3.17). A alta energia transferida no caso do Ne estaria provavelmente gerando um processo de *sputtering*, danificando o material e impedindo um aumento de

densidade local mais eficiente. Por outro lado, os íons de Kr e Xe possuem uma enorme massa e estariam interagindo fracamente com os átomos de C. Essa fraca interação também resultaria em uma densificação menos efetiva do material. Estas idéias estão de acordo com resultados de simulação por TRIM obtidos por Marton e colaboradores.²⁴ Nesse trabalho, os autores calcularam os efeitos de deslocamentos e defeitos criados no grafite devido ao bombardeio com diferentes energias de gases nobres. Os autores mostram que o Ne^+ é aquele que produz um maior número de deslocamentos e vacâncias no grafite. Ao contrário, o íon Kr^+ é o menos efetivo na geração de deslocamentos (ou compressão) no grafite, indicando a pouca interação entre os íons de Kr^+ e os átomos de carbono. Em outras palavras, estamos sugerindo que há uma faixa ideal de bombardeio com íons que gera uma máxima densificação no material. Esta pode ser a razão devido a qual o Ar^+ , íon cuja massa é intermediária, compacta o material com mais eficiência.

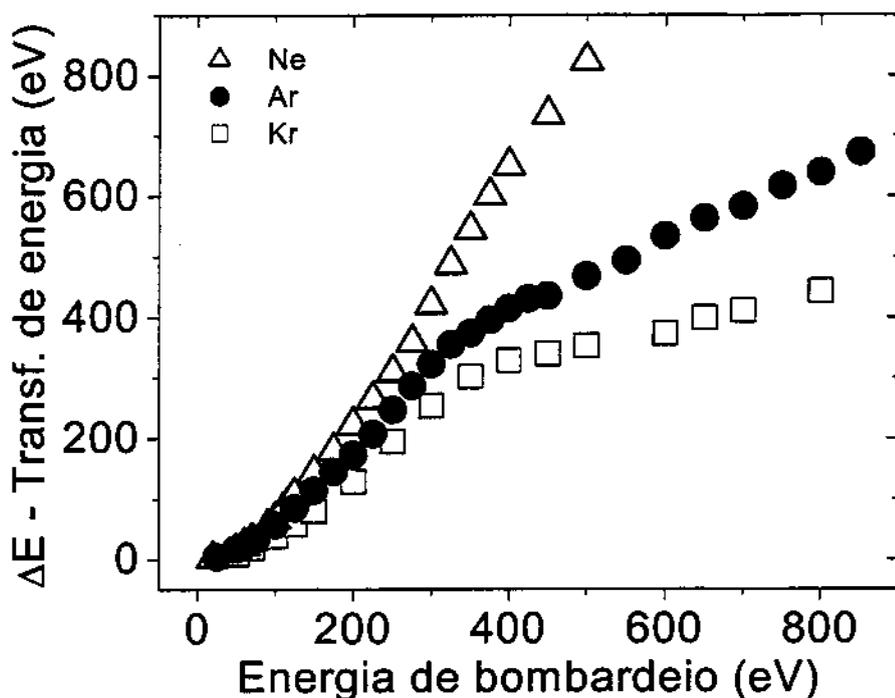


Figura 3.17 – Energia de transferência encontrada para os filmes de a-C preparados com Ne, Ar, e Kr.

Um outro ponto importante é de como os nossos resultados contribuem para o maior entendimento do processo de crescimento dos filmes de a-C. O modelo de subimplantação associa a presença de altos valores de stress nos filmes (7-10 GPa) às ligações sp^3 , geradas por átomos de carbono implantados a algumas camadas abaixo da superfície do filme. Em outras palavras, o modelo prevê que apenas matrizes de carbono com uma alta concentração de ligações sp^3 podem possuir altos valores de stress. Entretanto, no presente trabalho provamos que podemos preparar filmes de carbono amorfo basicamente grafiticos, mas com valores de stress de mesma grandeza aos encontrados para os filmes altamente tetraédricos. Esses resultados modificam o modelo de subimplantação, desacoplando a origem do stress à formação da ligação sp^3 .

Para entendermos melhor a origem do stress em filmes amorfos começaremos analisando o comportamento da curva de stress em função da energia de bombardeio utilizando o gás neônio. Ao analisar a Fig. 3.18(a), podemos verificar que, ao compararmos o comportamento do stress para os filmes preparados com bombardeio de Ne, com a curva de stress obtida para um filme com bombardeio de íons de carbono (ta-c) veremos que ambas são muito semelhantes. As duas curvas possuem um pico para o stress bem determinado em uma energia de 100 eV e são bem estreitas. É notável a semelhança dessas curvas justamente para o Ne, pois este é o gás nobre cuja massa é a mais próxima à massa do carbono. Esse pico no stress em torno de 100 eV também é comumente observado em filmes de a-C:H preparados por *glow discharge* com íons de metano (CH_4^+).¹⁶ Agora, ao analisarmos a Fig. 3.18(b), veremos que não há nenhuma relação entre stress e concentração de ligações sp^3 . Isso pode ser concluído ao observarmos o correspondente número de ligações sp^3 desses filmes. A Fig. 3.18(b) mostra que esses filmes englobam uma grande toda faixa de concentração de ligações sp^2 (20-90%) independentemente da técnica utilizada, apesar da semelhança no comportamento da curva de stress para os três casos apresentados acima (Fig. 3.18(a)).

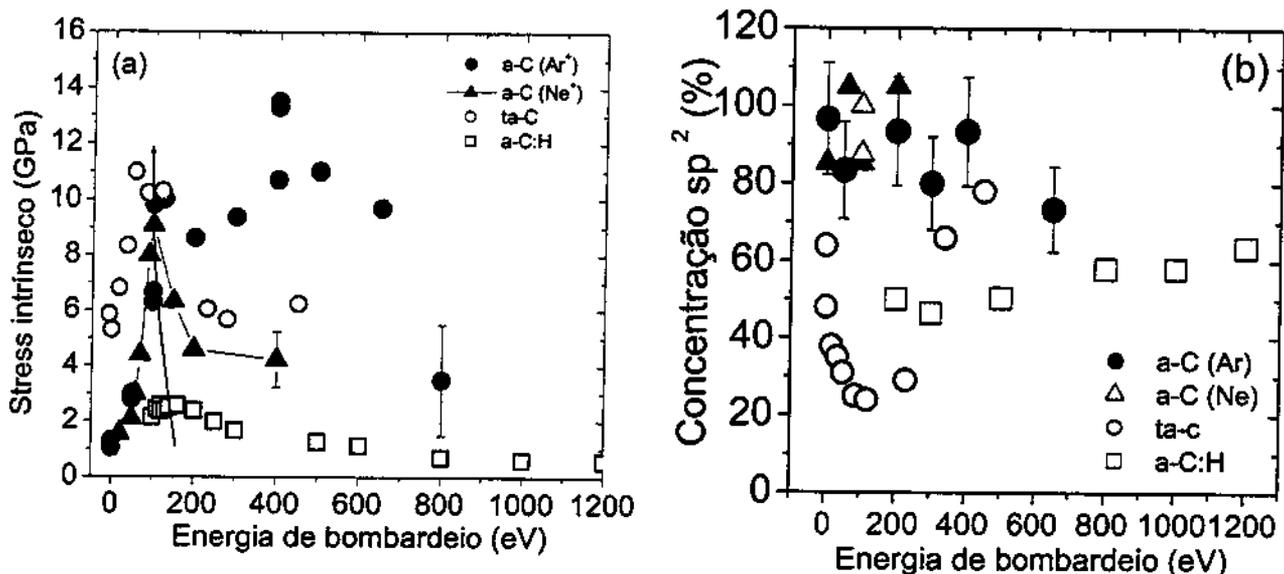


Figura 3.18 – Variação do stress (a) concentração de ligações sp^2 (b) com a energia de bombardeio por Ne, Ar, íons de C^+ , e íons de CH_4^+ .^{6,14,16}

Isso significa que a ligação sp^3 não é o principal responsável pelo aparecimento do stress. Novamente, a análise dos filmes preparados com Ne pode esclarecer esse problema. O Ne é o gás que, durante o bombardeio, transfere energia de forma mais eficiente para a rede de carbono. Acreditamos que é justamente essa ressonância no bombardeio (entre átomos com massa similar) que provoca o alto stress da matriz de carbono, independente da subsequente ligação do carbono subimplantado (sp^2 ou sp^3). Essa seria a razão pela qual todos os materiais preparados, com alguma forma de íons de carbono, seja por feixe de íons ou seja na forma de plasma, possuem um máximo no stress em torno de 100 eV. Essa energia seria, a princípio, a energia ótima dessa transferência. Essa proposta é coerente com os nossos resultados para os outros gases. O fato do Ar, Kr e Xe possuírem uma massa maior não impede a geração de stress pelo bombardeio, mas altera o comportamento da curva e a energia ótima da ressonância. Esses resultados são de extrema importância no sentido de contribuirmos para o modelo de subimplantação e no maior entendimento do processo de formação dos filmes de a-C.²⁵

Referências:

- ¹ H. R. Philipp e H. Ehrenreich, *Phys. Rev.* 129, 1550 (1963).
- ² L. Ley in *Topics in Applied Physics, Vol 56: The Physics of Hydrogenated Amorphous Silicon II*, edited by J. D. Jonapoulos and G. Lucovsky (Springer, Berlin, 1984), p. 67.
- ³ Y. Katayama, T. Shimada, e K. Usami, *Phys. Rev. Lett.* 46, 1146 (1981).
- ⁴ J. Schafer, J. Ristein, R. Graupner, L. Ley, U. Stephann, Th. Frauenheim, V. S. Veerasamy, G. A. J. Amaratunga, M. Weiler, e H. Ehrhardt, *Phys. Rev. B* 53, 7762 (1996).
- ⁵ Y. Lifshitz, G. D. Lempert, E. Grossman, I. Avigal, C. Uzan-Saguy, R. Kalish, J. Kulik, D. Marton, e J. W. Rabalais, *Diamond and Relat. Mat.* 4, 318 (1995).
- ⁶ P. J. Fallon, V. S. Veerasamy, C. A. Davis, J. Robertson, G. A. J. Amaratunga, W. I. Milne, e J. Koskinen, *Phys. Rev. B* 48, 4777 (1993).
- ⁷ D. R. MacKenzie, D. Muller, e B. A. Pailthope, *Phys. Rev. Lett.* 67, 773 (1991).
- ⁸ J. Robertson, *Prog. Solid St. Chem* 21, 199 (1991).
- ⁹ C. Ronning, E. Dreher, J. -U. Thiele, P. Oelhafen, e H. Hofsass, *Diamond Relat. Mat.* 6, 830 (1997).
- ¹⁰ G. A. J. Amaratunga, M. Chhowalla, C. J. Keily, I. Alexandru, e R. M. Devenish, *Nature (London)* 383, 321 (1996).
- ¹¹ G. A. J. Amaratunga, M. Chhowalla, D. A. I. Munindradasa, K. G. Lim, C. J. Kiely, e I. Alexandru, *Proceedings of the 1st International Specialist meeting on amorphous carbon films (SMAC'97)*, pag. 311.
- ¹² R. G. Lacerda, P. Hammer, F. L. Freire Jr., F. Alvarez, e F. C. Marques, *Diamond and Relat. Mat.* 9, 796 (2000).
- ¹³ F. C. Marques e R. G. Lacerda, *Brazilian Journal of Physics* 30(3), 527 (2000).
- ¹⁴ R. G. Lacerda, P. Hammer, C. M. Lepienski, F. Alvarez, e F. C. Marques, *J. Vac. Sci. and Technol. A* 19 (3), 971 (2001).
- ¹⁵ G. A. J. Amaratunga, M. Baxendale, N. Rupesinghe, I. Alexandru, M. Chhowalla, T. Butler, A. Munindradasa, C. J. Riley, L. Zhang, e T. Sakai, *New Diamond and Frontier Carbon Technol.* 9, 31 (1999).
- ¹⁶ R. G. Lacerda e F. C. Marques, *Appl. Phys. Lett.* 73 (5), 617 (1998).

-
- ¹⁷ I. Alexandru, H. -J. Scheibe, C. J. Kiely, A. J. Papworth, G. A. J. Amaratunga, e B. Schultrich, *Phys. Rev. B* 60, 10903 (1999).
- ¹⁸ C. A. Davis, *Thin Solid Films* 226, 30 (1994)
- ¹⁹ J. Robertson, *Diamond and Relat. Mat.* 2, 984 (1993).
- ²⁰ M. Fyta e P. C. Keriles, *J. Non-Crystalline Solids* 266, 760 (2000).
- ²¹ K. Umemoto, S. Saito, S. Berber, e D. Tomanek, *Phys. Rev. B* 64, 193409 (2001).
- ²² H. Windschmann, *Critical Rev. in Solid Stat. and Mat. Science* 17, 547 (1992).
- ²³ R. W. Lynch e H. G. Drickamer, *J. Chem. Phys.* 44, 181 (1966).
- ²⁴ D. Marton, K. J. Boyd, T. Lytl, e J. W. Rabalais, *Phys. Rev. B* 48, 6757 (1993).
- ²⁵ R. G. Lacerda, C. H. Poa, S. R. P. Silva, e F. C. Marques, *Appl. Phys. Lett.* (a ser publicado).

4.1 – Introdução

O segredo para o entendimento das propriedades eletrônicas dos filmes de a-C e dos seus mecanismos de transporte está diretamente relacionado com a localização e forma dos estados π (provenientes das ligações sp^2) que dominam o topo e o fundo das bandas de valência e condução, respectivamente. Diferentemente dos outros semicondutores amorfos (Si, Ge), que possuem uma rede completamente tetraédrica (sp^3), no caso do carbono amorfo, são estes estados π que formam os estados de cauda, definindo uma “banda proibida” e suas propriedades de transporte. Além disso, os sítios sp^2 podem ser encontrados nas mais diversas configurações. Por exemplo, as ligações π podem estar na forma linear, em cadeias, ou se segregarem na forma de anéis aromáticos. Esses anéis ainda podem encontrar-se isolados ou aglomerados em grupos com diferentes tamanhos. É esta variedade de estruturas e formas que tornam o entendimento das propriedades eletrônicas dos filmes de a-C tão complicado. A fig. 4.1 mostra um exemplo qualitativo da densidade de estados dos filmes de a-C. Pode-se perceber que as ligações σ , por estarem mais fortemente ligadas, encontram-se nas regiões mais profundas da banda, e os estados π (mais fracos) dominam o topo e fundo das bandas de valência e condução.^{1,2,3}

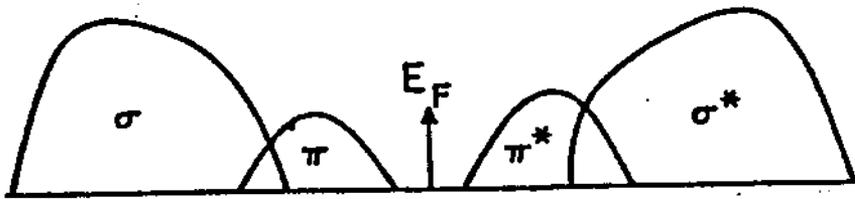


Figura 4.1 – Diagrama da densidade de estados de filmes de carbono amorfo.

Apesar do enorme esforço em se entender os mecanismos de transporte dos filmes de a-C, este ainda é um assunto que se encontra em pleno debate na literatura. Atualmente, é sabido que o número de ligações sp^2 não é um dos principais parâmetros para a formação da banda proibida. A forma com que as ligações sp^2 se encontram e o modo como elas se conectam

entre si são os fatores mais importantes para os mecanismos de transporte. Em outras palavras, os mecanismos de transporte estão intrinsecamente relacionados ao grau de localização dos elétrons π . De forma diferente do grafite, onde as ligações π encontra-se completamente delocalizadas nos planos aromáticos, as ligações sp^2 nos filmes amorfo encontram-se localizadas espacialmente nos aglomerados grafiticos, até mesmo para altos valores de concentração ($> 80\%$). Isso significa que o principal mecanismo de condução seria o de saltos (ou *hopping*) entre esses aglomerados grafiticos, interconectados possivelmente por ligações sp^3 . Robertson e colaboradores demonstraram recentemente, via cálculos teóricos, que essa localização estende-se a todos estados π dentro da banda proibida (Fig. 4.2).⁴ Essa simulação foi realizada para uma rede de carbono com uma concentração de ligações sp^2 em torno de 80%, bem acima do limite de percolação. Percebe-se, na Fig. 4.2, a localização dos estados π em toda região entre as bandas σ . Algumas propriedades, como desordem da rede ou stress já foram sugeridas como sendo responsáveis por este alto grau de localização dos estados π , mas nenhuma relação clara foi demonstrada. É também importante lembrar que a discussão acima também é válida para filmes de carbono amorfo com alta concentração de ligações sp^3 . Isso gera grandes limitações na aplicação desses filmes em dispositivos eletrônicos, devido à alta quantidade de defeitos (ou estados localizados) dentro do gap do material. Como já mencionado na introdução, a preparação de filmes de carbono amorfo livre de estados altamente localizados dentro da banda proibida é uma barreira tecnológica que ainda precisa ser vencida.^{5,6}

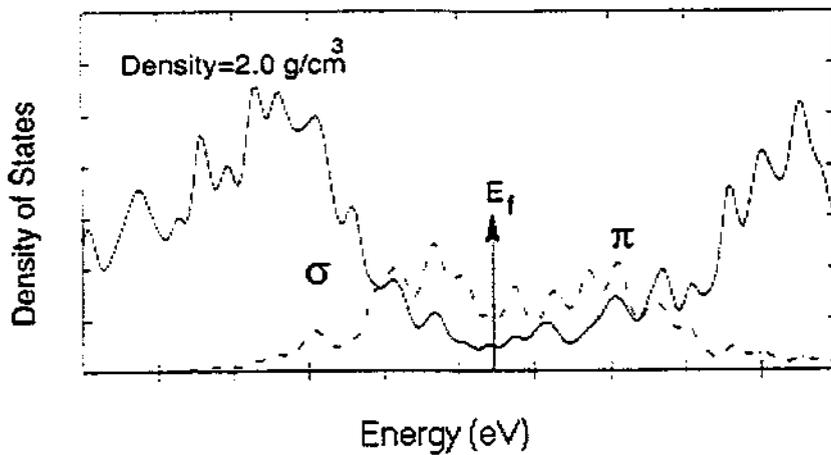


Figura 4.2 – Densidade de estados calculada para uma matriz de a-C com 80% de ligações sp^2 .⁴

Apesar das limitações eletrônicas apresentadas acima, os materiais à base de carbono, tais como, o carbono amorfo (a-C), carbono tipo diamante e nanotubos, vêm sendo considerados nos últimos anos os materiais mais promissores para serem utilizados como catodos frios (ou emissores) para dispositivos de tela plana.^{7,8} Essa motivação aconteceu após a descoberta de que materiais de carbono (incluindo o amorfo) são capazes de emitirem elétrons com uma boa densidade de corrente e com a aplicação de relativamente baixos campos elétricos ($< 40 \text{ V}/\mu\text{m}$).^{8,9} Outras vantagens do carbono amorfo, além do já mencionado baixo campo de emissão, estão em sua fácil preparação, deposição à temperatura ambiente, sua natureza inerte, alta dureza e baixo coeficiente de fricção.^{10,11} Em especial, sua deposição à temperatura ambiente e o fato de ser amorfo (permitindo ser depositado em grandes áreas) os tornam ainda mais atraente, pois permitem sua deposição em outros tipos de substratos, tais como, plásticos, polímeros e vidros. Além disso, a facilidade na deposição dos filmes é atraente pois gera uma grande redução de custos na fabricação dos dispositivos. Estima-se atualmente um mercado de 20 bilhões de dólares envolvendo dispositivos de tela plana.

4.2 – Resultados

A discussão apresentada acima nos mostra que ainda é preciso um maior entendimento da estrutura eletrônica dos filmes de a-C para que haja uma real aplicação desses materiais em dispositivos eletrônicos. Essa necessidade impulsionou novas abordagens visando principalmente a reorganização dos sítios sp^2 dentro do material. Por exemplo, uma mudança no arranjo das ligações sp^2 pode ser alcançada pelo aquecimento da amostra, ou por um intenso bombardeio iônico.^{12,13,14} Khan e colaboradores, ao bombardearem filmes de a-C com diferentes doses de íons de boro, observaram uma queda na resistividade dos filmes devido a um reordenamento dos sítios sp^2 , sem um aumento no número das ligações sp^2 , nem mudanças na banda proibida do material.¹⁴ Os autores atribuíram esses resultados a uma redução das distâncias entre os aglomerados grafiticos dentro do filme. Essa redução estaria causando o aumento da condutividade pela redução na distância entre os saltos dos elétrons.

Apesar da imensa quantidade de trabalhos explorando a estrutura dos filmes e os mecanismos de condução dos elétrons, a influência do stress nas propriedades eletrônicas praticamente ainda não foi explorada.¹⁵ Por outro lado, a influência da pressão na estrutura eletrônica de materiais cristalinos, tais como, o silício, grafite ou AsGa vem sendo estudada, extensivamente, ao longo dos últimos anos.^{16,17,18} Por exemplo, é conhecido que a aplicação de uma pressão externa em um sólido gera modificações na sua estrutura de banda, causando mudanças nas propriedades eletrônicas, como densidade de portadores, mobilidade ou resistividade. Desse modo, como nossos filmes são de natureza grafitica (~90%), embora com diferentes níveis de tensão interna, podemos, de forma original, estudar a influência do stress intrínseco nas propriedades eletrônicas dos filmes de a-C.

A Fig. 4.3 mostra a variação da resistividade dos filmes em função da energia de bombardeio, lançando mão de todos os gases Ne, Ar, Kr e Xe. A medida da resistividade foi realizada utilizando um sistema convencional de quatro pontas. De forma análoga à dependência da curva de stress e energia dos plasmons em função da energia de bombardeio (Figs. 3.3 e 3.5), a resistividade dos filmes decresce à medida que o bombardeio aumenta, atingindo um platô em uma faixa de energia intermediária, incrementando em seguida para maiores energias. Essa variação da resistividade (ou aumento na condutividade) é significativa chegando a decrescer quase duas ordens de grandeza com o bombardeio. É também válido lembrar que o menor valor de resistividade ($\sim 2 \text{ m}\Omega\text{-cm}$), obtidos em nossos experimentos, é comparável àquele valor de resistividade encontrado na direção do eixo "c" do grafite, sendo também um dos valores mais baixos encontrados na literatura.

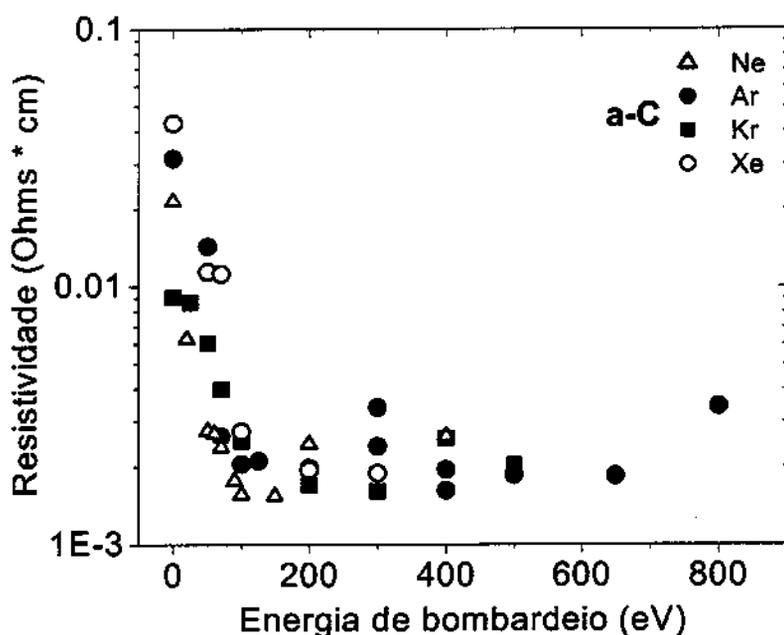


Figura 4.3 – Variação da resistividade em função da energia de bombardeio dos filmes de a-C.

Já sabemos da alta concentração de ligações sp^2 (~90%) nos filmes, mas como esta é praticamente constante e independente da energia de bombardeio, necessitamos de um maior aprofundamento do que esta acontecendo para explicar a queda da resistividade. Nesse sentido, realizamos um estudo de efeito Hall para termos uma maior noção sobre a natureza dos portadores, sua densidade e mobilidade. As medidas foram feitas, apenas nos filmes preparados com Ar, à temperatura ambiente utilizando um campo magnético de 0.32 T. A Figs. 4.4(a), (b) e (c) mostra, para o caso dos filmes preparados com Ar, as variações da densidade de portadores, resistividade e da mobilidade, com a energia de bombardeio. Incluímos também a dependência do stress com a energia de bombardeio, para efeito de comparação (Fig.4.4(c)). A análise da Fig. 4.4(a) mostra que a queda da resistividade é acompanhada por grande aumento na densidade de portadores com a energia de bombardeio. A significativa queda da resistividade e o aumento do número de portadores são resultados importantes, pois ressaltam a melhora das propriedades eletrônicas do material sem o uso de processos de dopagem ou variações na concentração de ligações sp^2 . Além disso, a Fig. 4.4(b) mostra uma queda da mobilidade Hall dos portadores com a energia de bombardeio. Os valores obtidos são da mesma ordem dos valores de mobilidade encontrados para o a-Si:H de alta qualidade eletrônica,^{19,20} entretanto, os valores são maiores dos que os encontrados para o carbono medido por Maeng e colaboradores.²¹

A Fig. 4.5 apresenta um exemplo típico de uma curva de emissão de campo (Field emission – FE) realizada em um filme de a-C altamente estressado. A emissão de elétrons ocorre a partir de um certo valor de campo aplicado (chamado de campo de emissão (E_{th}) ou Threshold field), como pode ser visto pelo significativo aumento da corrente. A medida é realizada em quatro ciclos, onde o primeiro, com um maior campo de emissão, é conhecido na literatura como o “condicionamento da superfície do filme”. A origem desse condicionamento ainda não é bem entendida na literatura. Após o primeiro ciclo, a curva apresenta um comportamento bastante homogêneo e repetitivo da emissão de campo. O campo de emissão é definido como o campo aplicado cuja corrente de emissão é igual a 1 nA. É importante ter em mente que a emissão de elétrons esta sendo originada através da superfície “plana” dos filmes de carbono amorfo.

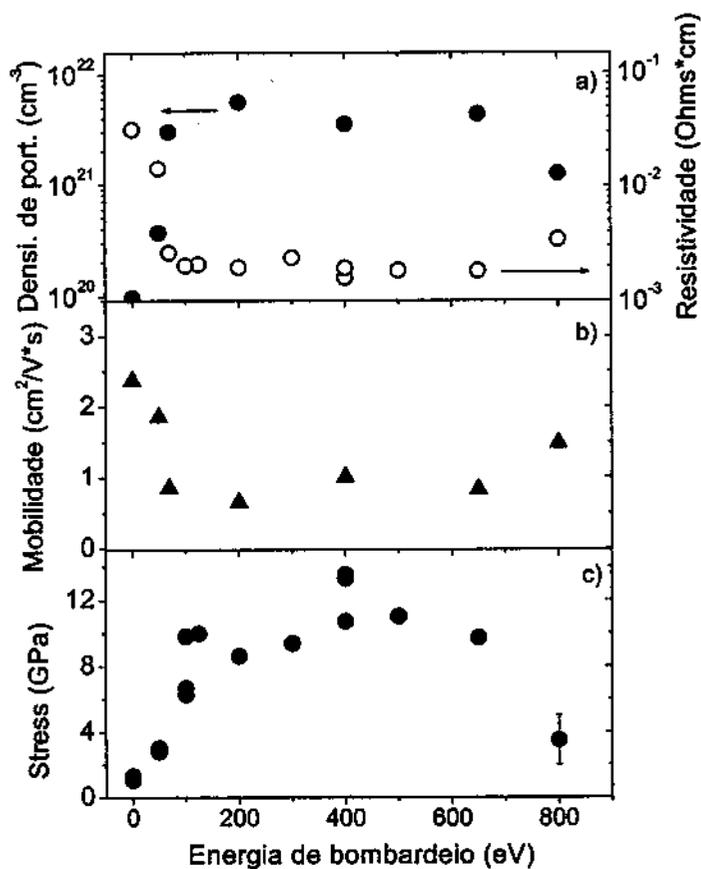


Figura 4.4 – Variação da resistividade, densidade de portadores (a), mobilidade (b) e stress (c) em função da energia de bombardeio, para os filmes de a-C preparados com Ar.

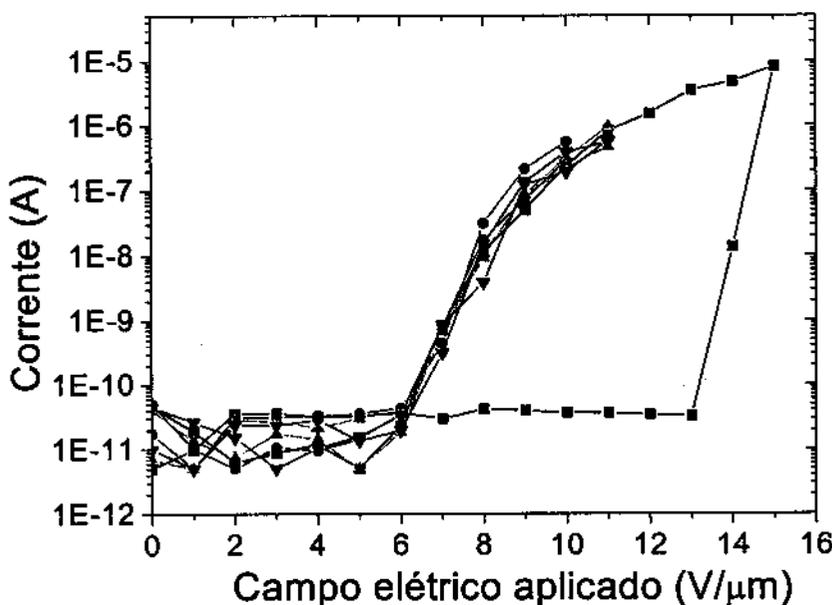


Figura 4.5 – Típico exemplo de uma medida de emissão de elétrons induzida por um campo aplicado para um filme de a-C (Ar - 400 eV) altamente estressado.

A Fig. 4.6 exibe, em maiores detalhes, o campo de emissão em função da energia de bombardeio, para o caso dos filmes preparados com Ne, Ar, e Kr. A dependência do stress com o bombardeio (Fig. 4.6(a)) foi incluída novamente para facilitar a comparação. Sem bombardeio, temos altos valores de E_{th} de 50-60 V/ μm , mas a medida que o bombardeio aumenta, há uma diminuição de E_{th} , chegando a atingir valores bem baixos de emissão de campo (~ 8 V/ μm). Com o contínuo aumento do bombardeio, há uma degradação da emissão e o respectivo aumento de E_{th} novamente. Se compararmos as curvas de stress e emissão de campo (Fig. 4.6(a) e (b)) podemos notar uma grande semelhança entre as dependências de ambas com o bombardeio. Independentemente do gás nobre utilizado, é interessante notar que os menores valores de emissão de campo encontrados coincidem com os maiores valores de stress dos filmes.

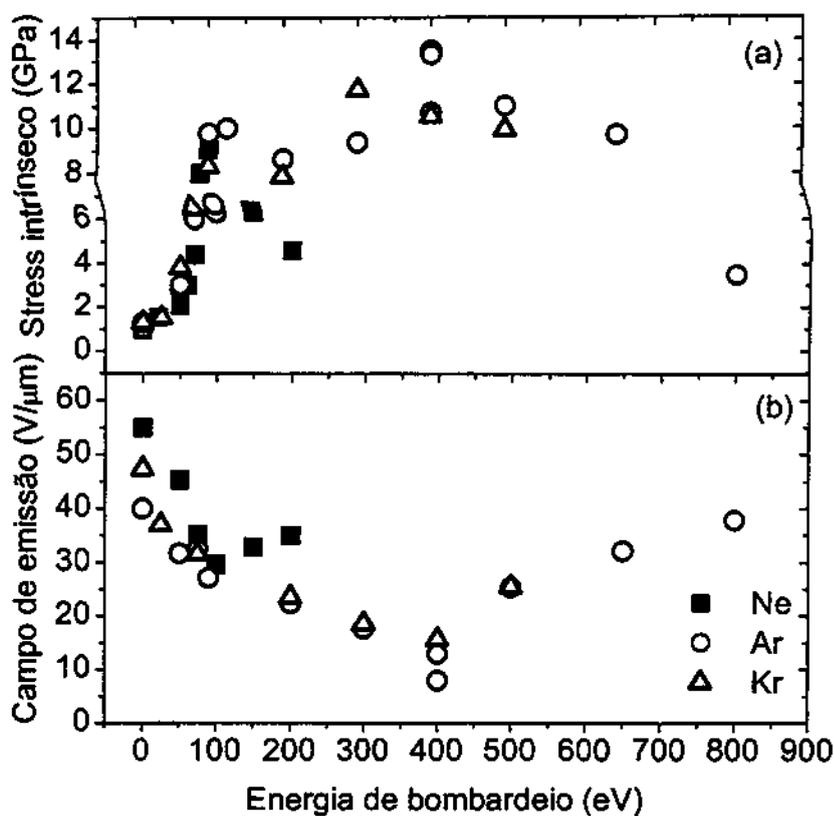


Figura 4.6 – Dependência do stress (a) e do campo de emissão (b) com a energia de bombardeio dos filmes de a-C.

Já sabemos (Cap. 3) que o aumento da energia dos plasmons (proporcional à densidade eletrônica dos filmes) está intrinsecamente ligado ao aumento do stress interno dos filmes (Fig. 3.15). É natural agora verificar como todas as propriedades eletrônicas (resistividade, plasmons, densidade de portadores e emissão de campo) se relacionam com a pressão interna da matriz. A Figs. 4.7(a) e (b) apresenta a energia dos plasmons por XPS e a resistividade com o aumento do stress interno da matriz para o Ne, Ar e Kr. Nas Fig. 4.8 e Fig. 4.9, mostramos a densidade de portadores e a emissão de campo em função do aumento da pressão da matriz. De um modo geral, podemos perceber que as propriedades eletrônicas melhoram com o aumento do stress dos filmes. Isso nos indica que, de fato, a pressão da matriz está controlando os mecanismos de transporte dos filmes. É também importante lembrar da existência de nanoestruturas cristalinas imersas na matriz amorfa (Fig. 3.13 e Fig. 3.14). É esperado que essas estruturas, com alta condutividade e sob pressão, também tenham um papel fundamental na melhora das propriedades eletrônicas dos filmes.

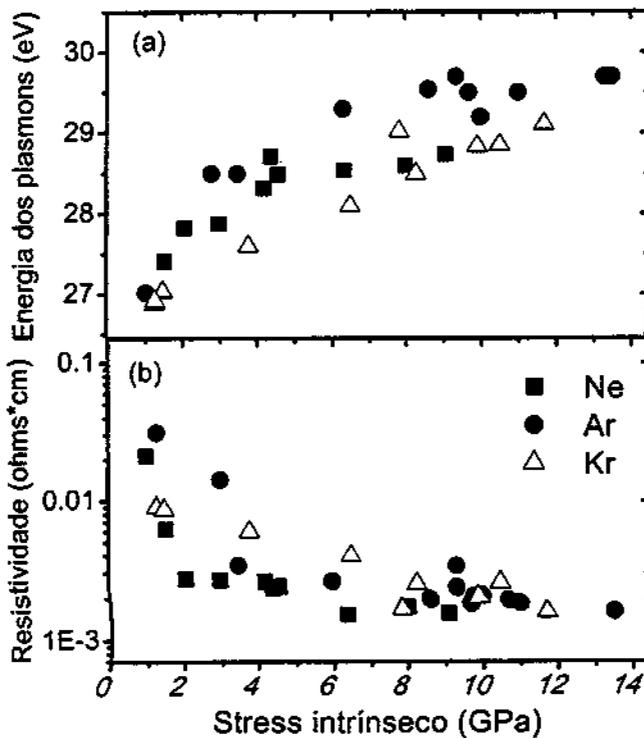


Figura 4.7 – Dependência da energia dos plasmons (a) e da resistividade (b) com o stress intrínseco dos filmes de a-C.

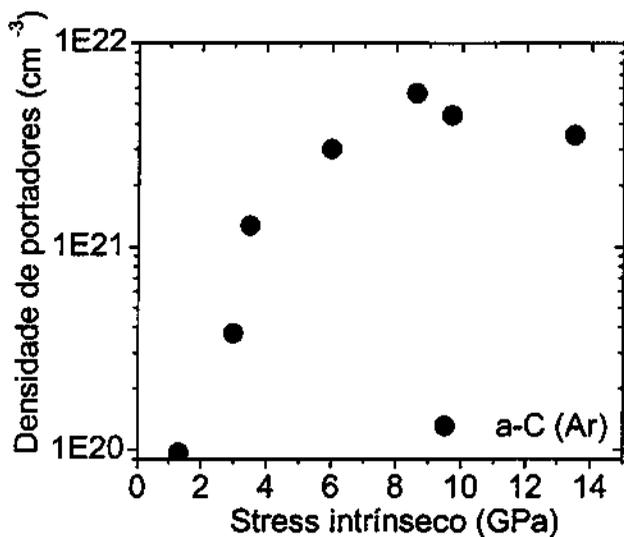


Figura 4.8 – Aumento da densidade de portadores com o aumento do stress para os filmes preparados com Ar.

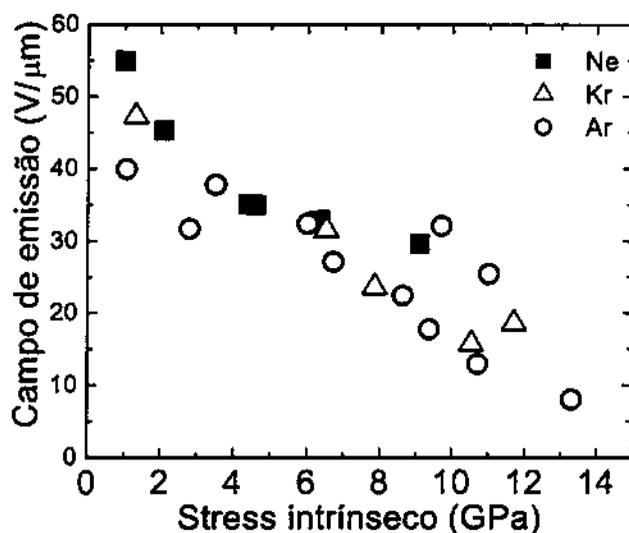


Figura 4.9 – Campo de emissão em função do stress intrínseco dos filmes de a-C preparados com Ne, Ar e Kr.

4.3 – Discussões

O resultados apresentados acima demonstram que a pressão interna da matriz está de alguma forma controlando as propriedades eletrônicas dos filmes. Essa influência já foi inicialmente sugerida no Cap. 3 , onde propomos que o stress interno da matriz estaria comprimindo os aglomerados grafiticos (diminuindo a distância entre eles), causando o aumento na densidade eletrônica (plasmons) local dos filmes (Fig. 3.16). Resta-nos agora entender como a aproximação dos aglomerados grafiticos estaria influenciando as propriedades eletrônicas.

Antes de entrarmos em maiores detalhes, é também importante ressaltar que, devido a problemas encontrados nas medidas de efeito Hall em a-Si:H, principalmente quanto à natureza dos portadores (a princípio, a medida de Hall fornece o sinal contrário ao esperado, n ou p), há uma certa controvérsia em relação a este tipo de medida em semicondutores amorfos.¹⁹ Entretanto, devido ao caráter metálico dos nossos filmes, a realização das medidas e os resultados obtidos não apresentaram problemas ou inconsistências. Por exemplo, os resultados mostram corretamente a natureza dos portadores (no caso, elétrons), e a densidade e mobilidade com valores razoáveis.

O efeito do aumento da pressão interna e da compressão dos aglomerados grafiticos causa uma aproximação dos elétrons π entre aglomerados grafiticos vizinhos. Essa maior interação pode estar relacionada ao aumento da densidade eletrônica e da densidade de portadores, reduzindo a resistividade do material. No entanto, ainda nos resta entender o fenômeno físico por trás dessa melhora nas propriedades eletrônicas induzidas pela pressão. É intuitivamente esperado que a pressão também modificará a estrutura de bandas, bem como a densidade de estados dos aglomerados grafiticos. Isso é corroborado pela presença de nanoestruturas cristalinas tanto no *bulk* como na superfície do material. Essas estruturas podem estar desempenhando um papel importante no mecanismo de condução dos elétrons. A aproximação dos aglomerados grafiticos causaria uma diminuição da distância entre as bandas π e π^* , (valência e condução, respectivamente), podendo, inclusive, haver uma sobreposição das duas bandas. Essa maior interação aumenta a probabilidade de tunelamento entre os aglomerados, causando o aumento da condutividade dos filmes. O efeito da aproximação dos aglomerados grafiticos com o aumento da pressão pode também ser observado pela aproximação das nanoestruturas cristalinas identificadas por STM (Fig. 3.15). Um outro efeito dessa aproximação é refletido na densidade de estados, como pode ser observado pelo grande aumento da densidade de portadores medidos pelo efeito Hall. A queda da mobilidade observada pode estar associada ao grande aumento da densidade de portadores, causando um aumento no espalhamento dos elétrons de condução e, possivelmente, reduzindo a sua mobilidade.

Para termos uma melhor compreensão dos efeitos causados na densidade de portadores pela diminuição das distâncias entre os aglomerados grafiticos, utilizaremos um modelo simples de duas bandas para o grafite. Esse modelo descreve a condutividade no plano do grafite, onde a concentração de elétrons ou densidade de portadores é descrita como:²²

$$n_e = \frac{8\pi m_e^* kT}{h^2 c} \ln \left[1 + \exp \frac{\eta}{kT} \right] \quad (1)$$

onde n_e é a densidade de portadores, 'c' a distância no entre os planos, m_e^* a massa efetiva do elétron, e η o potencial químico ou posição do nível de Fermi acima da banda de

condução. Uma análise qualitativa da Eq. 1 nos mostra que uma diminuição das distâncias entre os planos “c” pode levar a uma maior superposição entre as bandas de valência e condução (π e π^*), gerando um aumento da densidade de portadores e/ou um aumento do potencial químico. Um esquema qualitativo do modelo (com e sem a aplicação da pressão) está representada na Fig. 4.10 abaixo.

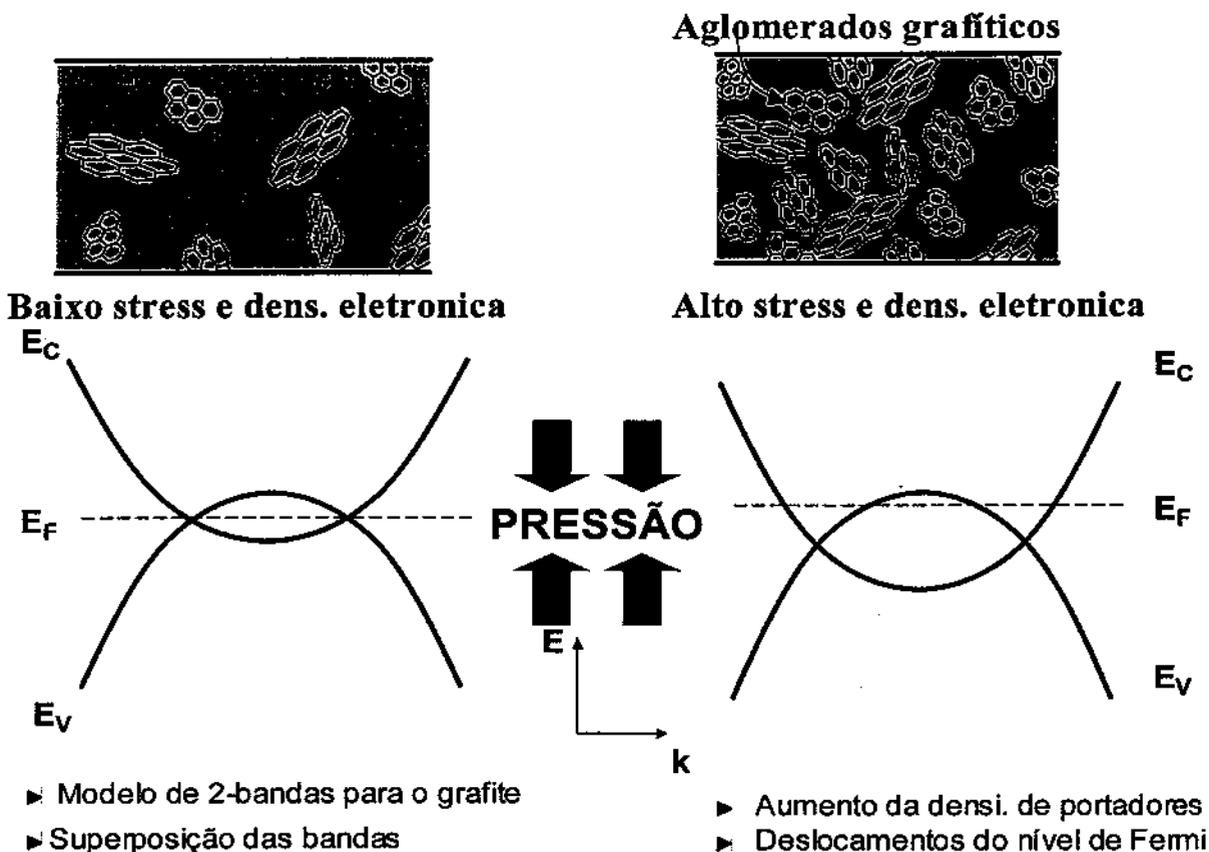


Figura 4.10 – Diagrama mostrando o efeito da pressão nos aglomerados grafiticos e na densidade de estados/portadores, baseado no modelo de 2 bandas para o grafite.

O modelo acima prevê que o aumento da pressão (ou diminuição de “c”) causa um aumento da densidade de estados próximos ao nível de Fermi. Esse modelo está de pleno acordo com a análise dos nossos resultados experimentais, pois a condutividade elétrica é diretamente proporcional à densidade de portadores ($\sigma = qn_eE$). Kilic e colaboradores também verificaram teoricamente que a aplicação de uma pressão na direção perpendicular aos planos grafiticos provoca uma contração de aproximadamente 30% da distância entre os planos, causando um aumento de 300% na densidade de estados.¹⁶ Também foi observada em outros trabalhos experimentais uma redução da resistividade do grafite quando este encontra-se submetido a pressões externas.^{23,24}

Os resultados das medidas dos plasmons por XPS e EELS também demonstram que nossas análises estão corretas. Ao realizarmos a medida da energia dos plasmons por EELS, verificamos que a energia dos plasmons era bem mais baixa do que aquela obtida por XPS, independentemente do tipo de gás utilizado ou condição de preparação (Fig. 3.6). É importante lembrarmos que, na medida por EELS, temos a necessidade de se retirar os filmes do substrato (Cap.2), relaxando completamente a estrutura dos filmes. Supondo que a diferença de energia entre as duas medidas é devido realmente à presença do stress nos filmes, seria intuitivo esperar que, ao retirarmos o filme do substrato, este relaxe completamente, reduzindo a energia dos plasmons (densidade eletrônica) a valores típicos do grafite ou *glassy carbon*. Além disso, também de acordo com a nossa análise, pelo modelo de elétrons livres de Drude, o aumento da energia dos plasmons deve estar relacionado com um aumento da densidade eletrônica de valência (Cap. 2). Esse efeito é, de fato, observado via aumento da densidade de portadores com a elevação do stress obtido por Hall, explicando o aumento da energia dos plasmons com o stress e fornecendo um suporte extra para o nosso modelo. Entretanto, podemos concluir que a pressão interna da matriz está controlando os mecanismos de transporte nos nossos filmes, mas ainda nos resta entender a melhora na emissão de elétrons por campo.

No momento, ainda encontra-se em discussão o modelo que explica a origem da emissão de elétrons nos filmes de carbono. Usualmente, a emissão de elétrons de materiais tem sido entendida por meio do modelo de Fowler-Nordheim.²⁵ Esse modelo baseia-se no fenômeno de tunelamento de elétrons através da superfície do filme, levando também em consideração o efeito termiônico. A aplicação de um campo reduz a barreira de potencial na

superfície, permitindo o tunelamento de elétrons. Uma das recentes propostas para explicar a emissão de elétrons dos filmes de a-C foi relacionar a presença de ligações sp^3 com boa emissão de elétrons.^{26,27} Essa proposta é baseada nos baixos valores de emissão de campo ($< 15 \text{ V}/\mu\text{m}$) encontrados em filmes com alta concentração de ligações sp^3 , como o diamante CVD (microcristalino) e os filmes ta-C (carbono amorfo altamente tetraédrico). Por outro lado, outros trabalhos já reportaram a preparação de filmes com baixa concentração de ligações sp^3 , mas também com boa emissão.^{28,29,30} Isso indica que as ligações sp^2 também podem ser importantes no processo de emissão de elétrons.

Já sabemos que podemos controlar a pressão interna de filmes de a-C e que essa pressão melhora as propriedades eletrônicas dos filmes, incluindo a emissão de elétrons (Fig. 4.9). Como pode ser novamente observado na Fig. 4.6., para todos os gases, a dependência da emissão de campo com a energia de bombardeio segue o mesmo comportamento da curva do stress em função da energia de bombardeio. Esse resultado é muito importante, pois não há estudos na literatura relatando a influência da pressão no processo de emissão de elétrons.³¹ Além disso, os menores valores de emissão de campo alcançados ($\sim 8 \text{ V}/\mu\text{m}$) são da ordem dos mais baixos já encontrados em filmes de carbono. Como apresentaremos adiante, os aglomerados grafiticos sob alta pressão geram fenômenos físicos ainda não bem entendidos, praticamente expulsando os elétrons para fora do material. A seguir, tentaremos explicar a emissão de elétrons observada em nossos filmes.

É possível que a aproximação dos aglomerados grafiticos (induzidos pela pressão) possa gerar um fator interno (*bulk*) de amplificação do campo aplicado. Esse aumento interno do campo, juntamente com uma maior conectividade entre os aglomerados, podem ser os responsáveis pela diminuição da emissão de campo com a pressão. Um modelo parecido foi recentemente sugerido por Carey e colaboradores.^{29,30} Os autores atribuíram o aumento interno do campo aplicado, em filmes de a-C:H, por meio de diferenças na constante dielétrica dos filmes, devido a aglomerados sp^2 (mais condutores) estarem rodeados por uma matriz sp^3 (mais isolante). A diferença dielétrica entre essas duas fases pode gerar um aumento de campo interno dependendo da disposição dos aglomerados grafiticos. Isso nos leva a sugerir algo semelhante onde um aumento de campo interno estaria sendo causado pela aproximação dos aglomerados grafiticos.

Um outro ponto a se levar em consideração é a relação entre o valor absoluto da emissão de campo e a densidade eletrônica (plasmon) local dos filmes. Como pode ser observado na Fig. 4.6 para os filmes mais estressados (10-12 GPa), o Ne é correspondente àquele elemento cujo valor de emissão de campo é o maior encontrado. Por outro lado, os filmes preparados com Ar possuem os menores valores de emissão. No Cap. 3, observamos que os filmes preparados com Ne possuem os menores valores de densidade local (proporcional à aproximação dos aglomerados); já os filmes preparados com Ar são os mais densos eletronicamente. Dessa forma, podemos concluir que o mecanismo de emissão seria controlado por dois mecanismos: 1) a modificação da densidade de estados/portadores devido ao stress – influenciando o processo de emissão; e 2) o aumento da densidade eletrônica local (também uma consequência da pressão), sendo responsável por um aumento interno de campo e influenciando o valor absoluto do campo de emissão.^{31,32}

4.4 – Novos dispositivos

O estudo detalhado das propriedades estruturais e eletrônicas que realizamos nos filmes de a-C nos levou a propor novos dispositivos à base de carbono. Como já detalhadamente descrito, uma das características mais importantes desses filmes é a forte dependência das suas propriedades eletrônicas com a pressão. Estamos, no momento, com um pedido de patente (nacional) em andamento. Neste pedido, estamos propondo dispositivos a partir de um material à base de carbono sensível à pressão, para serem usados como sensores de pressão e fontes de elétrons controlados por pressão. A seguir, descreveremos brevemente, a idéia desses dispositivos.

A dependência da condutividade dos filmes com o stress (ou pressão) (Fig. 4.7) pode ser utilizada como propriedade física para a fabricação de sensores de pressão. A Fig. 4.11 mostra um diagrama esquemático de um possível dispositivo usando essa característica, onde um filme a-C é depositado numa membrana flexível. Dois contatos metálicos colocados paralelamente, cerca de um milímetro de distância um do outro, por exemplo, podem ser utilizados para a medida da resistência do filme. À medida que a curvatura do substrato é variada, devido à aplicação de pressão, a resistência do filme varia. A resistência do intervalo entre os contatos pode ser medida usando, por exemplo, um

ohmímetro ou mesmo um sistema de quatro pontas. A resistividade pode ser obtida se soubermos a geometria do filme. Assim, podemos determinar a pressão aplicada usando a relação de resistência versus pressão, o que requer um procedimento prévio de calibração para obtermos valores absolutos de pressão. Essa variação é relacionada com a pressão aplicada, e assim pode ser usada para determinarmos esta pressão.

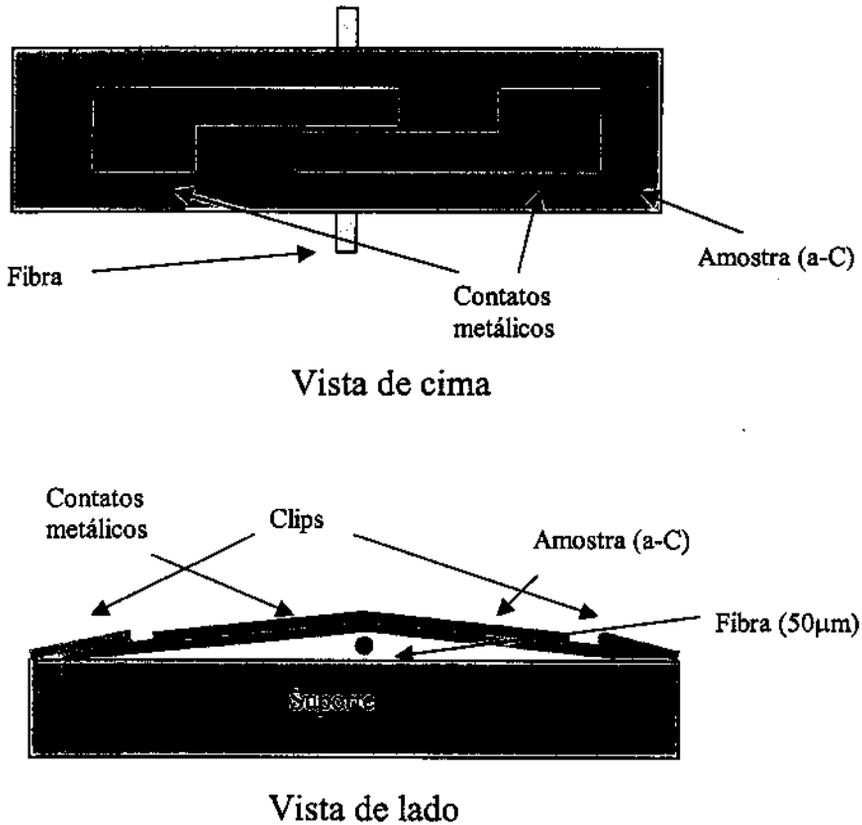


Figura 4.11 - Visão por cima e lateral do dispositivo "sensor de pressão" baseado na dependência da condutividade elétrica em função da pressão aplicada.

Um outro dispositivo pode ser idealizado como fruto da relação entre a pressão da matriz e a emissão de elétrons. Esse efeito pode ser utilizado para fabricarmos um dispositivo do tipo sensor de pressão. A Fig. 4.12 mostra um diagrama esquemático de um possível dispositivo. Ele é composto de um filme a-C depositado sobre um material sólido, no caso, lâmina A. O outro eletrodo, lâmina B, é composto de um material condutor paralelo ao filme, separado por poucos micrômetros (aproximadamente 50 μm). Ambas as lâminas estão colocadas dentro de um cilindro oco em baixa pressão (da ordem de 10^{-6} torr). Quando uma força, ou pressão, é exercida na lâmina A, o campo de emissão E_{ch} do a-C varia, fato que pode ser usado para calcular a própria pressão exercida. A Fig. 4.13 mostra os resultados das medidas feitas, onde a corrente de elétrons para emissão de campo é controlada pela aplicação de uma pressão externa (neste caso, uma curvatura bem conhecida) sobre o sistema filme/substrato. Uma varredura de corrente eletrônica maior é otimizada nos filmes com stress intrínsecos menores (<3 GPa).

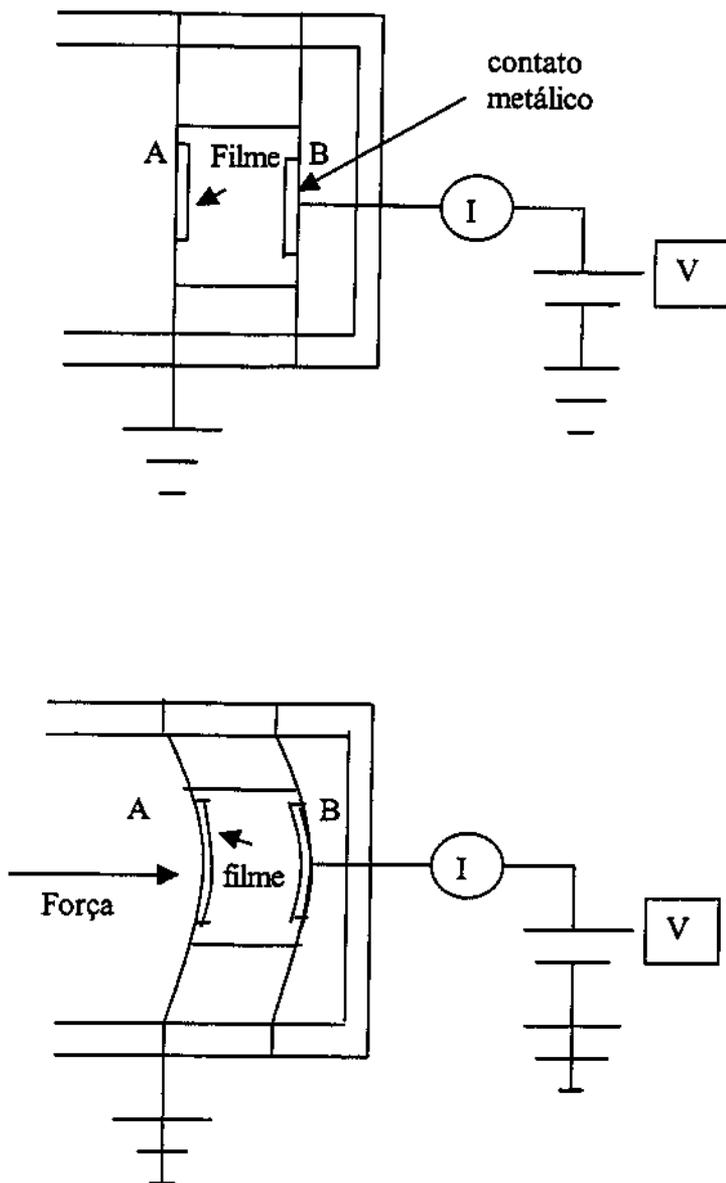


Figura 4.12 - Esquema de um dispositivo sensor de pressão baseado na dependência da emissão de campo com a pressão aplicada.

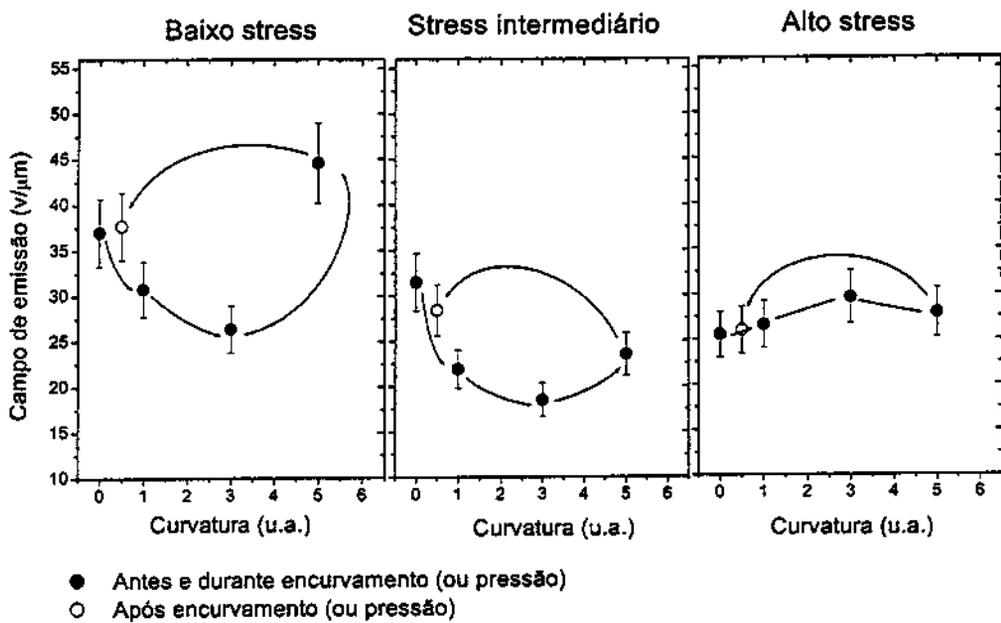


Figura 4.13 - Resultados demonstrando o controle da corrente de emissão de campo pela aplicação de pressão externa.

Os dois dispositivos propostos aqui têm algumas vantagens sobre outros dispositivos sensores de pressão:

- 1) eles são fabricados com carbono amorfo, que é um material altamente inerte, de forma que pode ser utilizado em alguns ambientes agressivos, tais como em água salgada, e em alguns ácidos, bases e solvente.
- 2) O material que nós desenvolvemos tem um valor de emissão de campo E_{th} muito baixo. Esse valor é menor do que os de *spindt tips* que são usados atualmente em televisores de tela plana.
- 3) Devido ao baixo valor de E_{th} , os filmes de a-C podem ser usados como catodos frios para dispositivos de tela plana.
- 4) Os filmes são preparados com tecnologia limpa, usando apenas carbono, que não é venenoso e é muito abundante na natureza. Além disso, os filmes podem ser depositados em baixas temperaturas (150°C ou menores) e em praticamente qualquer tipo de substrato (vidros, polímeros, cristais, plásticos, papel, etc).
- 5) Pequenos dispositivos, de alguns milímetros, podem ser fabricados com tecnologia relativamente simples. Usando-se tecnologia mais sofisticada podemos, em princípio, desenvolver dispositivos de alguns micros de tamanho usando o mesmo princípio físico apresentado aqui.

Referências:

- ¹ J. Robertson, *Adv. Phys.* 35, 317 (1986).
- ² J. Robertson, *Prog. Solid Sta. Chem* 21, 199 (1991).
- ³ J. Robertson e J. E. O'Reilley, *Phys. Rev B* 35, 2946 (1987).
- ⁴ C. W. Chen e J. Robertson, *J. Non-Crystalline Solids* 227, 602 (1998).
- ⁵ J. Robertson, *Physica Stat. Solid* 186, 177 (2001).
- ⁶ G. A. J. Amaratunga, M. Chhowalla, D. A. Muniradasa, K. G. Lim, C. J. Kiely, e I. Alexandrou, *Proceedings of the 1st International Specialist Meeting on amorphous Carbon films (SMAC'97)*, pg. 311, 1997.
- ⁷ J. E. Jaskie, *MRS Bulletin/March* 1996, pg.59.
- ⁸ D. Normile, *Science* 281, 632 (1998).
- ⁹ G. A. J. Amaratunga, e S. R. P. Silva, *Appl. Phys. Lett.* 68, 2529 (1996).
- ¹⁰ K. Okano, S. Koizumi, S. R. P. Silva, e G. A. J. Amaratunga, *Nature* 381, 140 (1996).
- ¹¹ M. W. Geis *et al.* *Nature* 393, 431 - 435 (04 June 1998).
- ¹² D. G. McCulloch, E. G. Gerstner, D. R. Mckenzie, S. Prawer e R. Kalish, *Phys. Rev. B* 52, 580 (1995).
- ¹³ S. Prawer, R. Kalish, M. E. Adel, e V. Richter, *J. Appl. Phys.* 61, 4492 (1987).
- ¹⁴ R. U. A. Khan, J. D. Carey, S. R. P. Silva, B. J. Jones, e R. C. Barklie, *Phys. Rev. B* 63, 121201 (2001).
- ¹⁵ S. Bhattacharyya, e S. V. Subramanyam, *Appl. Phys. Lett.* 71, 632 (1997).
- ¹⁶ C. Kilic, H. Mehrez, e S. Ciraci, *Phys. Rev. B.* 58, 7872 (1998).
- ¹⁷ C. Uher, R. L. Hockey, e E. Ben-Jacob, *Phys. Rev. B.* 35, 4483 (1987).
- ¹⁸ N. B. Barandt, S. M. Chudinov, e Ya. G. Ponomarev, *Semimetals* (Elsevier, Amsterdam, 1998)
- ¹⁹ R. A. Street, *Hydrogenated Amorphous Silicon*, Cambridge Solid State Series, edited by R. W. Cahn (Cambridge University Press, Cambridge, 1991).
- ²⁰ J. Schwan, V. Batori, S. Ulrich, H. Ehrhardt, e S. R. P. Silva, *J. Appl. Phys.* 84, 2071 (1998).
- ²¹ A. L. Maeng, S. Uchikoga, F. J. Clough, A. Tagliaferro, A. J. Flewitt, J. Robertson e W I. Milne, *Diamond Relat. Mater.* 9, 805 (2000).

-
- ²² W.N. Reynolds, e P.R. Goggin *Phil. Mag.* 5, 1049 (1960).
- ²³ L. Edman, B. Sundqvist, E. McRae, e E. Litvin-Staszewska, *Phys. Rev. B*, 57, 6227 (1998).
- ²⁴ R. Ahuja, S. Auluck, J. Trygg, J. M. Wills, O. Eriksson, e B. Johansson, *Phys. Rev. B*, 51, 4813 (1995).
- ²⁵ R. H. Fowler e L. Nordheim, *Proc. Roy. London A*, 199, 173 (1928).
- ²⁶ B. S. Satyanarayana, A. Hart, W. I. Milne, e J. Robertson, *Appl. Phys. Lett.* 71, 1430 (1997).
- ²⁷ J. Robertson, *Thin Solid Films* 296, 61 (1997).
- ²⁸ A. illie, C. Ferrari, T. Yagi, e J. Robertson, *Appl. Phys. Lett.* 76, 2627 (2000).
- ²⁹ J. D. Carey, R. D. Forrest, R. U. A. Khan, and S. R. P. Silva, *Appl. Phys. Lett.* 77, 2006 (2000).
- ³⁰ J. D. Carey, R. D. Forrest, e S. R. P. Silva, *Appl. Phys. Lett.* 78, 2339 (2001).
- ³¹ C. H. Poa, R. G. Lacerda, D. C. Cox, S. R. P. Silva e F. C. Marques, *Appl. Phys. Lett.* (aceito para publicação – 29 de Julho de 2002).
- ³² R. G. Lacerda, C. H. Poa, S. R. P. Silva, e F. C. Marques, *Appl. Phys. Lett.* (a ser publicado).

5.1 – Introdução

Nos capítulos anteriores, estudamos as mudanças estruturais causadas pelo bombardeio dos filmes de a-C utilizando diferentes gases nobres. Conseguimos por esse método variar o stress interno da matriz de carbono por quase uma ordem de grandeza (1-12 GPa) sem alterar a natureza gráfica dos filmes. No entanto, sempre observamos, por XPS, após a preparação dos filmes, gases nobres (GN) aprisionados dentro da matriz de carbono. Ao analisarmos os níveis de caroço desses GN implantados, começamos a perceber, de forma interessante, mudanças nas energias desses níveis dependendo do stress dos filmes. Isso nos indicou que, de alguma maneira, os GN estavam interagindo com a matriz de carbono e que essa interação dependia da pressão interna (ou stress) do filme. Esse fenômeno é bastante original e ainda não havia sido observado anteriormente. Dessa forma, a partir desses resultados iniciais, começamos um estudo bem detalhado das mudanças físicas e eletrônicas causadas pelas mudanças na pressão da matriz de carbono, utilizando as técnicas de fotoemissão (XPS) e absorção de raios-x (XANES/EXAFS).

5.1.1 - Os Gases nobres (GN)

O estudo dos gases nobres (GN) já vem de longa data, sendo elementos dos mais peculiares da tabela periódica.^{1,2} Uma de suas intrigantes características é possuir a última camada eletrônica completa, tornando-os, a princípio, quimicamente inertes. Esses gases tornaram-se ainda mais interessantes após a descoberta de que não eram tão inertes quanto se pensava anteriormente.^{1,3,4,5} Atualmente, gases nobres na forma sólida, de *clusters* ou de moléculas (ArF_2 , KrF_2 , XeF_2) têm sido foco de intensa investigação. O grande interesse nestes sistemas resulta de suas propriedades físicas serem bastante sensíveis ao tamanho^{6,7,8}, temperatura,⁹ e pressão^{10,11,12}. Devido a previsões teóricas de uma possível transformação de fase (FCC para HCP) e transição isolante-metal dependente da pressão, existe, atualmente, um grande interesse no estudo da influência da pressão sobre os gases nobres. Esses estudos envolvem tanto a aplicação de pressões hidrostáticas quanto à

implantação de gases nobres em uma matriz sólida. A implantação de GN em sólidos possui interesses tanto fundamentais quanto tecnológicos.¹³ Por exemplo, gases nobres sempre são comumente utilizados na preparação de filmes finos, em limpeza de superfícies ou em *depth profiling*. Isso implica que mesmo sem intenção, sempre há uma certa quantidade (apesar de pequena) de gases nobres implantados nos materiais. Além disso, há também grande evidência da existência de gases nobres presos em sistemas de carbono “extraterrestres” (como meteoritos).¹⁴ Uma maior compreensão dessas interações pode fornecer novas pistas sobre a origem do universo. É também conhecido que, quando implantados em uma matriz sólida, os gases nobres também podem se precipitar na forma de aglomerados (*clusters*).^{2,4,11} A Fig. 5.1 mostra um recente exemplo de um *cluster* cristalino de Xe implantado em uma matriz de Al.¹⁵ Entretanto, a cinética de formação desses *clusters* e a sua relação com a matriz ainda é um assunto em aberto na literatura.



Figura 5.1 – Imagem (por TEM) retirada da ref. 15, mostrando *clusters* cristalinos de Xe implantados em uma matriz de Al. Alguns planos cristalográficos também estão indicados na figura.¹⁵

5.1.2 - Carbono como fonte de pressão

Já sabemos que podemos preparar filmes de carbono basicamente grafíticos mas com diferentes pressões internas. Até então, estávamos olhando esse problema do ponto de vista estrutural dos filmes, entretanto, o fato da matriz permanecer grafítica independente de sua pressão interna, nos permite, a princípio, utilizar essa matriz como uma fonte de

pressão. Geralmente, a influência da pressão nas propriedades de materiais é realizada utilizando sistemas como células de diamante (*Diamond-anvil cells*); no entanto, essa é uma técnica complicada e não pode ser aplicada em todo tipo de sistema.¹⁶

No nosso caso, estamos propondo a utilização, de forma “controlada”, de uma matriz como fonte de pressão. Conseqüentemente, podemos estudar como os gases nobres implantados estão “sentindo” a matriz de carbono com diferentes pressões. Isso nos permite investigar, pela primeira vez, a evolução estrutural e eletrônica dos gases nobres em função da pressão de uma matriz. Além disso, podemos também contribuir para o entendimento da formação de *clusters* de GN dentro de uma matriz. Algumas propostas têm sido reportadas na literatura relacionando a formação dos *clusters* com a pressão exercida pela matriz aos gases nobres. A matriz de carbono é única, não apenas no sentido de permitir o controle de seu stress interno, mas também em possuir altos valores de pressão (~ 10-12 GPa). Isso permite estudos em valores de pressão consideravelmente maiores do que aqueles anteriormente já estudados (< 1 GPa). Uma outra vantagem do nosso estudo encontra-se no aprisionamento dos gases nobres durante a deposição, sem a necessidade de uma implantação *a posteriori*, que pode modificar as propriedades mecânicas da matriz hospedeira. A seguir, apresentaremos um estudo detalhado das interações dos gases nobres em função da pressão interna da matriz de carbono.^{17,18,19}

5.2 – Resultados

A Fig. 5.2 mostra os espectros de absorção de raios-x da borda K do Ar (3.2 keV) implantado na matriz de carbono em função do stress interno. De forma semelhante, as Figs. 5.3 e 5.4 mostram os espectros de absorção da borda K do Kr (14.3 keV) e da borda L_{III} do Xe (4.75 keV). Essas medidas foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) na linha SXS por corrente total (para Ar e Kr) e na linha de XAS por fluorescência (no caso do Xe).^{20,21} Realizamos também medidas para o Ne mas, por questões experimentais não foi possível a sua detecção. A análise dessas figuras mostra uma clara evolução do espectro de absorção com o aumento da pressão da matriz. Essa evolução já demonstra uma modificação do ambiente local em torno dos gases nobres. Alguns aspectos interessantes podem ser notados. Por exemplo, na região de XANES (< 50 eV da borda), há um crescimento da linha branca com o aumento do stress interno da matriz. É também importante se notar que a evolução das curvas de absorção com o aumento da pressão é semelhante para todos os gases estudados. Para maiores detalhes sobre a linha branca ver Cap. 2. Como ainda discutiremos, esse aumento de intensidade é a primeira indicação de que a pressão da matriz estaria possivelmente induzindo um processo de aglomeração dos gases nobres.

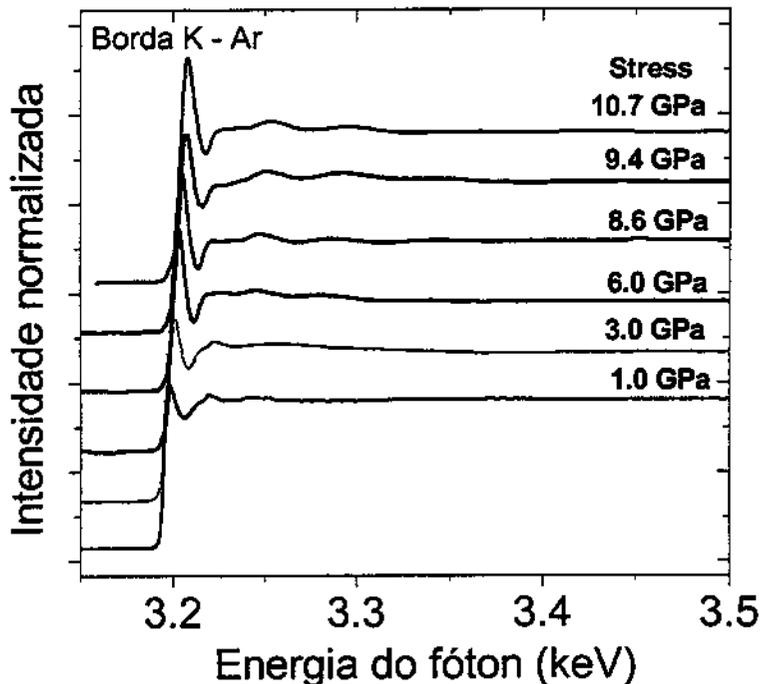


Figura 5.2 – Espectros de absorção de raios-x da borda K do Ar em função do stress interno da matriz de a-C.

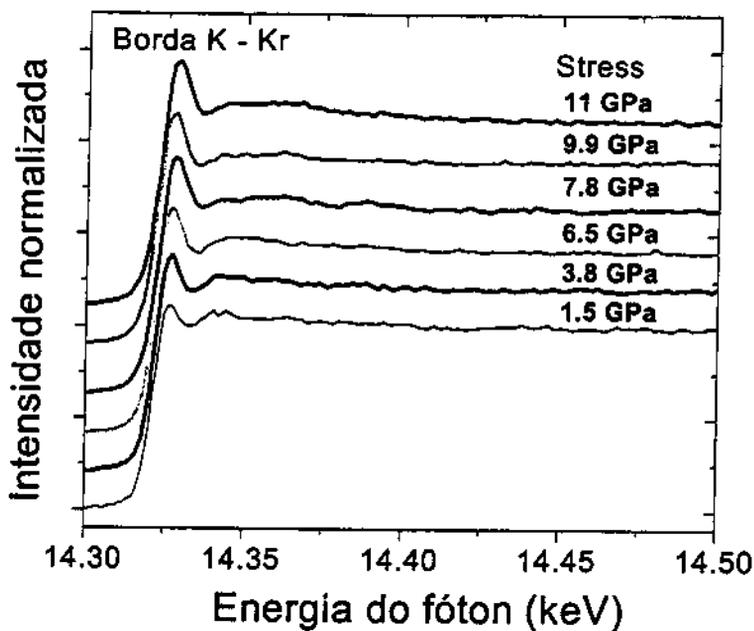


Figura 5.3 - Espectros de absorção de raios-x da borda K do Kr em função do stress interno da matriz de a-C.

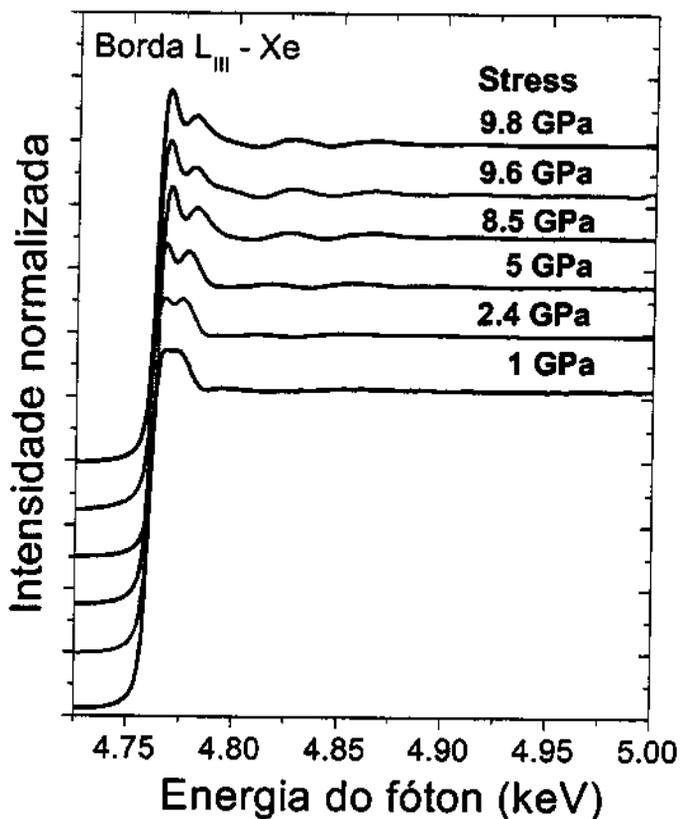


Figura 5.4 - Espectros de absorção de raios-x da borda L_{III} do Xe implantado em função do stress interno da matriz de a-C.

O aumento da pressão interna da matriz causa, além do aumento da linha branca, o aparecimento mais evidente das oscilações de EXAFS. As Figs. 5.5(a) e 5.5(b) mostram os sinais das oscilações EXAFS para o Ar e o Xe. Como podemos perceber, há um aumento das oscilações EXAFS com o aumento da pressão, indicando a mudança na vizinhança química do gás nobre, como já sugerido pelo comportamento da linha branca. Infelizmente, para o Kr, as oscilações não se mostraram evidentes e, portanto, não poderemos extrair mais informações. Ao realizarmos a transformada de Fourier do sinal EXAFS (p-RDF), verificamos que a distância do gás nobre ao seu primeiro vizinho *aumenta com o incremento da pressão da matriz de carbono (Fig. 5.6). Este é um resultado inesperado, pois, a princípio, intuitivamente estaríamos esperando um diminuição da distância inter-atômica com o aumento da pressão. A distância inter-atômica foi corrigida pela fase e amplitude utilizando o programa FEFF para espalhamentos simples entre dois átomos de gás nobre. Para o Ar, a separação entre primeiros vizinhos aumenta com a pressão interna da matriz de 2.4 Å para 2.9 Å; já no Xe, temos um aumento de 2.9 Å para 3.2 Å. Como será visto na discussão, esse resultado está de acordo com o aumento da linha branca e a possível aglomeração já mencionada.*

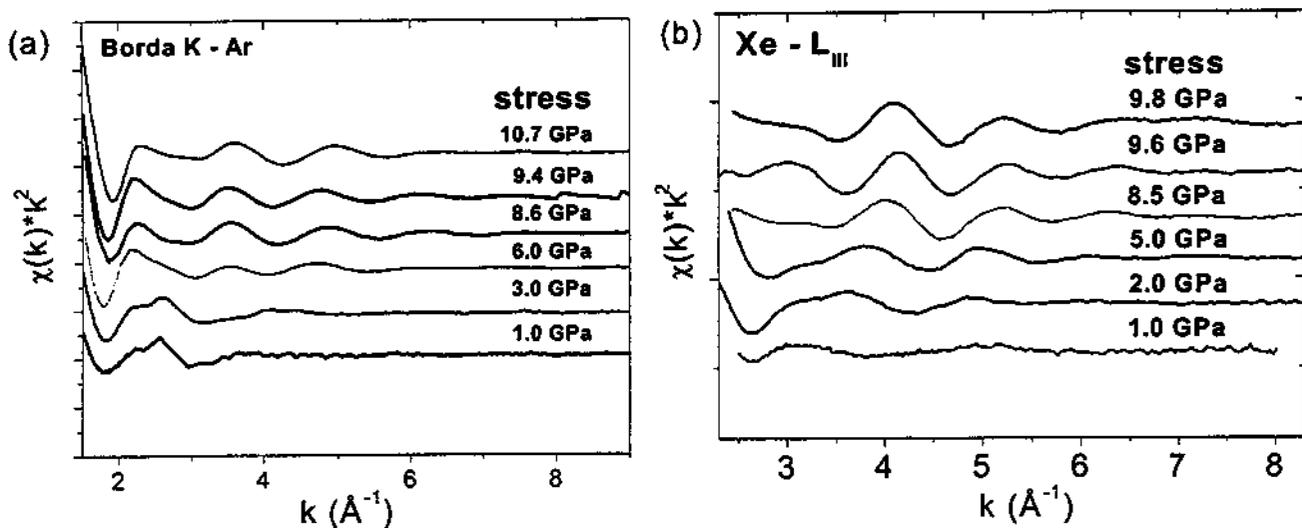


Figura 5.5 – Sinal EXAFS para a) Ar e b) Xe em função da pressão interna da matriz de a-C.

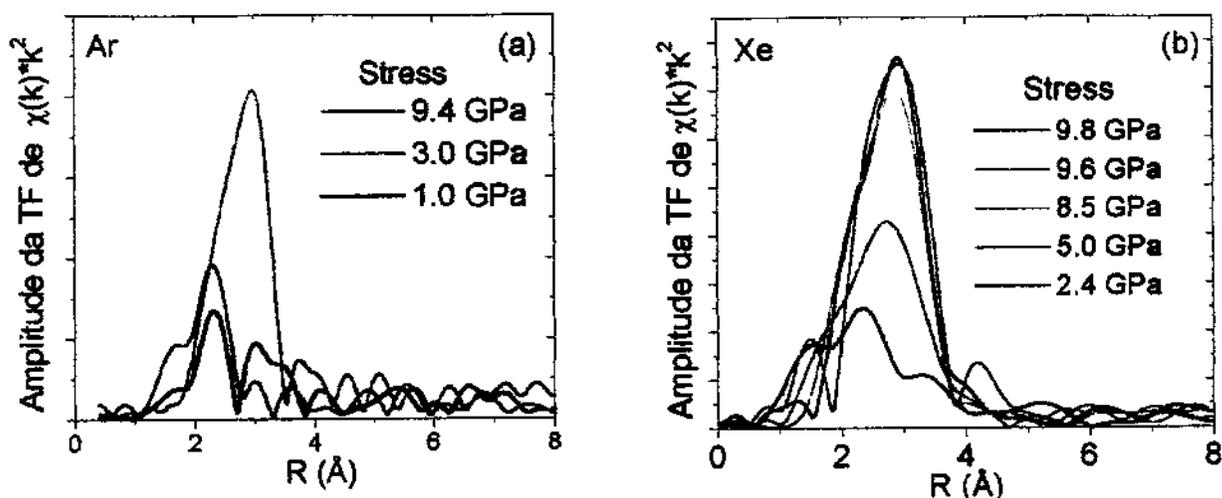


Figura 5.6 – Pseudo-distribuição radial do a) Ar e b) Xe em função da pressão interna da matriz.

A pressão da matriz, além das mudanças físicas observadas por XANES/EXAFS, gera uma compressão das funções de onda de valência dos átomos de GN. Essa compressão pode promover mudanças significativas nos níveis eletrônicos dos GN implantados. A Fig. 5.7(a) e 5.7(b) mostra os deslocamentos sofridos pelos níveis de caroço do Ar 2p e do Xe 3d com o aumento do stress dos filmes. No interior da Fig. 5.7(b), também podemos observar os deslocamentos de energia (em energia cinética) dos elétrons Auger (MNN). Há um deslocamento significativo para menores energias de ligação com o aumento da pressão (~ 0.9 eV) para os níveis de caroço, e um deslocamento ainda maior para os elétrons Auger do Xe (~ 1.7 eV). A Fig. 5.8 apresenta, em maiores detalhes, os deslocamentos químicos observados em todos os gases estudados. De forma interessante, encontramos uma relação aproximadamente linear entre a posição dos níveis de energia e o stress da matriz.

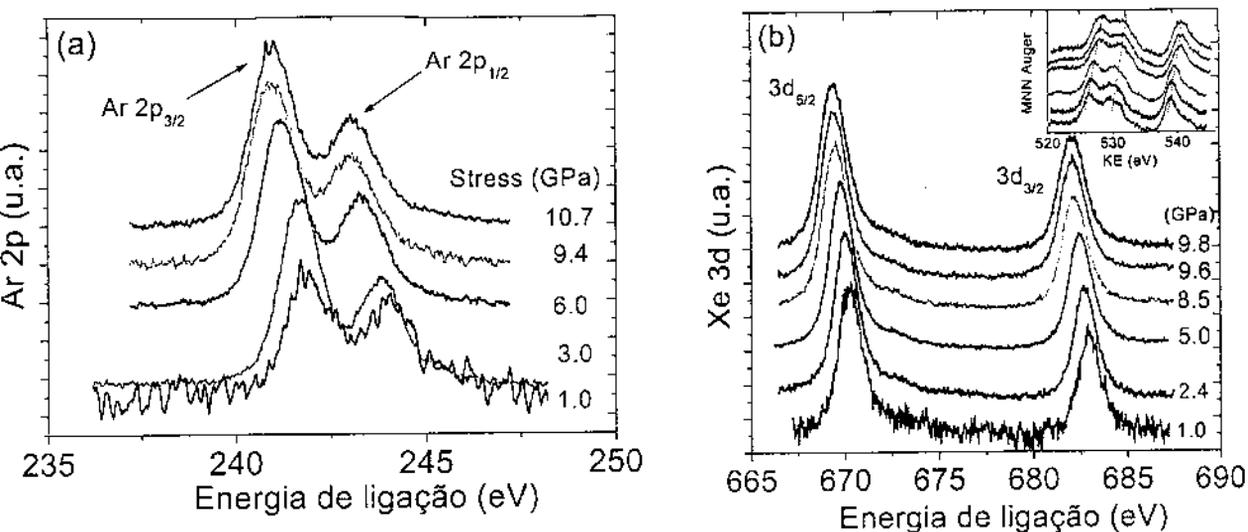


Figura 5.7 – Espectros dos níveis de caroço do (a) Ar e (b) Xe medidos por XPS em função do stress interno da matriz de a-C. A parte (b) também inclui os níveis MNN dos elétrons Auger do Xe em energia cinética. Nota-se os deslocamentos para menores valores de energias de ligação (ou maiores em energia cinética) dos níveis eletrônicos de ambos os gases.

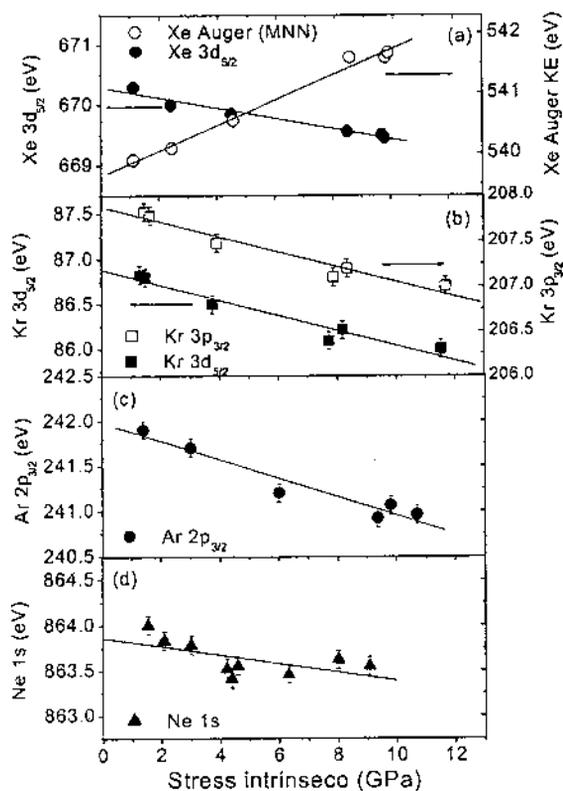


Figura 5.8 – Variação dos níveis de energia de caroço dos GN implantados em função do stress intrínseco dos filmes. Não foram observadas variações nos acoplamentos spin-orbita.

5.3 – Discussões

Os resultados apresentados acima (EXAFS/XANES) indicam um processo de formação de *clusters* de GN com o aumento da pressão da matriz de carbono. O aparecimento da linha branca nos espectros dos gases implantados em matrizes de maior pressão é uma forte evidência do aparecimento de *clusters*. A linha branca não é geralmente observada nos espectros de absorção dos GN na sua fase gasosa.^{22,23,24} Por outro lado, há uma presença bem forte da linha branca em *clusters* livres de Ar, Ne, e Kr, em pequenos compostos (KrF₂) e em Ne, Ar, e Kr na fase sólida.^{6,7,8,24,25} Essas diferenças podem ser observadas para o Kr na Fig. 5.9(a), onde podemos comparar os espectros do Kr na fase gasosa (sem linha branca), na forma sólida, e molecular.²² A Fig. 5.9(b) também nos mostra a presença da linha branca para o Ar na sua forma de *clusters* livres e também na fase sólida.²³ Além disso, a linha branca também já foi observada em *clusters* de Ar e Kr implantados em matrizes como Be, c-Si e metais.^{26,27,28}

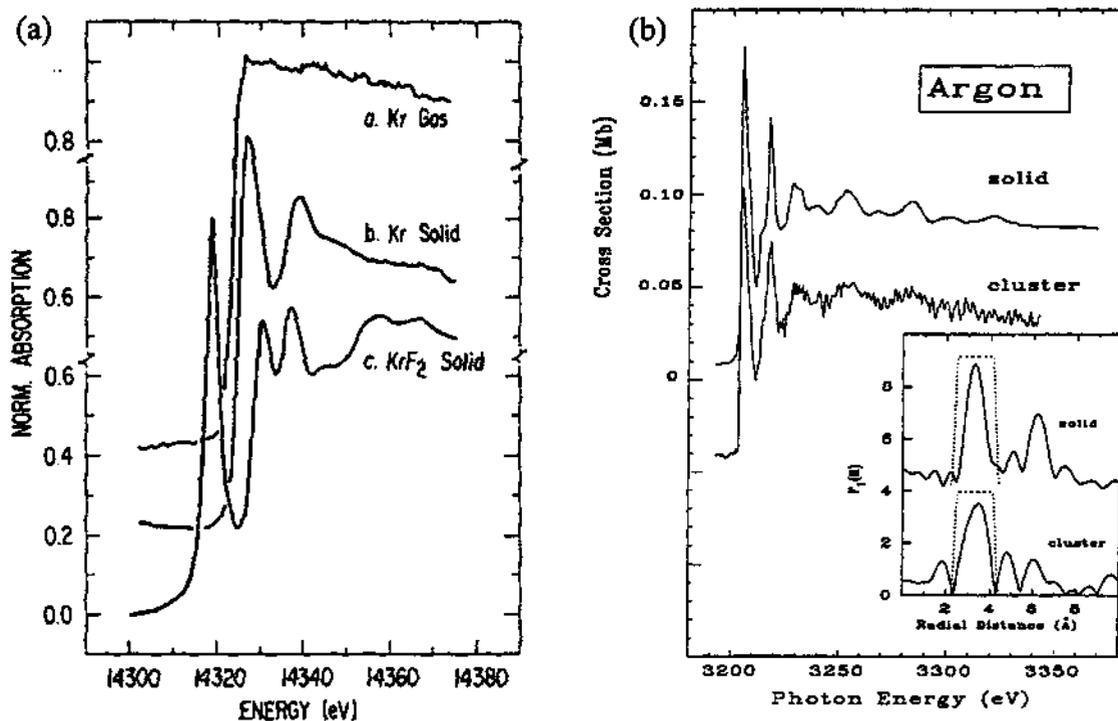


Figura 5.9 – (a) Absorção de raios-x para o Kr na sua fase gasosa, sólida e molecular; (b) Absorção de raios-x para o Ar na sua fase sólida e na forma de *clusters* livres. Nota-se a presença da linha branca e das oscilações EXAFS na fase sólida e em *clusters* dos gases.^{22,23}

Podemos entender fisicamente esse fenômeno da seguinte maneira. No caso do átomo de GN isolado, acontece uma transição eletrônica entre estados de caroço e estados desocupados de Rydberg, acima do nível de Fermi. Por exemplo, no caso do Ar, o primeiro nível desocupado acima do nível de Fermi é o 4p. Quando os átomos de GN começam a se aproximar, suas funções de onda mais externas (de valência) começam a se superpor, formando uma pequena banda (Fig. 5.10). É exatamente a formação dessa pequena banda, fruto da interação entre átomos de gases nobres, que gera a linha branca observada nos sólidos ou em *clusters*. A Fig. 5.10 mostra um esquema da aproximação entre dois gases nobres. Em outras palavras, a linha branca reflete uma transição entre estados desocupados de Rydberg (no caso do átomo isolado) para estados desocupados no contínuo de um sólido (formação de uma banda). O seja, ela reflete quão forte é a interação das funções de onda entre gases nobres. Podemos, então, concluir que a evolução da linha branca observada por nós (Figs. 5.2, 5.3 e 5.4) indica que a matriz está provocando algum processo de aglomeração nos GN implantados.

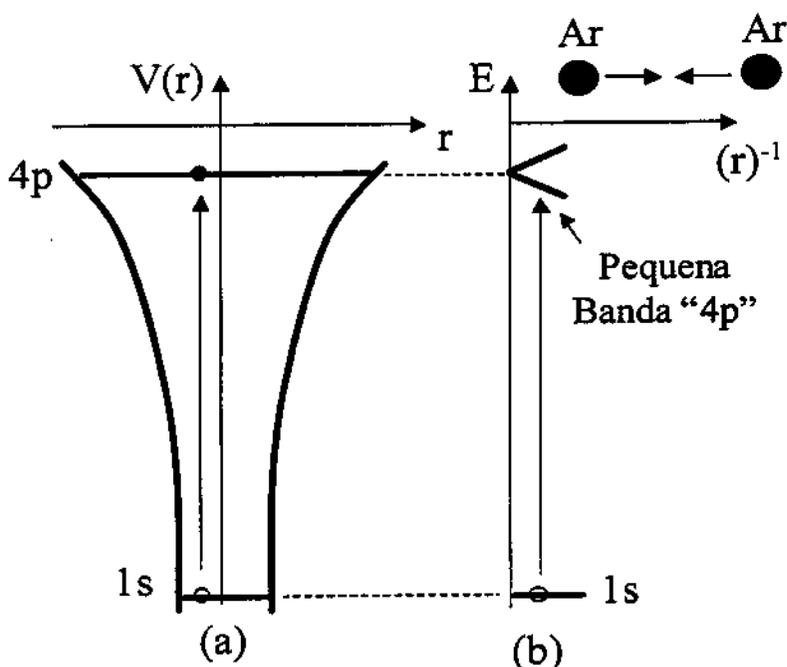


Figura 5.10 – (a) Potencial de um átomo isolado; (b) Níveis de energia em função da distância entre dois átomos de GN. Há a formação de uma pequena banda à medida que os átomos de GN começam a interagir entre si.

A análise das oscilações EXAFS também nos leva à mesma interpretação dos resultados obtidos por XANES, e fornece outros resultados bem interessantes. O espectro de absorção dos gases mostra que o incremento da pressão interna da matriz de a-C provoca um aumento da intensidade da linha branca, como também uma maior evidência das oscilações EXAFS. Além disso, a análise do sinal de EXAFS resultou em um *aumento* da distância aos primeiros vizinhos, para o Ar e Xe, e não numa *diminuição* com o incremento da pressão interna (Fig. 5.11). Esse aumento pode ser entendido por uma mudança de ambiente químico ao redor do átomo de Ar e de Xe. Conseqüentemente, nos filmes com baixo stress, os átomos de Ar(Xe) estão cercados de primeiros vizinhos de C da rede, o que gera as pequenas distâncias inter-atômicas observadas. De fato, os espectros de absorção do Ar e Kr são muito parecidos com os espectros de absorção dos gases livres. À medida que a pressão aumenta, os átomos de Ar(Xe) passam a “enxergar” outros átomos de Ar e Xe ao seu redor. Por conseguinte, a distância inter-atômica aumenta, refletindo esse novo ambiente. A maior seção de choque do Ar e Xe e a pequena seção de choque do C fazem com que os vizinhos de Ar(Xe) dominem o sinal de EXAFS, gerando o aumento da distância inter-atômica. Além disso, a distância inter-atômica do Ar (2.9 Å) implantado nos filmes com maior pressão interna é comparável, mas ainda menor, do que à distância Ar-Ar de um sólido de Ar comprimido (ver Fig. 5.11). Podemos atribuir essa diferença à presença de alguma contribuição de átomos de “C” ao sinal EXAFS, sugerindo que os *clusters* de gases nobres sejam pequenos. De fato, não observamos nas funções de distribuição radial (Fig. 5.6) a presença da segunda ou terceira esfera de coordenação para o Ar e o Xe. Como pode ser visto na Fig. 5.9(b), esses picos estão sempre presentes nos GN na fase sólida e em grandes *clusters*. Não podemos realizar a mesma comparação para o Xe, pois não há literatura resultados similares. No entanto, acreditamos que estamos obtendo um comportamento semelhante para o Xe.

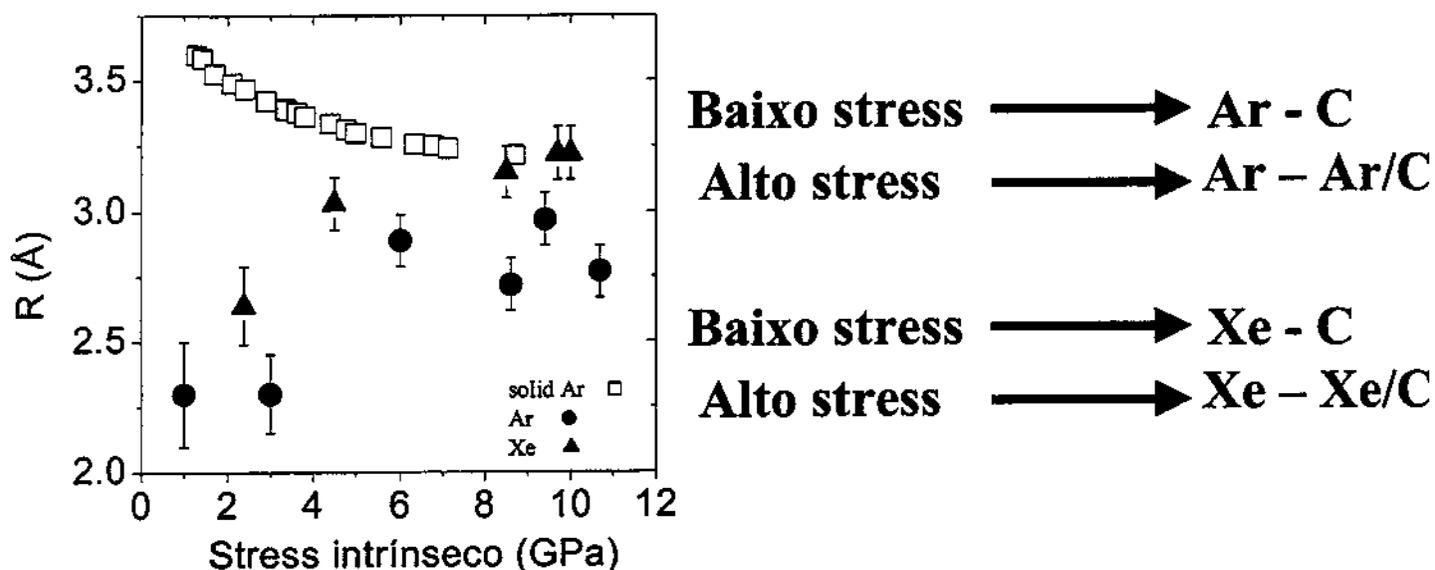


Figura 5.11 – Variação da distância inter-atômica dos átomos de Ar e Xe implantados em função do stress interno da matriz de a-C. Também encontra-se incluída a diminuição da distância inter-atômica de um sólido de Ar em função da pressão externa aplicada.⁵

É também interessante notar que uma transição líquido-sólido à temperatura ambiente é esperada em torno de 1.3 GPa para o Ar, de 1.15 para o Kr e, aproximadamente à pressão atmosférica para o Xe.^{5,9,24} Isso indica que os *clusters* de gases nobres presentes na matriz de carbono estariam na fase sólida. No sentido de fornecer um maior suporte às nossas interpretações, realizamos um trabalho teórico em colaboração com a Profa. Maria Cristina dos Santos (Unicamp). Nesse trabalho, elaboramos cálculos de MMFF (*Merk Molecular Force Field*) utilizando um sistema composto por dois *clusters* (ou planos) de grafite com distâncias variando entre 3.6 Å e 5.0 Å. Átomos de Ar (de um a quatro) foram introduzidos nesse sistema e postos aleatoriamente entre os planos grafiticos, deixando o sistema relaxar à exceção das bordas. Como pode ser observado na Fig. 5.12, a aglomeração dos átomos de Ar mostra-se evidente quando a distância entre os planos grafiticos for variada. Também de forma curiosa, a distância Ar-Ar obtida nessa configuração é muito próxima daquela obtida experimentalmente (~2.9 Å). Isso sugere que a pressão da matriz e a disposição dos anéis de carbono controlam as posições dos GN. A análise acima nos faz sugerir que estamos observando, passo a passo, o processo de

aglomeração dos gases nobres em dependência com a pressão interna da matriz de carbono. Além disso, se tivermos em mente que a matriz de carbono é praticamente grafitica, é bem provável que os átomos de GN estejam presos entre planos grafiticos, formando aglomerados bi-dimensionais de gases nobres.

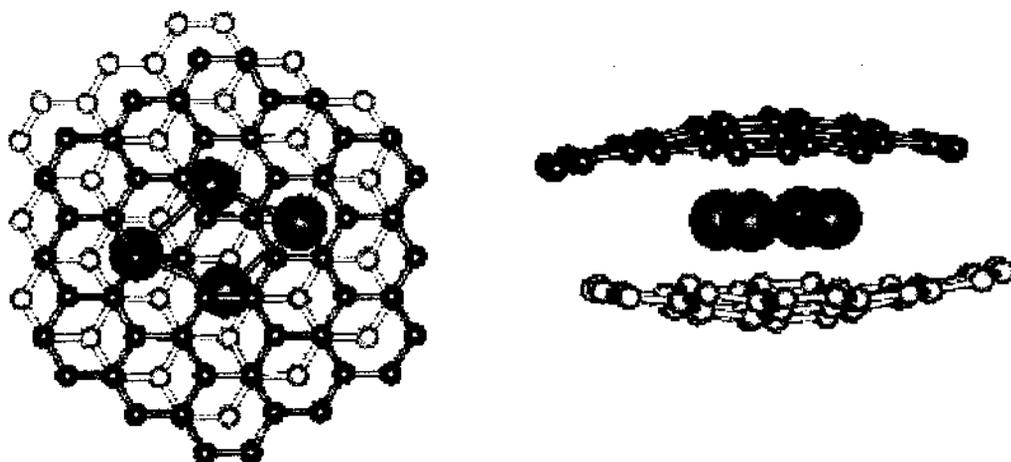


Figura 5.12 – Vista de cima e perfil do modelo molecular já otimizado mostrando um *cluster* 2D de Ar, na forma de losango, aprisionado entre dois planos grafiticos.

Apesar de já termos uma idéia das mudanças físicas ocorridas nos GN em função da pressão, ainda nos resta entender as modificações dos níveis eletrônicos. De forma similar ao processo de aglomeração, a relação entre o stress dos filmes e o deslocamento dos níveis eletrônicos não havia ainda sido observada anteriormente. Até então, alguns estudos de fotoemissão haviam sido realizados em GN implantados em matrizes como c-Ge, Al, Cu e Au.^{29,30,31,32} Esses trabalhos tiveram como assunto principal apenas às diferenças nas posições dos níveis de energia de caroço entre um GN implantado e o GN livre. Por outro lado, nós observamos um deslocamento químico que depende da pressão da matriz (Fig. 5.8). Desta forma, para entendermos melhor como um átomo “não-ligado” pode ter um deslocamento químico, temos que

entender os fenômenos físicos que envolvem a fotoemissão do elétron. Podemos compreender as mudanças observadas por meio de duas contribuições:

- 1) Estado inicial – mudança do potencial sentido pelo elétron de caroço do GN implantado devida à **compressão** das funções de onda dos elétrons de valência do GN causada pela matriz. Como os gases nobres não são perfeitamente rígidos, espera-se que haja essa compressão. Essa compressão aumenta a repulsão Coulombiana dos elétrons de valência, alterando o estado inicial e conseqüentemente, diminuindo a energia de ligação dos elétrons de caroço.
- 2) Estado final ou efeitos de relaxação (*screening*) – mudança no estado final devido ao aparecimento do buraco (após a remoção do fotoelétron) e da relaxação dos elétrons de valência da matriz. De outra forma: a ejeção do fotoelétron deixa uma carga positiva fazendo com que os elétrons de valência da matriz relaxem tentando anulá-la. Pela conservação de energia, a relaxação desses elétrons fornece uma energia cinética extra ao fotoelétron, diminuindo também a sua energia de ligação.

Alguns trabalhos teóricos e experimentais já realizados em GN implantados em metais sugeriram que a principal contribuição ao deslocamento dos níveis de energia, entre os GN livres e implantados, encontra-se no processo de relaxação (ou estado final). Ou seja, as mudanças no estado inicial devido à compressão das funções de onda de valência dos GN teriam um papel minoritário no deslocamento dos níveis.^{30,31} No entanto, é importante ressaltar que esses trabalhos foram realizados em condições onde a pressão da matrizes é fixa. Em nosso caso, estamos podendo observar esse fenômeno variando a pressão da matriz em uma ordem de magnitude. Demonstraremos a seguir que, em certas condições, a contribuição do estado inicial não pode ser completamente descartada.

Com o objetivo de entendermos melhor qual a real influência dos estados inicial e final sobre o deslocamento dos níveis de caroço dos GN, utilizamos as idéias de Wagner e do parâmetro Auger. Wagner propôs um artifício bastante interessante e simples para se determinar experimentalmente o valor da energia de relaxação do processo de fotoemissão.³³ Ele introduziu o conceito do parâmetro Auger. Esse parâmetro é definido

como a diferença entre as posições do pico do elétron Auger e do pico de fotoemissão do mesmo elemento:^{33,34}

$$\alpha = K + E_b \quad (1)$$

onde K é a energia cinética do pico do elétron Auger e E_b é a energia de ligação do nível de caroço. Assim, havendo um deslocamento químico nos níveis de caroço, $\Delta\alpha$ será diferente de zero, e combinando as Equações 6,7 e 8 (Seção 1.2) encontramos a diferença do parâmetro Auger como:

$$\Delta\alpha = 2 \Delta R \quad (2)$$

sendo $\Delta\alpha$ uma medida direta da energia de relaxação. Uma das considerações fundamentais desse modelo é que deslocamento de todos os níveis de caroço do átomo seja o mesmo. Como pode ser observado na Fig. 5.8, isso foi verificado em nosso caso para os níveis Kr 3d e 3p, e para os níveis Xe 3d e 4d. Uma das vantagens do parâmetro Auger é o cancelamento de possíveis efeitos de carregamento, sendo necessário um deslocamento real para que $\Delta\alpha$ seja diferente de zero. Um outro fator importante é que possíveis mudanças na função trabalho, e efeitos de superfície, são canceladas e não precisam ser levadas em consideração. Para maiores detalhes ver o artigo de revisão da Ref. 34.

Como já descrito na seção de resultados, obtivemos para o caso do Xe, além dos picos dos elétrons de caroço, também o pico do elétron Auger (MNN). Nesse caso, o elétron Auger sai de um nível $3d_{5/2}$ e os outros dois de um nível 4d.

$$K(3d_{3/2}4d4d) = E_b(3d_{5/2}) - E_b(4d) - E_b(4d) \quad (3)$$

Assim, ao combinarmos as medidas das posições dos níveis de caroço e do nível Auger (Eq. 2), podemos experimentalmente determinar a energia de relaxação ΔR (ou estado final). Tomando como referência a posição em energia dos gases nobres implantados com menor stress, determinamos experimentalmente, pela primeira vez, o valor da energia de relaxação em função da pressão da matriz (Fig. 5.13). Conseqüentemente, podemos também estimar a componente de estado inicial (energia de *Koopman's*) ao subtrairmos ΔR da energia de ligação total medida (Fig. 5.13). Infelizmente, só conseguimos realizar a medida do elétron Auger para o Xe. Todavia, pelo fato de todos os gases possuírem um comportamento similar, esperamos, de forma qualitativa um comportamento semelhante para o Xe.

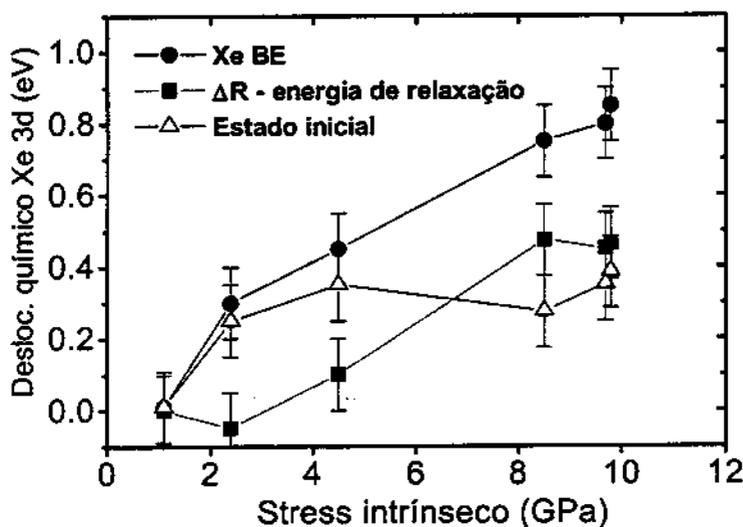
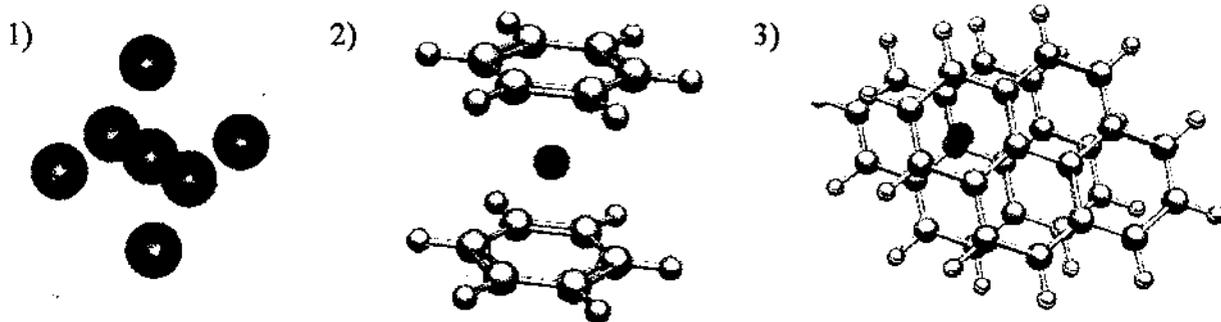


Figura 5.13 – Deslocamento químico total para o nível Xe 3d, energia de relaxação (determinada pelo parâmetro Auger), e energia do estado inicial encontrada em função do stress interno da matriz de a-C.

A análise da Fig. 5.13 nos mostra que, nos filmes de menor stress, o deslocamento químico é dominado por mudanças no estado inicial, devido ao aumento da compressão das funções de onda mais externas dos GN. Portanto, nessa faixa de pressão, a energia de relaxação não é significativa. Por outro lado, à medida que a pressão interna da matriz aumenta, a contribuição do estado inicial permanece constante e o deslocamento químico observado ocorre devido ao aumento da energia de relaxação (Fig. 5.13). No sentido de

investigarmos mais detalhadamente a relação entre a pressão e os níveis eletrônicos dos GN, realizamos cálculos de estrutura eletrônica em colaboração com a Profª. Maria Cristina (Unicamp). O átomo de Ar foi o escolhido para os cálculos, e as interações Ar-Ar e Ar-C foram investigadas utilizando os seguintes sistemas:



- 1) um aglomerado de Ar composto por 7 átomos com simetria octaédrica. Nesse sistema, a pressão é variada pela diminuição da distância entre os átomos de Ar.
- 2) um átomo de Ar colocado na parte central entre duas moléculas de benzeno.
- 3) um átomo de Ar colocado na parte central entre duas moléculas de pireno (com distâncias de 4.0 e 3.6 Å). Nessa configuração o átomo de Ar encontra-se equidistante de todos os seus vizinhos de carbono.

Em todos esses sistemas, a energia de ligação do nível 2p do Ar foi calculada de duas formas: 1) encontrando as energias dos elétrons correspondentes a contribuição do estado inicial à energia de ligação (*Koopman's theorem*); e 2) calculando a diferença entre energias totais (método Δ SCF) entre o sistema neutro e o sistema com o nível de caroço do átomo de Ar ionizado. Conseqüentemente, essa energia (Δ SCF) é o equivalente teórico da energia de ligação obtida experimentalmente. O efeito da pressão é simulado pela manipulação das distâncias entre Ar-Ar e Ar-C sem permitir a relaxação geométrica do

sistema. A Fig. 5.14 mostra os resultados teóricos obtidos para energia total (Δ SCF), a componente de estado inicial (*Koopman's*) e a contribuição da relaxação nos deslocamentos químicos do nível Ar 2p do *cluster* teórico de Ar₇. A conversão entre distância inter-atômica e pressão foi realizada utilizando os dados de raios-x para o Ar sólido (Fig. 5.11). Além disso, introduzimos na figura os resultados dos deslocamentos químicos experimentais do nível Ar 2p dos nossos filmes. Esses cálculos nos fornecem, pelo menos, dois resultados importantes: 1) o nível de caroço do Ar, no *cluster* de Ar₇, é dependente da pressão; 2) o estado inicial e a relaxação contribuem de forma significativa para o deslocamento químico observado no nível de caroço.

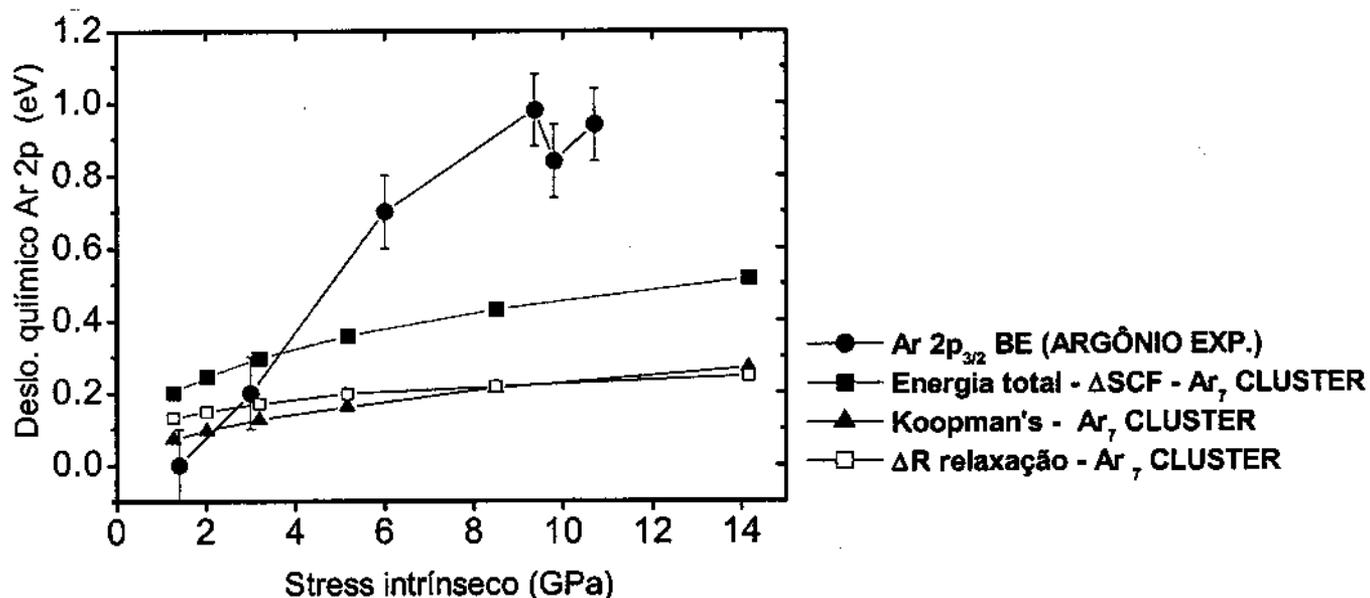


Figura 5.14 - Deslocamento químico da energia de ligação experimental do Ar 2p_{3/2}, e energia total (Δ SCF), energia do estado inicial (*Koopman's*) e energia de relaxação para o *cluster* de Ar₇.

Um primeiro ponto a ser observado nesses resultados é o menor valor de deslocamento químico obtido para o *cluster* de Ar₇ em relação ao Ar implantado na matriz de carbono. A razão para essa diferença pode estar relacionada com o fato do *cluster* de Ar₇ ser um sistema menos polarizável, não possuindo ao seu redor os átomos de carbono da matriz e seus elétrons de valência. Esse efeito pode ser observado no caso do Ar aprisionado entre as duas moléculas de benzeno e duas moléculas de pireno (tabela I). Podemos notar que a energia total é extremamente sensível tanto à pressão (via distância inter-atômica) quanto ao ambiente ao redor do Ar. Por conseguinte, a presença dos elétrons de valência da matriz de carbono pode ser o responsável pelo maior deslocamento químico observado experimentalmente. Uma outra possibilidade seria um possível aumento do tamanho dos *clusters* de GN com o incremento da pressão da matriz. Na verdade, já foi observado experimentalmente que os níveis de caroço dos GN dependem do tamanho dos *clusters*.³⁵ No entanto, a análise de EXAFS nos indica que os nossos aglomerados são pequenos e, desta forma, acreditamos que a variação dos níveis de caroço dos GN devido à variação do tamanho seja pequena. É também interessante notar que as contribuições equivalentes do estado inicial e da relaxação no deslocamento químico estão em pleno acordo com os resultados experimentais obtidos para o Xe (Fig. 5.12). No entanto, a contribuição de cada um desses termos (inicial e relaxação) também depende do ambiente local em que o átomo de Ar se encontra. Por exemplo, se tomarmos as distâncias de 2.20 Å e 2.36 Å, no caso da molécula de benzeno, temos uma energia total de 0.9 eV, com a contribuição do estado inicial de 0.7 eV (Tabela I). Por outro lado, dependendo da pressão da matriz, os átomos de Ar podem se encontrar aprisionados em certas posições onde a componente de relaxação torna-se mais importante, como no caso do Ar aprisionado em uma molécula de pireno.

R()	(C ₆ H ₆) ₂				Ar (C ₁₆ H ₁₀) ₂	
	2.20	2.28	2.36	2.44	2.05	2.25
- ϵ_{2p}	256.5	256.8	257.2	257.5	258.2	258.2
ΔSCF	245.9	246.4	246.8	247.2	246.9	247.2

Tabela I – Cálculos da energia do Ar (2p) aprisionado entre duas moléculas de benzeno (C₆H₆)₂ e pireno (C₁₆H₁₀)₂: energia de Koopman's (- ϵ_{2p}) e energia total (ΔSCF) em eV.

A análise da Fig. 5.8 mostra uma relação aproximadamente linear entre a posição dos níveis de energia dos GN e o stress da matriz. Essa relação pode ser utilizada como novo método para a determinação do stress em filmes amorfos. Em outras palavras, ao determinarmos, por XPS, a posição da energia dos níveis de GN implantados já podemos saber, pelo menos qualitativamente, o stress da matriz. Além disso, o pico Auger, pelo maior deslocamento observado, mostra-se ainda mais sensível ao stress da matriz. É claro que haverá a necessidade de obter uma curva de calibração para cada sistema. Essa forma de medida pode ser muito interessante para filmes mais finos (10-100 nm), onde os métodos tradicionais de medida de curvatura são mais limitados.^{17,19}

Referencias:

- ¹ K. Olszewski, *Philos. Trans. R. Soc. London Ser. A* 186, 253 (1895).
- ² S. E. Donnelly e C. J. Rossouw, *Science* 230, 1272 (1985).
- ³ *Cluster of Atoms and Molecules I*, (Ed. by Hellmut Haberland, Springer-Verlag, Berlin, 1994)
- ⁴ E. L. Fleischer e M. G. Norton, *Heterogeneous Chemistry Reviews* 3, 171 (1996).
- ⁵ L. W. Finger, R. M. Hazen, G. Zou, H. K. Mao, e P. M. Bell, *Appl. Phys. Lett.* 39, 892 (1981).
- ⁶ F. Federmann, O. Bjornholm, A. Beutler, e T. Moller, *Phys. Rev. Lett.* 73, 1549 (1994).
- ⁷ S. Kakar, O. Bjornholm, J. Weigelt, A. R. B. de Castro, L. Troger, R. Frahm, T. Moller, A. Knop, e E. Ruhl, *Phys. Rev. Lett.* 78, 1675 (1997).
- ⁸ A. Knop, B. Wassermann, e E. Ruhl, *Phys. Rev. Lett.* 80, 2302 (1998).
- ⁹ A. B. Belenoshko, R. Ahuja, e B. Johansson, *Phys. Rev. Lett.* 87 (16), 165505-1 (2001).
- ¹⁰ W. A. Caldwell, J. H. Nguyen, B. G. Pfrommer, F. Mauri, S. G. Loui, e R. Jeanloz, *Science* 277, 930 (1997).
- ¹¹ A. vom Felde, J. Fink, Th. Muller-Heinzerling, J. Pflugger, B. Scheerer, G. Linker, e D. Kaletta, *Phys. Rev. Lett.* 53, 922 (1984).
- ¹² H. Cynn, C. S. Yoo, B. Baer, V. Iota-Herbei, A. K. McMahan, M. Nicol, e S. Carlson, *Phys. Rev. Lett.* 86, 4552 (2001).
- ¹³ M. Sanders, R. J. Cross, H. A. Jimenez-Vazques, R. Shimshi, e A. Khong, *Science* 271, 1693 (1996).
- ¹⁴ L. Becker, R. J. Poreda, A. G. Hunt, T. E. Bunch, e M. Rampino, *Science* 291, 1530 (2001)
- ¹⁵ R. C. Birtcher, S. E. Donnelly, M. Song, K. Furuya, e K. Mitsuishi e C. W. Allen, *Phys. Rev. Lett.* 83, 1617 (1999).
- ¹⁶ R. J. Hemley e N. W. Ascroft, *Phys. Today* 51, 26 (1998).
- ¹⁷ R. G. Lacerda, P. Hammer, F. Alvarez, e F. C. Marques, *Diamond Relat. Mat.* 10, 956 (2001).
- ¹⁸ R. G. Lacerda, L. R. Tessler, M. C. dos Santos, P. Hammer, F. Alvarez, e F. C. Marques, *J. Non-crystalline solids* 299-302, 805 (2002).

-
- ¹⁹ R. G. Lacerda, M. C. dos Santos, L. R. Tessler, P. Hammer, F. Alvarez, e F. C. Marques, *Phys. Rev. B* (a ser submetido).
- ²⁰ M. Abbate, F. C. Vincentin, V. Compagnon-Caihol, M. C. Rocha, e H. Tolentino, *J. Synchrotron Radiat.* 6, 964 (1999).
- ²¹ H. Tolentino, J. C. Cezar, D. Z. Cruz, V. Compagnon-Caihol, E. Tamura, e M. C. M. Alves, *J. Synchrotron Radiat.* 5, 521 (1999).
- ²² F. W. Kutzler, D. E. Ellis, T. I. Morrison, G. K. Shenoy, P. J. Vicarro, P. A. Montano, E. H. Appelman, L. Stein, M. J. Pellin, e D. M. Gruen, *Solid Stat. Comm.* 46, 803 (1983).
- ²³ E. Ruhl, C. Heinzl, A. P. Hitchcock, H. Schmelz, C. Reynaud, H. Baumgartel, W. Drude, e R. Frahm, *J. Chem. Phys.* 98, 6820 (1993).
- ²⁴ H. C. Schmelz, M. A. Gaveau, C. Reynaud, C. Heinzl, H. Baumgartel, e E. Ruhl, *Physica B* 208&209, 519 (1995).
- ²⁵ A. Di Ciccio, A. Filipponi, J. P. Itie, e A. Polian, *Phys. Rev. B* 54, 9086 (1996).
- ²⁶ G. Faraci, A. R. Pennisi, A. Terrasi, e S. Mobilio, *Phys. Rev B* 38, 13468 (1988).
- ²⁷ G. Faraci, S. La Rosa, A. R. Pennisi, S. Mobilio, e G. Tourillon, *Phys. Rev B* 43, 9962 (1991).
- ²⁸ G. Faraci, A. R. Pennisi, e J. Hazemann, *Phys. Rev B* 56, 12553 (1997).
- ²⁹ P. H. Citrin e D. R. Hamann, *Chem. Phys. Lett.* 22, 301 (1973).
- ³⁰ P. H. Citrin e D. R. Hamann, *Phys. Rev B* 10, 4948 (1974).
- ³¹ B. J. Wacławski, J. W. Gadzuk, e J. F. Herbst, *Phys. Rev. Lett.* 21, 583 (1978).
- ³² R. E. Watson, J. F. Herbst e J. W. Wilkins, *Phys. Rev B* 14, 18 (1976).
- ³³ C. D. Wagner, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 60, 291 (1975).
- ³⁴ G. Moretti, *J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 95, 95 (1998).
- ³⁵ O. Bjorneholm, F. Federmann, F. Fossing, e T. Moller, *Phys. Rev. Lett.* 74, 3017 (1995).

Conclusões e perspectivas futuras

Nesta dissertação apresentamos o estudo estrutural e eletrônico de filmes de a-C bombardeados com gases nobres. O objetivo principal estava entender os efeitos do bombardeio na estrutura do carbono amorfo. Ao bombardearmos os filmes durante o seu crescimento, com íons de Ne, Ar, Kr e Xe, conseguimos preparar materiais com uma estrutura peculiar e bem original. O intenso bombardeio gerou filmes de carbono amorfo grafiticos duros, com alto stress e com alta densidade eletrônica. Acreditamos que o bombardeio é a principal causa do o aparecimento do stress, provocando, ao mesmo tempo, a subimplantação de átomos de carbono abaixo da superfície do filme em crescimento. O surgimento de uma alta pressão interna gera uma maior aproximação dos aglomerados grafiticos, resultando no subsequente aumento da densidade eletrônica desses materiais. O aumento da pressão interna (ou stress) melhora de forma significativa as propriedades eletrônicas, gerando um aumento da condutividade e uma diminuição do campo de emissão de elétrons. A intrínseca relação entre pressão e propriedades eletrônicas nos levou a propor novos dispositivos eletrônicos à base de carbono amorfo.

Dentre os estudos realizados nesta tese, podemos ressaltar as principais contribuições:

1. Preparação de novos filmes de a-C, altamente condutores, com alto stress e densidade eletrônica local, abrindo novas possibilidades de aplicação para o carbono amorfo, principalmente em dispositivos sensíveis à pressão.
2. A explicação sobre a origem do aparecimento do stress em filmes de carbono amorfo, contribuindo para um maior entendimento da cinética de crescimento desses materiais e do modelo de subimplantação.
3. Desenvolvimento de um material cuja condutividade depende da pressão interna de uma matriz. Essa relação ainda não havia sido claramente observada nos filmes de carbono amorfo e contribuí de forma significativa para o entendimento dos mecanismos de transporte desses filmes e de sua relação com o stress da matriz. Esses resultados também permitem a utilização dos filmes de carbono em

dispositivos como sensores de pressão e estamos requerendo um pedido de patente relativo a esses dispositivos.

4. Desenvolvimento de um material cuja emissão de elétrons depende da pressão (externa ou interna). Até então, muitas propostas haviam sido sugeridas para explicar o fenômeno de emissão de elétrons nos filmes de carbono amorfo. Pela primeira vez, demonstramos que o stress interno da matriz possui um papel muito importante no mecanismo de emissão dos elétrons, sendo também responsável pelo baixo campo de emissão. Esses resultados permitem o desenvolvimento de novos dispositivos de carbono como emissores de elétrons à base de pressão. Também estamos realizando um pedido de patente relacionado a esses dispositivos.
5. Estudo detalhado das mudanças físicas e eletrônicas de átomos de gases nobres implantados em uma matriz de carbono com diferentes pressões internas.
6. Observação das mudanças nos níveis de energia de caroço dos gases nobres implantados em função da pressão interna da matriz.
7. A determinação das contribuições de estado inicial e de estado final (relaxação) nos deslocamentos químicos observados nos níveis de energia de caroço dos gases nobres implantados em função da pressão.
8. Novo método de determinação de stress em filmes finos pela utilização da posição do nível de energia dos elétrons Auger e da energia de caroço dos gases nobres implantados.
9. Fenômeno da aglomeração de GN induzidos pela pressão da matriz de carbono.

Finalmente, acreditamos que ainda há muitos aspectos a serem explorados nesses filmes de a-C grafíticos e com alto stress. A melhora das propriedades eletrônicas com a pressão abre novas oportunidades e a possibilidade de aplicações de filmes de carbono. Um outro ponto importante, é podermos preparar a mesma matriz, mas com diferentes níveis de pressão interna. Isso permite o uso da rede de carbono amorfo como fonte de pressão, sendo possível realizar estudos até então não pensados.

A – Stress intrínseco

O stress pode ser observado em filmes finos após a sua deposição. Geralmente, os filmes são feitos a altas temperaturas e deformam-se quando se resfriam em contato com a atmosfera ambiente. O stress responsável por esta deformação pode ser descrito através de duas contribuições. Uma é causada pela diferença entre os coeficientes de dilatação térmica do filme e do substrato, conhecido como stress térmico. Como os nossos filmes são preparados quase à temperatura ambiente esta contribuição não é significativa. A outra contribuição, é gerada durante o crescimento do filme, através dos rearranjos atômicos que ocorrem durante a sua formação devido ao vínculo com o substrato, sendo conhecido como stress intrínseco. O stress pode ser pensado como um valor médio da pressão interna da matriz.

Dessa forma, o conjunto filme-substrato pode encontrar-se com stress tensivo, caso em que o filme está tensionado, devido a sua tendência de se contrair (Fig A.1(a)), ou com stress compressivo, que significa que o filme está comprimido devido a sua tendência de expandir-se paralelamente à superfície (Fig A.1(b)).

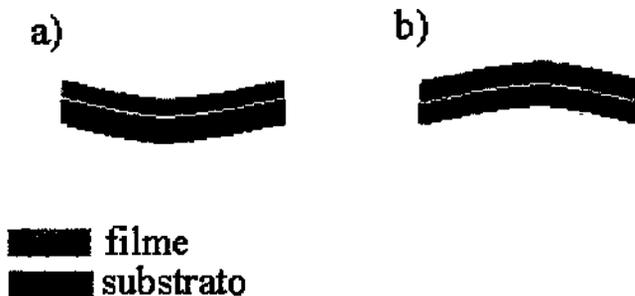


Figura A.1 – a) Stress tensivo, b) Stress compressivo.

O valor do stress pode ser calculado a partir da teoria da elasticidade utilizando o raio de curvatura do sistema filme/substrato através da seguinte equação de Stoney:^{1,2}

$$\sigma = [E / (1 - \nu)]_s (t^2 / 6 d R) \quad (1)$$

onde E, ν , t e d são respectivamente o módulo de Young, razão de Poisson e a espessura do substrato e do filme respectivamente e R o raio de curvatura.

As propriedades mecânicas que estamos interessados (em particular, o stress) são obtidas através da determinação da curvatura do conjunto filme/substrato. As medidas do raio de curvatura dos filmes estudados foram realizadas em um sistema óptico que consiste basicamente da deflexão de um laser de He-Ne (Fig. A.2) que incide perpendicularmente sobre a superfície da amostra que, devida à sua curvatura, desvia o feixe.

A Fig. A.2 mostra o esquema do sistema utilizado para a determinação da curvatura dos filmes. O feixe de laser passa por um colimador sendo dividido em dois através de um *beam splitter*, atingindo em duas posições da amostra. Esta desvia os feixes que atingem dois detetores de posição. Todos os espelhos utilizados são planos (planicidade $\lambda/8$) e a amostra é colocada em um forno cuja temperatura é controlada.

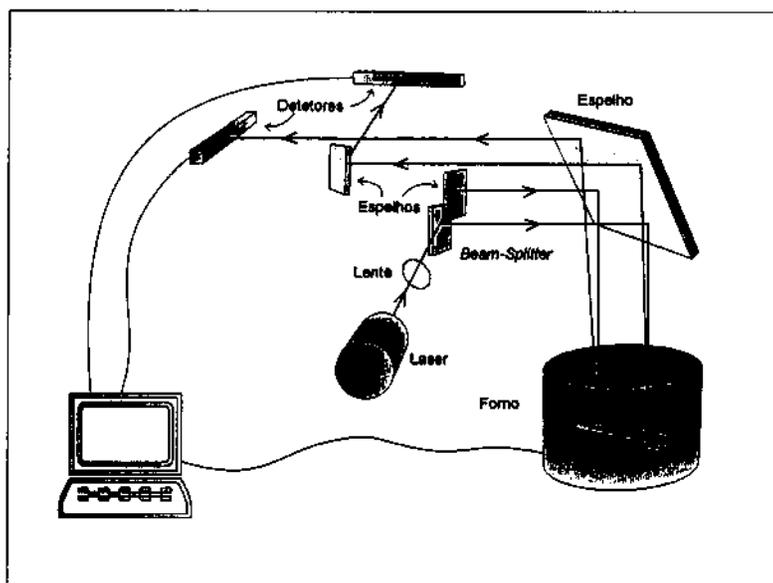


Figura A.2 – Esquema da montagem experimental para a obtenção da curvatura em função da temperatura de filmes finos.

Este sistema foi desenvolvido durante a minha tese de mestrado, em colaboração com o estudante (Mauricio Morais de Lima Jr.).³ Uma das principais vantagens deste sistema é a medida contínua da curvatura em função da temperatura. Um outro ponto importante, é o fato desse método não possuir movimentação mecânica. Isto elimina vibrações decorrentes de deslocamentos mecânicos, havendo uma melhora na precisão e no tempo da medida. Nosso sistema é capaz de medir curvaturas da ordem de 0.01 m. A utilização de dois detetores de posição (Fig. A.2) requer a utilização de uma curvatura padrão para determinarmos o valor absoluto da curvatura dos filmes. Nesse caso, estamos utilizando um substrato de silício cristalino como referência, cuja curvatura foi determinada através de um perfilômetro. Por meio da obtenção da posição do feixe nos dois detetores desviados pela referência, podemos determinar a curvatura de uma amostra pela expressão:

$$1/R = 1/R_0 + \{\Delta X_1 + \Delta X_2\}/2ld \quad (2)$$

onde $1/R_0$ é a curvatura do substrato de referência, “l” é o caminho percorrido pelo feixe de laser (55 cm), “d” é a distância entre os feixes (1 cm), e ΔX é a diferença entre a posição do laser proveniente da referência e da posição medida pelo feixe desviado pela amostra.

Referências:

- ¹Mary F. Doerner, Willian, e D. Nix, CRC Critical Review in Solid State and Materials Sciences 14, (3), 228 (1988).
- ²T. S. Campell, Mechanical Properties of Thin films, (Handbook of Thin Film. Techno. Cap. 12, McGraw-Hill, NY, 1970).
- ³M. M. de Lima Jr., R. G. Lacerda, J. Vilcarrromero, e F. C. Marques, J. Appl. Phys. 86, 4936 (1999).