

Tese de Doutorado

Desenvolvimento de filmes finos por técnica de plasma, livre de bombeamento de vácuo, com incorporação de Xenônio para uso potencial no tratamento do Câncer.

Gustavo Alexandre Viana

Tese apresentada no instituto de Física “Gleb Wataghin”, da Universidade Estadual de Campinas, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Doutor em Física.



UNICAMP

“Este exemplar corresponde à redação final da tese de doutorado defendida pelo aluno Gustavo Alexandre Viana e aprovada pela comissão julgadora.”

Campinas, 30 de Agosto de 2010.

*Professor Dr. Francisco das Chagas Marques
Orientador*

Universidade Estadual de Campinas
Instituto de Física - Departamento de Física Aplicada
Campinas, 05 de Agosto de 2010.

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP**

V654d Viana, Gustavo Alexandre
Desenvolvimento de filmes finos por técnica de plasma, livre de bombeamento de vácuo, com incorporação de xenônio para uso potencial no tratamento de câncer / Gustavo Alexandre Viana. -- Campinas, SP : [s.n.], 2010.

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

1. Carbono. 2. Tribologia. 3. Hemocompatibilidade. 4. Biomateriais. 5. Plasma. 6. Xenônio. 7. Argônio. 8. Iodo. 9. Braquiterapia. 10. Raman, Espalhamento. I. Marques, Francisco das Chagas. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física "Gleb Wataghin". III. Título.

(vsv/ifgw)

- **Título em inglês:** Xenon incorporated thin films with potential use in cancer treatment, developed by plasma technique free of vacuum pumping during deposition
- **Palavras-chave em inglês (Keywords):**
 1. Carbon
 2. Tribology
 3. Hemocompatibility
 4. Biomaterials
 5. Plasma
 6. Xenon
 7. Argon
 8. Iodine
 9. Brachytherapy
 10. Raman scattering
- **Área de Concentração:** Física da Matéria Condensada
- **Titulação:** Doutor em Ciências
- **Banca Examinadora:**

Prof. Francisco das Chagas Marques
Prof. Abner de Siervo
Profª Lorena Pozzo
Profª Márcia de Abreu Fantini
Profª Mônica de Mesquita Lacerda
- **Data da Defesa:** 05-08-2010
- **Programa de Pós-Graduação em:** Física



MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE **GUSTAVO ALEXANDRE VIANA - RA 981289**, APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA “GLEB WATAGHIN” DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 05 DE AGOSTO DE 2010.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Francisco das Chagas Marques – DFA/IFGW/UNICAMP
(Orientador do Candidato)

Prof. Dr. Abner de Siervo – DFA/IFGW/UNICAMP

Profa. Dra. Lorena Pozzo – DFA/IFGW/UNICAMP

Prof. Dra. Márcia de Abreu Fantini – DFA/IF/USP

Profa. Dra. Mônica de Mesquita Lacerda – IF/UFV

Dedicatória

Se hoje aqui chego,

Foi porque nunca estive Só!

A meus Pais,

Sr. João Batista Viana e Dna. Leopoldina Aparecida Viana

Dedico este trabalho!

Agradecimentos

No decorrer de todos estes anos de doutoramento, muitas foram as pessoas que de alguma forma contribuíram, direta ou indiretamente, de maneira construtiva com os resultados apresentados nesse trabalho. Sei que, possivelmente, não me recordarei de todas como gostaria, portanto, desde já atesto a estas minhas desculpas e deixo aqui um MUITO OBRIGADO!

Inicio meus agradecimentos ao Amigo e Professor Francisco das Chagas Marques (*O Chico*), que dentre as muitas virtudes apresentadas, antes de tudo, possui o Dom da paciência de vir me “*aturando*” nesses quase dez anos de amizade, orientação, parceria e confiança. Por isso tudo Professor, Muito Obrigado!

Jamais faria justiça, se deixasse de aqui colocar o papel central e importantíssimo de minha Família. A meus irmãos Maria Rita, Celso, Sônia (*e seu esposo Fernando*) e João (*Nê*). A minha tia Maria José (*e seu esposo Roberto*) e minha sobrinha Ariane. A minhas primas Talita, Thamires e Thainá (*também minha afilhada*), e seus pais Tia Lucia (*in memoriam*) e Sebastião. A todos, por todo suporte, respeito, carinho, compreensão, ..., e apoio, tudo sempre de forma incondicional.

Não haveria também coerência nessa tese, se deixasse de lembrar e agradecer às grandes amizades feitas nessa época de pós-graduação. Meus sinceros agradecimentos Ao Meu Amigo e Afilhado Myriano H. de Oliveira Jr., que praticamente participou e vivenciou todas as etapas desse caminhada chamada pós-graduação, iniciada no mestrado e concluída nesse momento. Muitas foram as idéias e profícuas discussões, acerca dos mais variados temas, que trocamos ao longo de toda esta jornada. Ao Lucas Romano Muniz (*o tio Lucas*), por todos os artigos enviados direto da Espanha (*pois vários foram aqueles, que não tive acesso por aqui!*) e, mais importante que isso, às boas conversas e risadas que sempre descontraíram o ambiente de trabalho. Ao Paulo Fernando Barbieri, pela amizade e troca de idéias nos anos em que juntos trabalhamos. Aos mais novos parceiros de empreitada, Andresa Deoclídea S. Côrtes, Douglas Soares da Silva e Édison Fernandez Motta pela amizade e toda a prestatividade que sempre pude contar em todos os momentos em que precisei.

Também não poderia deixar de me lembrar aqui de pessoas cuja Amizade que, independente do momento bom ou ruim, tenho o privilégio de poder sempre contar. Pessoas como o Fernando Sato (*O Satão*), sua esposa Sônia Julieta, William de Oliveira Moreira e César Augusto Dartora.

A toda “*Rapeizi*”, Rangel Pio Campos (*o Toninho*), Jorge Agreli e sua esposa Silvia Félix, Márcio Lanfredi Violla, Marcos Eduardo (*O Marcão*) e sua esposa Luciana Ricci, Estevão Esmi Laureano, Roberto Heinderich (*o Tio Betto*) e Nolmar. Todas Amizade inestimáveis.

A todo apoio técnico, por pessoas como o Carlos Piacenti (*o Pia*) e Maria Izabel, do grupo de conversão fotovoltaica. Márcia, Flávia e Rosa, da secretaria. Claudemir e José Carlos, da oficina eletrônica. João e Pinelli, da oficina de vácuo. Meu agradecimento a todas estas pessoas, sem as quais este trabalho dificilmente dar-se-ia.

Ao Professor Manfredo Harri Tabacniks e aos técnicos Marcos e Marcelo do Laboratório de Análises de Materiais por Feixes Iônicos (*LAMFI – USP*) pela atenção e disponibilização de sua infraestrutura para a realização das medidas de RBS.

Ao Professor Fernando Lázaro Freire Jr. pela atenção e disponibilização de sua infraestrutura, no departamento de física da Pontifícia universidade Católica do Rio de Janeiro, para as medidas de Raman e dureza.

Ao professor Maurício Veloso Brant Pinheiro e ao Ms. Rafael Gontijo Furst Gonçalves, pelo processo de ativação e medidas de atividade.

À fundação de amparo a pesquisa do estado de São Paulo (*FAPESP*), pelo suporte financeiro através do processo #04/13495-9, e as demais agências de fomento científico como CNPq e CAPES.

A TODOS,

MEU MUITO OBRIGADO!

“

...

Alice opened the door and found that it led into a small passage, not much larger than a rat-hole: she knelt down and looked along the passage into the loveliest garden you ever saw. How she long to get out that dark hall, and wonder about among those beds of bright flowers and those cool fountains, but she could not even get her head through the doorway; “and even if my head would go through” thought poor Alice, “it would be of a very little use without my shoulders. Oh, how I wish I could shut up like telescope! I think I could, if I only know how to begin”. For, you see, so many *out-of-the-way* things had happened lately, that Alice had begun to think that *very few things indeed were really impossible*.

”

...

ALICE'S ADVENTURES IN THE WONDERLAND
Por LEWIS CARROLL

Participações & Contribuições

Abaixo listamos os congressos, artigos e patente cujos temas se basearam nos assuntos cobertos por esta tese de doutoramento.

Congressos

Diamond 2009 – 20TH European Conference on Diamond – Athens, 06 – 10 Oct. 2009

ICMCTF 2009 – International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films, San Diego, April 27 – May 1, 2009.

Artigos

- ❖ Diamond-like carbon deposited by plasma technique as a function of methane flow rate, ***Diamond and Related Materials 19 (2010) 756 – 759***,

G.A. Viana^a, E.F. Motta^a, M.E.H.M. da Costa^b, F.L. Freire Jr.^b and F.C. Marques^a,

- ❖ New material for low-dose brachytherapy seeds: Xe - doped amorphous carbon films with post-growth neutron activated ¹²⁵I. Submetido à revista ***Applied Radiation and Isotopes (doi:10.1016/j.apradiso.2010.08.005)***.

M. V. B. Pinheiro, R. G. F. Gonçalves, R. G. Lacerda, A. S. Ferlauto, L. O. Ladeira, K. Krambrock, A. S. Leal, G. A. Viana, F. C. Marques

Patente

Título da patente: Processo de fabricação de semente radioativa para braquiterapia através da ativação neutrônica de uma matriz de carbono amorfo dopado com xenônio-124 e produto.

N^o do pedido de patente: **PI 0802834-6 (01408003731)**

Data: 12/6/2008

Índice

LISTA DE FIGURAS	(1)
LISTA DE TABELAS	(9)
RESUMO	(10)
ABSTRACT	(11)
CAPÍTULO 1 – LIGAS AMORFAS À BASE DE CARBONO & O ESTADO DA ARTE	
1.1 – O Carbono Amorfo.....	(12)
1.2 – Ligações em Ligas Carbohidrogenadas.....	(14)
1.3 – a-C(:H) & Aplicações.....	(16)
1.4 - Campos de Aplicação.....	(17)
1.5 – Os Desafios à Aplicação dos Materiais à base de Carbono Amorfo.....	(23)
1.6 – Objetivos Desse Trabalho de Doutorado.....	(24)
1.7 – Referências.....	(25)
CAPÍTULO 2 – O SISTEMA DE DEPOSIÇÃO & AMOSTRAS	
2.1 – Descrição do Sistema.....	(30)
2.2 – Por que Confeccionar Amostras com Fluxo Zero?.....	(37)
2.3 – As Amostras Confeccionadas.....	(38)
2.4 – Referências.....	(39)
CAPÍTULO 3 – EXPERIMENTAL	
3.1 – As Técnicas de Investigação Utilizadas.....	(41)
3.1.1 – Espectroscopia no Ultravioleta (UV) – Visível.....	(41)
3.1.2 – Espectroscopia No Infravermelho.....	(42)
3.1.3 – Espectroscopia Raman.....	(42)
3.1.4 – Espessura e Taxa de Deposição.....	(42)
3.1.5 – Medidas de Stress Intrínseco (ou Residual).....	(42)
3.1.6 – Espectroscopia de Dessorção (Efusão) Térmica.....	(43)
3.1.7 – Espectroscopia de Espalhamento Rutherford (RBS).....	(43)
3.1.8 – Medidas de Dureza.....	(44)
3.2 – Referências.....	(44)
CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO PARA OS FILMES DE RF – PECVD	
4.1 – Introdução.....	(45)
4.2 – Taxa de Crescimento.....	(47)
4.3 – Stress Intrínseco.....	(49)
4.4 – Banda Proibia e Índice de Refração.....	(50)
4.5 – Infravermelho.....	(55)
4.6 – Raman e Dureza.....	(61)
4.7 – Discussão dos Resultados.....	(65)

4.7.1 – A Taxa de deposição.....	(65)
4.7.2 – Filmes do Catodo.....	(70)
4.7.3 – Filmes do Anodo.....	(80)
4.8 – Sumário do Capítulo.....	(83)
4.9 – Referências.....	(85)
CAPÍTULO 5 – AMOSTRAS DE A-C DEPOSITADAS POR SPUTTERING	
5.1 – Introdução.....	(88)
5.2 – Resultados Para as Amostras de a-C Obtidas Através de DC – Sputtering.....	(89)
5.3 – Sumário do Capítulo.....	(113)
5.4 – Referências.....	(116)
CAPÍTULO 6 – A BRAQUITERAPIA E OS RESULTADOS DE ATIVAÇÃO POR NÊUTRONS	
6.1 – O que é Braquiterapia.....	(118)
6.2 – A Transmutação e a Determinação da Atividade.....	(125)
6.3 – Resultados de Ativação em Amostras de a-C:Xe.....	(130)
6.4 – Modelo Para uma Semente Comercial.....	(131)
6.5 – Vantagens da Nova Técnica.....	(133)
6.6 – Sumário do Capítulo.....	(134)
6.7 – Referências.....	(135)
CAPÍTULO 7 – PERSPECTIVAS FUTURAS	
7.1 – Os Resultados.....	(136)
CAPÍTULO 8 – PERSPECTIVAS FUTURAS	
8.1 – Amostras de PECVD.....	(138)
8.2 – Amostras de Sputtering.....	(140)

Apêndices

APÊNDICE I – ESPECTROSCOPIA NO VISÍVEL E ULTRAVIOLETA

A(I).1 – Introdução.....	(142)
A(I).2 – Teoria.....	(142)
A(I).3 – Obtendo a Refletividade.....	(144)
A(I).4 – E Como, Agora, Obtemos a Banda Proibida Para o Sólido?.....	(148)
A(I).5 – Sumário.....	(149)
A(I).6 – Exemplos.....	(150)
A(I).7 – Referências.....	(152)

APÊNDICE II – ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO

A(II).1 – Introdução.....	(153)
A(II).2 – O Espectro de IR.....	(153)
A(II).3 – A Absorção no IR.....	(154)
A(II).4 – O “Stretching”.....	(157)

A(II).5 – Por que Este Modelo é Simplificado.....	(161)
A(II).6 – Analisando um Espectro de Absorção.....	(161)
A(II).7 – E Como Obtemos $T_0(\nu)$?.....	(163)
A(II).8 – Referências.....	(166)
APÊNDICE III – ESPECTROSCOPIA POR ESPALHAMENTO INELÁSTICO DE FÓTONS – RAMAN	
A(III).1 – introdução.....	(167)
A(III).2 – Teoria.....	(167)
A(III).3 – Espectrometria RAMAN.....	(173)
A(III).4 – RAMAN em Filmes de Carbono Amorfo.....	(174)
A(III).5 – Referências.....	(181)
APÊNDICE IV – ESPESSURA E STRESS INTRÍNSECO	
A(IV).1 – Espessura.....	(182)
A(IV).2 – Stress Intrínseco.....	(183)
A(IV).3 – Sumário.....	(188)
A(IV).4 – Referências.....	(188)
APÊNDICE V – EFUSÃO TÉRMICA OU ESPECTROSCOPIA DE DESSORÇÃO TÉRMICA	
A(V).1 – Introdução.....	(189)
A(V).2 – Como se Mede?.....	(191)
A(V).3 – O Sinal de Efusão.....	(193)
A(V).4 – Regime (a): Efusão Simples.....	(194)
A(V).5 – Regime (b): Efusão Limitada por Processo de Difusão.....	(197)
A(V).6 – Quantificando as Espécies Efundidas.....	(200)
A(V).7 – Observações Importantes.....	(202)
A(V).8 – Referências.....	(204)
APÊNDICE VI – RETROESPALHAMENTO RUTHERFORD (RBS – RUTHERFORD BACKSCATTERING SPECTROMETRY)	
A(VI).1 – Base Teórica.....	(206)
A(VI).2 – Analisando o Espectro de RBS.....	(212)
A(VI).3 – As Simulações no Software RUMP.....	(215)
A(VI).4 – Referências.....	(218)

Lista de Figuras

Figura 1.1 – Representações artísticas para: (A) Fulereo (“buckball”) e (C) Grafeno. Em (B) temos uma imagem por microscopia eletrônica de nanotubos de carbono crescidos em alinhamento vertical. (D) Nanocristais “Diamondoid” derivados a partir do petróleo, com potenciais aplicações nas áreas de energia, eletrônica e biofármacos, entre outras.12
Figura 1.2 – Representação artística para orbitais híbridos do átomo de carbono e modelo ternário de fases possíveis para ligas carbohidrogenadas [4,8].13
Figura 1.3 – Diagrama esquemático de um disco magnético e um cabeçote leitor/impressor [8,71].18
Figura 1.4 – Partes de uma prótese de cabeça femoral revestida por carbono amorfo do tipo DLC [44].18
Figura 1.5 – (A) Desobstruidor arterial (“Stents”) revestido por filme carbohidrogenado tipo DLC antes do seu processo de expansão. A seta mostra a direção de expansão. Fraturas do tipo “escamação” e “trincas” podem ser percebidas, revelando para este tipo de filme depositado, necessidades de aprimoramento mecânico, tanto quando submetido a stress tensivo como compressivo. Interplanos metálicos, em filmes de a-C(:H), têm se mostrado bastante promissores nas reduções de tais tipos de fraturas. (B) “Stent” (visão geral) revestido por biodiamante [44,83 – 86].19
Figura 1.6 – Variação das forças de gravidade e aderência modeladas para um cubo de faces perfeitas e de arestas (L). Note como a força de aderência cai linearmente em razão da área de contato, enquanto a da gravidade cai com o volume [64,123].22
Figura 1.7 – Sistemas MEMS de: (A) Engrenagens encaixadas e (B) Espelhos e canais [64].22
Figura 1.8 – Representação esquemática de um processo de plasma para deposição de filmes tipo PECVD. As linhas de campo visam enfatizar os efeitos de distorção, promovido nas regiões de borda, e a presença de uma região uniforme centralmente localizada.23
Figura 2.1 – Fontes (A) de RF e (B) DC utilizadas no decorrer dos trabalhos nas confecções das amostras.31
Figura 2.2 – Medidores de pressão, controlador de fluxo (válvula Throttle) e quadrupolo de massa, utilizados no sistema de deposição de filmes construído para este (e no decorrer deste) trabalho de doutoramento.32
Figura 2.3 – Bombas de vácuo tipo (A) Diafragma, (B) Turbomolecular e (C) Criogênica, utilizadas no sistema de deposição de amostras desenvolvido para este trabalho. Com tal conjunto atingem-se pressões de base da ordem de 10^{-8} – 10^{-9} torr.33
Figura 2.4 – Monitoramento via quadrupolo de massa (ver figuras 2.2 e 2.5), dos principais elementos adsorvidos nas paredes internas do sistema de deposição. Perceba o aumento nas taxas de adsorção dos elementos assim que as fitas térmicas (“Baking”) são ligadas.34
Figura 2.5 – Vista geral do sistema de deposição bimodal desenvolvido, enfatizando os controladores e medidores, assim como a fita térmica responsável pelo processo	

<i>de Baking e o quadrupolo de massa utilizado tanto para monitorar a eficiência do processo de Baking como para medidas de efusão térmica.</i>35
Figura 2.6 – Sistema para medidas de efusão térmica e seus componentes de controle (apêndice V), também desenvolvido no decorrer deste projeto de doutoramento, montado em anexo ao sistema de deposição desenvolvido para este trabalho. A válvula em 90° isola o sistema de efusão do sistema de deposição de filmes.36
Figura 2.7 – Janela de vidro corning para acompanhamento visual do processo de formação de plasma com tela de inox 304 para quando operamos com fontes de radio frequência (13.5 MHz).36
Figura 2.8 – (A) Vista mostrando o conector desenvolvido para aplicações de tensões, tanto DC como RF, e o sistema de refrigeração por água gelada do catodo. (B) Isolador externo para proteção contra radiação ao se operar o sistema com fonte de RF.37
Figura 2.9 – Organograma representando de maneira esquemática as séries de amostras depositadas e estudadas no decorrer deste trabalho. Por tal representação enfatizamos o tipo de filme depositado, a técnica e os gases empregados, assim como os parâmetros variados. LB significa livre de bombeamento.39
Figura 4.1 – Representação esquemática para um sistema de deposição de amostras via RF – PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition).45
Figura 4.2 – Taxa de crescimento e volume de metano consumido, normalizado pela espessura de cada amostra, para os filmes depositados por RF – PECVD no (A) catodo e (B) Anodo. As linhas passando pelos pontos servem apenas de guia para os olhos.47
Figura 4.3 – Stress intrínseco para os filmes de a-C:H depositados por RF – PECVD no catodo (triângulos azuis) e anodo (círculos vermelhos). A separação em cores na figura denota as regiões em que o stress é do tipo tensivo (região em azul) e compressivo (região em branco). A linha passando pelos pontos serve de guia para os olhos.50
Figura 4.4 – Energia para a banda proibida (Gap) representada pelos modelos de E_{04} e T_{auc} para as amostras depositadas por RF – PECVD no (A) Catodo e (B) Anodo do sistema em função do fluxo de metano aplicado. As linhas servem apenas de guia para os olhos.51
Figura 4.5 – Comparação entre os modelos para a energia da banda proibida sendo (A) E_{Tauc} e (B) E_{04} para as amostras de a-C:H depositadas por RF – PECVD no catodo e anodo do sistema em função do fluxo de metano aplicado. As linhas servem apenas como guia para os olhos.52
Figura 4.6 – Índice de refração em função do fluxo de metano aplicado ao sistema para amostras de a-C:H depositadas por RF – PECVD, no catodo e anodo do sistema . As linhas entre os pontos servem apenas como guia para os olhos.54
Figura 4.7 – Coeficiente de absorção em função do número de onda para as amostras de a-C:H depositadas no (A) catodo e (B) anodo. Os espectros estão deslocados (off set) de 500 cm^{-1} em relação a seu conseqüente. As linhas tracejadas servem de guia para olhos e enfatizam a ausência de deslocamento de pico conforme variávamos o fluxo de metano. As setas em (A) mostram os ombros perceptíveis para algumas amostras do catodo.55

Figura 4.8 – Densidade de hidrogênio em função do fluxo de metano para amostras confeccionadas no catodo (triângulos azuis) e anodo (círculos vermelhos) do sistema. As linhas passando pelos pontos servem como guia para os olhos.57
Figura 4.9 – Sinal do coeficiente de absorção desconstruído em gaussianas. Cada curva é associada à espécie distintas formadas por ligações entre átomos de carbono e hidrogênio. As abreviações acima denotam: Sim. – Simétrico. Assim. – Assimétrico. Olef. – Olefênico e Arom. – Aromático.60
Figura 4.10 – Densidade de hidrogênios ligados a sítios híbridos sp^3 e sp^2 de carbono em função do fluxo de metano para α -C:H depositado no (A) catodo e (B) anodo. Tal resultado é obtido pela aplicação da equação 1 a cada uma das curvas obtidas com a desconstrução dos espectros de IR, conforme ilustra a figura 4.9.61
Figura 4.11 – Espetros de Raman no visível para amostras de α -C:H, depositadas por RF – PECVD no catodo do sistema, de acordo com o fluxo de metano empregado. As linhas verticais na figura posicionam-se nas regiões onde se espera a presença dos picos D e G, típicos para Raman em amostras de α -C(:H).63
Figura 4.12 – Exemplo de um espectro Raman para uma amostra de α -C:H, depositado por técnica de RF – PECVD, desconstruído por dois sinais gaussianos, D e G onde, cada um se associa a um modo de oscilação típico, para amostras amorfas de carbono.64
Figura 4.13 – Parâmetros típicos para espalhamento Raman como (A) posição do pico G, (B) largura a meia altura do pico G e (C) razão entre as intensidades dos picos D e G, em função do fluxo de metano aplicado ao sistema. A linha entre os pontos serve apenas de guia para os olhos.65
Figura 4.14 – Monitoramento de massa (por meio de um quadrupolo) para os principais agentes que se formam em um processo de decomposição atmosférica (PECVD) de metano, em função da potência aplicada ao sistema. A região na figura demarcada pelo retângulo destaca a condição de potência próxima àquela adotada na confecção de nossas amostras. Resultado extraído, e adaptado para o português, da referência 25.68
Figura 4.15 – Grau de dissociação do gás metano, em um processo tipo PECVD, em função da potência aplicada e do fluxo de gás administrado no decorrer do processo. Resultado extraído, e adaptado para o português, da referência 25.69
Figura 4.16 – Dureza em função do fluxo de metano, para amostras de α -C:H depositadas pela técnica de RF – PECVD. Na figura, destacamos por diferentes cores, regiões com regimes distintos de comportamento, respectivamente chamados de A e B. As retas (vermelhas tracejadas) representam o ajuste por quadrados mínimos.72
Figura 4.17 – Resultados que correlacionam (A) a posição do pico G e (B) a razão $\frac{I_D}{I_G}$ (obtidos por Raman no visível) em função do gap para várias amostras de α -C:H, obtidas por diversos autores e compiladas por Ferrari e Robertson. Ver referência 36.77
Figura 4.18 – Resultado para o gap em função da fração sp^3 obtida para amostras de α -C:H depositadas a partir de vários gases precursores, por vários grupos. Resultados compilados em [36].78

Figura 4.19 – (A) Correlação entre sítio sp^3 e razão $\frac{I_D}{I_G}$ obtida a partir dos resultados apresentados nas figuras 4.17 e 4.18. Em (B) introduzimos nossos resultados de $\frac{I_D}{I_G}$ obtidos por Raman no visível, possibilitando-nos, dessa forma, estimar a proporção de sítios sp^3 , presente nas mesmas.78
Figura 4.20 – Proporção de sítios sp^3 estimada em nossas amostras de a-C:H, depositadas via RF – PECVD, em função do fluxo de metano aplicado. Tal estimativa baseia-se no modelo proposto por Ferrari e Robertson em [36].79
Figura 5.1 – Representação esquemática para um sistema de deposição de amostras via técnica de DC – Sputtering.88
Figura 5.2 – Taxa de deposição e volume de argônio consumido (normalizados pela espessura de cada amostra) em função do fluxo utilizado na deposição de cada amostra de carbono amorfo depositada pela técnica de DC - Sputtering.91
Figura 5.3 – Stress intrínseco (ou residual) em função do fluxo de argônio para amostras depositadas via técnica de DC – Sputtering. Os valores foram calculados com base no modelo de Stoney [12,13] e a linha que liga os pontos serve apenas como guia para os olhos.92
Figura 5.4 – Taxa de deposição para amostras de carbono amorfo depositadas pela técnica de DC – Sputtering livre de bombeamento de vácuo durante o processo de deposição. Deixamos como parâmetro independente a (A) pressão de deposição, (B) tensão de polarização (bias) e (C) a temperatura do substrato. A linha em cada gráfico representa o ajuste linear (mínimos quadrados).95
Figura 5.5 – Foto do sistema de deposição por nós desenvolvido (IFGW), para deposições de filmes através de técnicas baseadas em plasma, como Sputternig e PECVD.97
Figura 5.6 – (A) Transmitância e coeficiente de absorção óptico e (B) índice de refração em função do comprimento de onda do fóton aplicado na espectroscopia. O coeficiente de absorção é calculado com base nos valores para o coeficiente de extinção do material que, junto com o índice de refração, têm seus valores recuperados com o auxílio do software PUMA [22].99
Figura 5.7 – (A) Gap óptico avaliado pelos modelos de Tauc e Fahoui – Blommer modificado e (B) Índice de refração estimado em função da temperatura de deposição para amostras de a-C:Xe depositadas pela técnica de DC – Sputtering, em regime de deposição livre de bombeamento de vácuo no decorrer do processo.100
Figura 5.8 – Stress intrínseco em função da temperatura de deposição (substrato) para amostras de carbono amorfo depositadas em atmosfera gasosa de Xe via técnica de DC – Sputtering livre de bombeamento de vácuo durante o processo de deposição. Os cálculos foram baseados no modelo de Stoney [12,13].103
Figura 5.9 – (A) Proporção de Xe atômico incorporado nas amostras de carbono amorfo depositadas em atmosfera de Xe, via DC – Sputtering livre de bombeamento de vácuo durante o processo de deposição, em função da temperatura de deposição (substrato). Nas figuras (B) e (C) são representados os perfis de RBS para duas amostras de a-C:Xe em que, respectivamente, não observamos incorporação de Xe e cuja quantidade incorporada é de 0.3%.104
Figura 5.10 - Perfil de RBS para a amostra de carbono amorfo depositada via técnica de DC – Sputtering livre de bombeamento de vácuo durante o processo de deposição. Pelo espalhamento observamos uma importante incorporação de 3.6%	

de Xe na amostra, quando aplicados os parâmetros de deposição como colocados na figura.	106
Figura 5.11 – Termogramas (perfis de efusão térmica) para átomos de ^{133}Xe aprisionados em uma matriz amorfa de carbono com características gráficas. Cada termograma é realizado em uma rampa, ou taxa de aquecimento, distinta.	107
Figura 5.12 – (A) Temperatura em que observamos a máxima taxa com que o ^{133}Xe se efunde da matriz de a-C e (B) largura do espectro a meia altura. Ambos os parâmetros são apresentados em função da taxa de aquecimento aplicada.	110
Figura 5.13 – Linearização baseada no modelo de difusão (equações 1 e 2 acima) que, a partir dos resultados de efusão térmica (figura 5.11), permite a obtenção dos parâmetros do ^{133}Xe difundindo-se por uma matriz amorfa de carbono do tipo GLC.	112
Figura 6.1 – Secção transversal da próstata adquirida por meio de ultra-sonografia. Sobreposta a ela é mostrado o implante das sementes radioativas e suas respectivas curvas de isodoses [1].	119
Figura 6.2 – Modelo atual de agulhas (ou sementes) utilizadas em tratamentos de combate aos tumores localizados, também conhecidos como Braquiterapia. A capsula de titânio é utilizada em função do Ti ser um material biocompatível.	120
Figura 6.3 – (A) O conjunto posterior de agulhas é introduzido primeiro e permanece nesta posição, imobilizando a próstata, até que todas as outras sementes radioativas tenham sido introduzidas, e (B) Imagem gerada por ultra-sonografia mostrando o conjunto posterior de agulhas usado para a estabilização da próstata durante o procedimento [1].	122
Figura 6.4 – Representação esquemática do processo de inserção das sementes radioativas em braquiterapia de próstata. Figura extraída e adaptada para o português do seguinte sítio eletrônico: http://www.riversideonline.com/health_reference/Cancer/CA00087.cfm	123
Figura 6.5 – Mapa de isodoses em três dimensões mostrando as doses de radiação projetadas na superfície da próstata. A barra à esquerda acima, mostra o grau da radiação associado a cada cor. No sentido de cima para baixo (branco → preto) a escala do grau de radiação é decrescente [1].	124
Figura 6.6 – Representação esquemática do decaimento do ^{124}Xe , após ser irradiado por nêutrons térmicos, mostrando as linhas de emissão gama, ao decair por captura eletrônica para o ^{125}I	129
Figura 6.7 – Espectro gama tomado para as amostras 1,5 e 6 (mais detalhes ver tabela VI.2) mostrando os picos em 188 e 241 keV para o ^{125}Xe , ativado a partir do isótopo estável ^{124}Xe , e em 250 keV para o ^{135}Xe , ativado a partir do isótopo ^{134}Xe	131
Figura 6.8 – Atividade de uma semente braquiterápica de a-C com incorporação de 5% de ^{124}Xe e após um processo de 44 horas de irradiação por nêutrons térmicos.	132
Figura A1.1 – Representação esquemática para uma onda que incide normal à superfície de um sólido para posteriormente ser decomposta em um feixe transmitido e refletido.	145
Figura A1.2 – (a) Coeficiente de absorção (B) e parametrização de acordo com o modelo de Tauc em função da energia da onda incidente na amostra (para duas amostras de a-C depositadas em -30 V e -600V de bias). Por (A) somos capazes de obter os valores de E_{04} e E_{03} relacionados ao gap da amostra, enquanto, em (B) o mesmo é obtido por meio da extrapolação para $\alpha(E) = 0$ da reta que melhor ajusta a parte linear da curva. Dados retirados da referência 6.	151

Figura AII.1 – Modos normais de vibração, “Stretching” e “Bending”, para uma molécula de água.155
Figura AII.2 – Modos normais de vibração, “Stretching” e “Bending”, para uma molécula de dióxido de carbono.155
Figura AII.3 – Modos normais de vibração, “Stretching” e “Bending”, para o grupo do radical orgânico –CH ₂156
Figura AII.4 – Curva de energia para um oscilador não harmônico. Na figura, os números representam os estados de energia vibracionais permitidos para as ligações químicas.159
Figura AII.5 – (A) Transmitância medida e linha de base e (B) coeficiente de absorção em função do número de onda para uma amostra amorfa de carvão de silício hidrogenado – a-Si _x C _{1-x} H.163
Figura AIII.1 – Deslocamento vibracional de uma molécula diatômica fictícia AB. A sigla CL é a abreviação de Comprimento de Ligação.170
Figura AIII.2 – Comportamento qualitativo da polarizabilidade para a molécula fictícia AB (ver figura AIII.1) em função dos deslocamentos a partir de sua posição de equilíbrio.171
Figura AIII.3 – Poço com os estados de energia vibracionais.172
Figura AIII.4 – Espalhamento inelástico (RAMAN – tipo Stokes) de um fóton.173
Figura AIII.5 – Deslocamentos relacionados aos modos de vibração (A) G e (B) D para o carbono. Ambos os modos tem origem em estados híbridos π. G está presente tanto em cadeias abertas como fechadas, enquanto D é presente apenas em cadeias fechadas.176
Figura AIII.6 – Sinal RAMAN para um filme de carbono amorfo hidrogenado tipo DLC depositado pela técnica de RF – PECVD. O sinal foi desconstruído por duas gaussianas associadas aos picos G (azul) e D (preto).177
Figura AIII.7 – Espectros RAMAN de grafite, excitados com três comprimentos de onda distintos, mostrando a contribuição de três picos D, D’ e G.178
Figura AIII.8 – Representação qualitativa do comportamento para os parâmetros posição de G e razão entre intensidades dos picos D e G em função do aumento de ligações sp ³ entre átomos de carbono, em uma trajetória denominada de amorfização.180
Figura AIV.1 – Perfil de um filme cuja espessura é determinada pela diferença entre os níveis apresentados para as regiões sem e com filme. Resultado obtido por meio de um perfilômetro da marca Veeco – Dektak 150.183
Figura AIV.2 – Gráfico do “erro de Stoney” em função dos parâmetros δ e γ junto a sua curva de nível. Observe que para δ’s menores que 0.1 o modelo de Stoney apresenta um desvio menor que 4%, independente dos valores para as constantes elásticas (γ) do filme e substrato.186
Figura AIV.3 – Gráfico do “erro de Atkinson” em função dos parâmetros δ e γ junto a sua curva de nível. Diferente do modelo de Stoney, aqui o modelo subestima os valores para o stress do filme, entretanto, dentro de um limite onde δ é menor que 0.4, os valores de σ são subestimados em menos de 4% sem ter a necessidade de nos preocuparmos com as constantes elásticas do filme e substrato.187
Figura AV.1 – Representação esquemática de um sistema utilizado em espectroscopia de efusão térmica.191

Figura AV.2 – Sistema “Home Made” para medidas de efusão térmica montado nas dependências do laboratório de conversão fotovoltaica – Unicamp.192
Figura AV.3 – Sinal simulado exemplificando um sinal típico obtido em medidas de efusão térmica. No eixo y, é representado por $\frac{dN}{dT}$ a quantidade da espécie química efundida X em função da velocidade de bombeamento pela temperatura.193
Figura AV.4 – Perfil de efusão térmica para o regime 1 da efusão total (ver figura AV.3), utilizado como entrada (região demarcada pelo círculo tracejado) para o modelo de linearização proposto na equação 4. Em (B) mostra-se o resultado da linearização obtida para $n = 1$ junto aos coeficientes angular e linear obtidos pelo método de quadrados mínimos.195
Figura AV.5 – Representação esquemática para as condições iniciais e de contorno para o problema de difusão de uma espécie química em uma amostra cuja espessura é d. Tais condições são adotadas para determinarmos a solução para a equação 8.198
Figura AV.6 – Perfil de efusão para o regime 2, onde o processo é limitado pela difusão, da espécie química efundida, no material ao qual se encontra aprisionada. T_M representa a temperatura em que o sinal de efusão é máximo. Nesse ponto encontramos a condição suficiente para determinarmos nossos parâmetros desejados como a energia de difusão e o coeficiente de difusão do material.199
Figura AV.7 – Áreas associadas aos perfis (simulados) de “efusão” para (A) o gás hélio inserido no sistema, como agente de calibração para o propósito de quantificação das espécies efundidas, e (B) espécie química X que desejamos quantificar o volume efundido a partir de uma amostra.201
Figura AV.8 – Exemplo (simulado) de um termograma de calibração onde por algum problema no sistema, como alterações na velocidade de bombeamento do vácuo, podemos ser levados a falsas identificações de bandas de efusão nos demais termogramas para outras espécies químicas.203
Figura AV.9 – Termogramas associados à efusão de trítio em amostras de silício amorfo hidrogenado, depositadas pela técnica de RF – PECVD a partir da decomposição do gás silana (SiH_4) em substratos aquecidos [14].204
Figura AVI.1 – Esquema de um espalhamento elástico por ângulo traseiro de uma partícula incidente de massa M_1 por uma partícula alvo de massa M_2 , onde $M_2 > M_1$207
Figura AVI.2 – Curva genérica para a representação do poder de frenagem iônico dentro da matéria.210
Figura AVI.3 – Esquematisação de parâmetros e coordenadas para a definição de fator de perda de energia [S] e fator de seção de choque de frenagem [ϵ] em fenômeno de retroespalhamento Rutherford.211
Figura AVI.4 – Filme de 300 nm de oxido de silício (SiO_2) simulado em substrato de carbono (C).212
Figura AVI.5 – Esquematisação gráfica, não em escala, para as duas simulações de um filme de Si com Ar e Cu: (A) Composição simples para um filme de duas camadas com Ar e Cu distribuídos de maneira gaussiana ao longo de todo o filme. (B) Composição do filme em três camadas a se simular uma distribuição não homogênea tanto para Ar quanto para Cu no interior do filme de Si.216
Figura AVI.6 – (A) Espectro simulado para o caso mais simples (figura AVI.5(A)) em duas camadas para um filme fino de Si de 200 nm com Ar e Cu em seu interior e (B) simulação para a composição do filme de Si em três camadas (figura AVI.5(B))	

<i>objetivando mostrar a mudança no padrão de espectro RBS.</i>217
Figura AVI.7 – <i>Desconstrução do sinal simulado de RBS para a composição multicamadas proposta para o filme de Si, com Ar e Cu distribuídos de maneira não homogênea ao longo do filme, em substrato de C. As cores seguem o padrão de distribuição das camadas apresentadas na figura AVI.5(B).</i>218

Lista de Tabelas

Tabela II.1 – Dados técnicos do sistema de deposição sem bombeamento desenvolvido.32
Tabela IV.1 – Centros absorvedores ativos para infravermelho na região de “stretching” para ligações entre carbono e hidrogênio em suas possíveis configurações híbridas [13].58
Tabela VI.1 – Dados e informações nucleares para alguns isótopos de xenônio, silício e carbono.127
Tabela VI.2 – Especificações para as amostras de α -C:Xe submetidas a ativação por bombardeamento de nêutrons térmicos e posteriormente à espectrometria gama. Na mesma são fornecidos, para cada amostra, as massas estimados dos substratos e amostras (M_{c-si} e $M_{\alpha-c}$), tempo de irradiação (t_i), fluxo de nêutrons adotado (Φ), distância amostra-detector (d) e tempo de contagem (t_c).128
Tabela VI.3 – Concentrações para os isótopos ^{124}Xe e ^{134}Xe , assim como para o Xe natural, obtidas a partir de espectroscopia gama.131
Tabela AII.1 – Valores para a constante de força de acordo com o tipo de ligação química realizada.160
Tabela AII.2 – Valores estimados para a frequência de vibração de certos grupos, a partir do modelo proposto pela equação 6 e valores de \bar{f} como constam na tabela AII.1.160

Resumo

Ao longo desse projeto de doutorado, foi projetado e construído um sistema de deposição de filmes, livre de bombeamento (**LB**) de gás(es) no decorrer dos processos e capaz de realizar deposições em duas modalidades: “*Sputtering*” e PECVD (*Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*).

Amostras amorfas carbohidrogenadas (α -C:H) do tipo diamantinas (DLC) e poliméricas (PLC) foram obtidas em deposições por PECVD, nas quais, variou-se o fluxo de gás metano (CH_4 – precursor). Com a redução dos fluxos, dentro das condições de deposição adotadas e da geometria de nosso sistema, são observados, para os filmes DLC (PLC), aumento da ordem de 83% (54%) para a taxa de deposição e queda de 44% (56%) no volume de CH_4 consumido, para cada nm de filme depositado, porém, em razão da saturação da atmosfera de deposição por H_2 , não concomitante com o regime LB.

Através de caracterizações optoeletrônicas, vibracionais e mecânicas, conforme se reduz o fluxo de CH_4 , observam-se comportamentos semelhantes em ambos os tipos de amostras depositadas para os valores do gap óptico e hidrogenação, sempre com as amostras do tipo PLC mais isolantes e hidrogenadas. Contudo, comportamentos distintos em relação ao índice de refração (n) e stress intrínseco são estabelecidos. Enquanto as amostras do tipo PLC apresentam-se praticamente não estressadas e com tendência de queda para o valor de n , as do tipo DLC assistem ao crescimento de ambos os valores. Além disso, medidas de *Raman* no visível revelam aumentos para os valores da posição da banda G e razão I_D/I_G , conforme se reduz o fluxo de CH_4 , indicando aumento na proporção da razão sp^2/sp^3 . Ainda para as amostras DLC, medidas de dureza mostraram ótimos resultados para este tipo de modalidade de deposição, chegando a valores de até ~ 20 GPa.

Filmes amorfos não hidrogenados de carbono (α -C) foram depositados por “*Sputtering*” de um alvo de grafite em atmosferas de deposição compostas por Argônio (Ar) e Xenônio (Xe). Todas as deposições em atmosferas de Xe foram realizadas em regime LB, visando, com isso, além da economia no consumo de Xe, obter as condições de deposição que mais favorecessem sua incorporação por parte das matrizes de α -C. Da redução dos fluxos de Ar empregados nas deposições, os melhores resultados foram concomitantemente obtidos para o regime LB (*diferente do que se observa em PECVD*), onde um aumento de 70% na taxa de deposição foi acompanhado de uma queda de **seis ordens de grandeza** no volume de gás consumido para cada nm de filme depositado. Resultado este, excelente do ponto de vista de economia de gás(es).

Assim como nas amostras depositadas por PECVD, nestas também foram realizadas caracterizações optoeletrônicas e mecânicas, as quais revelaram valores para o stress, gap óptico e n condizentes com amostras do tipo gráficas (GLC). Medidas de efusão térmica, realizadas em amostras incorporadas de Xe, permitiram pela primeira vez, até onde sabemos, a determinação do coeficiente de difusão e da energia livre de difusão (~ 1.9 eV) para átomos de Xe aprisionados em uma matriz amorfa do tipo GLC.

Procedimentos de ativação e posterior espectroscopia gama, conduzidos em amostras de α -C:Xe, confirmaram a capacidade de transmutação do isótopo estável ^{124}Xe (abundância natural de 0.1%), via bombardeio de nêutrons térmicos e capturas eletrônicas, para o radionuclídeo ^{125}I , muito utilizado em tratamentos anticancerígenos como o de próstata, por exemplo. Dessa forma, baseados nos resultados de ativação e detecção gama, na habilidade terapêutica do ^{125}I e na bio/hemocompatibilidade dos filmes de α -C, nesse trabalho de doutorado, é proposto um modelo comercial para sementes clínicas, utilizadas em tratamentos localizados anticancerígenos denominados de Braquiterapia, baseadas em filmes amorfos de carbono incorporados do isótopo ^{124}Xe (i.e., α -C: ^{124}Xe), com dose e atividade adequados para tal propósito.

Abstract

In this PhD thesis a Sputtering and PECVD (*Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*) deposition system, appropriated for deposition free of gas pumping along the procedure, was projected and built.

Hydrogenated amorphous (α -C:H) with Diamond-Like carbon (DLC) and Polymer-Like carbon (PLC) structures were deposited by PECVD under different methane (CH_4) flow rate. The properties of the films changes significantly as the CH_4 flow rate decreases from high flow (~ 80 sccm) to zero flow (*pumping free deposition*). An increase in the deposition rate of the DLC (PLC) films by 83% (54%), accompanied by a fall of 44% (56%) of the CH_4 volume consumed to deposited the films, was observed at CH_4 flow rate of 3.9 sccm, compared to films deposited at high flow rate. For smaller CH_4 flow rate, the deposition rate decreases due to H_2 saturation of the deposition atmosphere.

The optical gap (*determined by uv-visible transmission spectroscopy*) and hydrogen concentration (*determined by FTIR*) varies in a similar fashion for both series of films (DLC and PLC) as a function of CH_4 flow rate. Electrical conductivity measurements revealed that the PLC films are always more insulating than the DLC films. The concentration of hydrogen (*determined by FTIR*) is much higher in PLC films. The behavior of the index of refraction and the stress as a function of CH_4 flow rate, for both series of films, are quite different from each other. PLC films has very small stress and the index of refraction decreases as the CH_4 decrease, while the opposite is observed for DLC films, which are very compressive stressed and the index of refraction increases in the same range. Visible Raman scattering, performed on the DLC films, shows an increase of the G peak position and I_D/I_G rate, as the CH_4 decreases, indicating an increase in the sp^2/sp^3 ratio. Nanohardness measurements also show that the harder films (~ 20 GPa) are obtained at relatively low flow rate.

Non-hydrogenated amorphous carbon films (α -C) were deposited by Sputtering a graphite target in argon (Ar) or xenon (Xe) atmosphere. Differently from the result observed in films deposited by PECVD, the highest deposition rate obtained by sputtering was under pumping free deposition (*zero argon flow rate*). In this case an increase of 70% in the deposition rate was obtained, accompanied by **six order of magnitude** drop of the gas consumption. All the depositions performed in Xe atmosphere were carried out in pumping free regime to reduce Xe consumption and also to determine the best deposition setup in order to acquire the higher incorporation on Xe into the α -C matrix. High concentration of xenon (3.6 %) was obtained with an extremely low consumption of xenon gas.

Optoelectronic and mechanical characterization were carried out in the films deposited by sputtering and revealed that their stress, index of refraction and optical gap are consistent with graphite-like carbon films (GLC). Thermal desorption spectroscopy, performed in Xe incorporated samples, allowed, for the first times, to the best of our knowledge, to determine the diffusion coefficient and the free diffusion energy (~ 1.9 eV) of Xe atoms trapped into amorphous GLC matrix.

Activation procedure followed by gamma counting spectroscopy, carried out in α -C:Xe films, confirm the isotopic transmutation ability of the stable ^{124}Xe (0.1% of natural abundance), by thermal neutrons bombardment and electrons capture, to the radionuclide ^{125}I , which is an element largely employed in anticancer treatment, like the prostate one, for example. Thus, based on the activation and gamma counting results, on the ^{125}I therapeutic ability and the α -C hemo/biocompatibility, in this PhD thesis it is proposed a model for commercial clinical seeds, used in local anticancer treatment named Brachytherapy, based on the isotope ^{124}Xe incorporated amorphous carbon film (*i.e.*, α -C: ^{124}Xe), with appropriate dose and activity to this purpose.

Capítulo 1 – Ligas Amorfas à Base de Carbono & O Estado da Arte

1.1 – O Carbono Amorfo

Materiais amorfos à base de carbono e/ou ligas hidrogenadas à base de carbono, sucintamente designados pelo acrônimo a-C(:H), têm sido intensamente investigados ao longo de mais de **cem anos** [1 – 3] por pesquisadores dos mais diferentes centros de pesquisas, em âmbito acadêmico ou industrial, ao redor de todo o globo.

Grande parte de toda esta atenção aos materiais à base de carbono, deve-se, sobretudo, à plasticidade composicional que os mesmos apresentam ao comporem fases condensadas, estáveis e distintas, as mais diversas e exóticas possíveis (como *fulerenos*, *nanotubos*, *grafenos* e “*diamondoids*” de carbono – ver figura 1.1) [4 – 6].

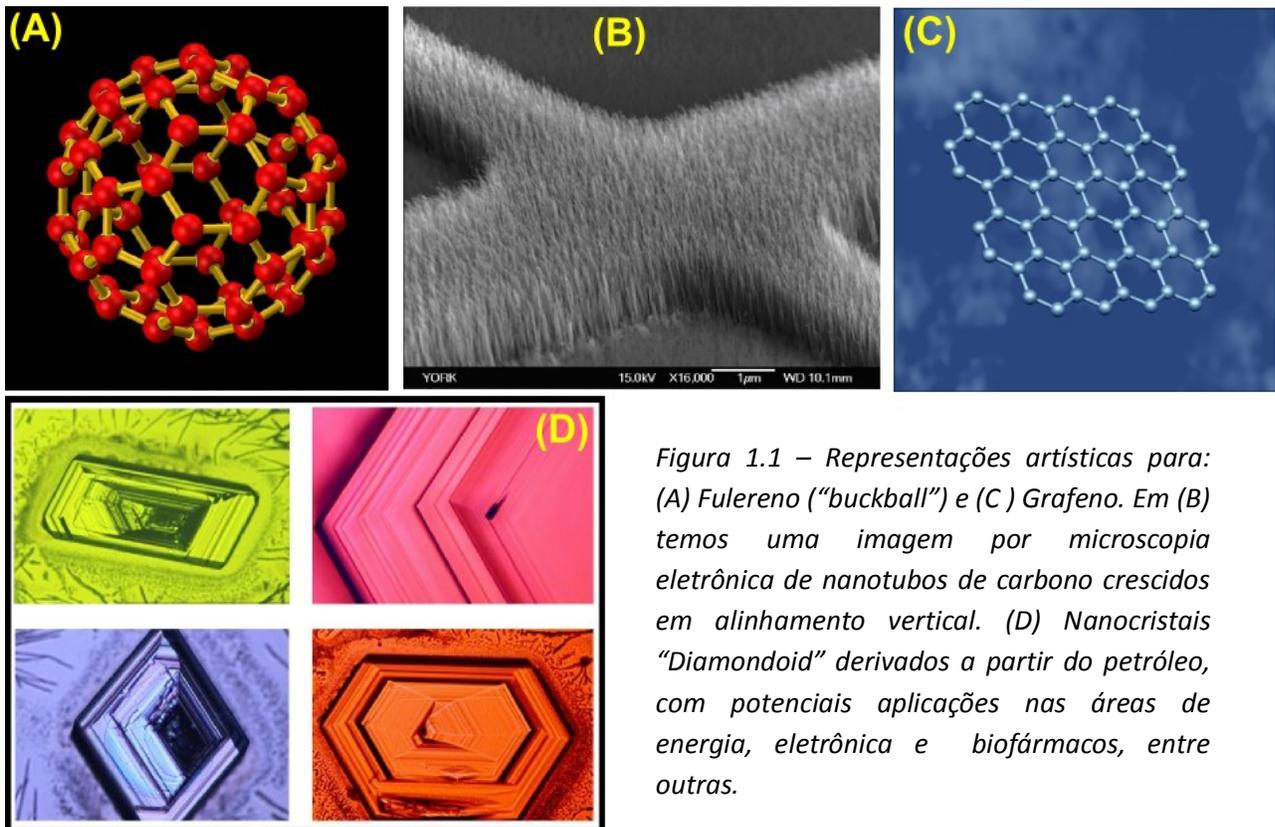


Figura 1.1 – Representações artísticas para: (A) Fulereo (“buckball”) e (C) Grafeno. Em (B) temos uma imagem por microscopia eletrônica de nanotubos de carbono crescidos em alinhamento vertical. (D) Nanocristais “Diamondoid” derivados a partir do petróleo, com potenciais aplicações nas áreas de energia, eletrônica e biofármacos, entre outras.

Em termos de composição, ao lidarmos com um material baseado em ligas carbohidrogenadas, as variáveis composicionais mais importantes são a distribuição de estados híbridos do carbono (*especificamente estados sp^1 , e majoritariamente, sp^2 e sp^3* [7 – 9]) e a quantidade de átomos de hidrogênio presentes na rede da estrutura formada. Várias composições distintas, obtidas por meio da combinação entre estes parâmetros, são representadas no modelo ternário clássico proposto por Robertson e colaboradores [8,10], como mostrado na figura 1.2.

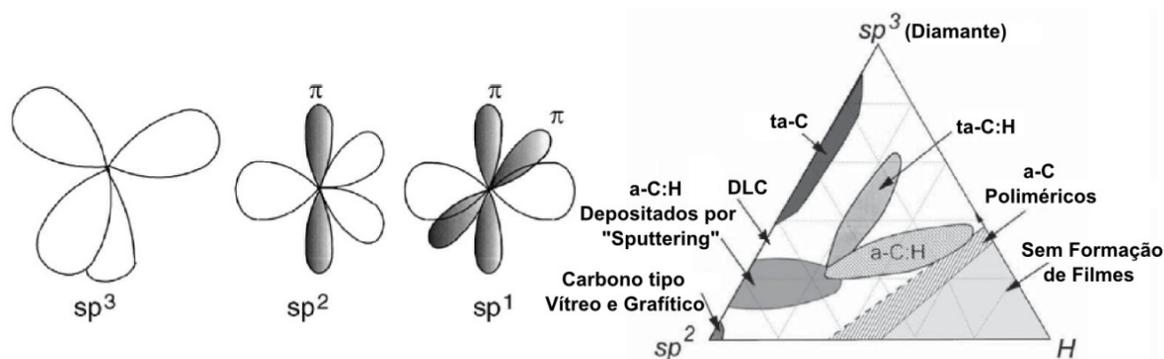


Figura 1.2 – Representação artística para orbitais híbridos do átomo de carbono e modelo ternário de fases possíveis para ligas carbohidrogenadas [4,8].

Além disso, o conjunto de propriedades físico – químicas deste grupo de materiais, ou ligas, é consideravelmente enriquecida pela habilidade que elementos dopantes como silício, nitrogênio, boro, flúor, oxigênio, etc., têm de alterar tanto sua energia de superfície como suas propriedades optoeletrônicas e mecânicas [4,7].

a-C(:H) são materiais que guardam apenas a ordem cristalina de curto alcance (*e em alguns casos, em que o potencial de desordem é menor, de médio alcance*), isto é, entre outras coisas, perdem a simetria de translação de longo alcance, daí a denominação de amorfos (*não cristalinos*) [7,11]. Por trás desta(s) quebra de simetria(s) encontramos um material cujos ângulos e comprimentos das ligações químicas sofrem desvios, quando comparados com sua respectiva contraparte cristalina, ou seja, um material composto completamente por estados híbridos sp^2 (grafite) ou sp^3 (diamante). É justamente a mistura destes estados híbridos que está na base destes desvios interatômicos e,

conseqüentemente, da redução do grau de ordenamento, estrutural e topológico, dos grupos cristalinos presentes em filmes de a-C(:H). Estritamente ligado a este fato, alterações nas propriedades mecânicas e eletrônicas desta classe de materiais são esperadas, e de fato observadas [8,12 – 17].

1.2 – Ligações em Ligas Carbohidrogenadas

Esquemáticamente, como segue abaixo, elencamos os parâmetros de ligações em filmes de a-C [4,7 – 9,11,16 – 18]:

- i) Quantidade de estados híbridos sp^3 ,
- ii) Presença de aglomerados (“Clusters”) de estados híbridos sp^2 ,
- iii) O diâmetro das estruturas (em geral nanoestruturas) formadas pelos aglomerados citados em (ii),
- iv) A orientação dos estados sp^2 e
- v) A quantidade de átomos de hidrogênio (ou outros) presentes na estrutura carbônica.

São os estados ligantes e antiligantes de sítios sp^3 (respectivamente σ e σ^*) que governam as propriedades mecânicas de um filme de a-C(:H), ficando as características eletromagnéticas determinadas pelos sítios, também ligantes e antiligantes, sp^2 (π e π^*) [7 – 9,16,18 – 21]. Contudo, filmes com a mesma quantidade de estados sp^3 e átomos de hidrogênio em sua estrutura, porém, com diferentes aglomerados ou orientações de sp^2 , ou ainda, com diferentes diâmetros para estes aglomerados, podem apresentar propriedades ópticas e eletrônicas distintas [7,22].

Classificam-se as ligas carbohidrogenadas em quatro categorias ou espécies. São elas:

- 1) Filmes de a-C:H com as mais altas concentrações de H em suas estruturas (40 – 60%). Estes filmes podem constituir-se de até 70% de estados híbridos do tipo sp^3 , todavia, sendo a maioria destes estados compostos por ligações

químicas entre átomos de carbono com hidrogênio ($sp^3C - H$ ao invés de $sp^3C - C$), formando estruturas terminais que resultam em um filme mais mole (“Soft”) e menos denso [7,8]. Tais materiais são habitualmente designados por filmes do tipo PLC (*do inglês Polymer-Like Carbon*) e têm a energia de suas bandas proibidas aproximadamente entre os valores de 2 a 4 eV [7,8]. Usualmente, estes filmes são confeccionados através da técnica conhecida como PECVD (*Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition*) operando em baixas tensões de polarização ($E_{Plasma}^{ions} < 100 \text{ eV}$) [23 – 25].

2) *Filmes de a-C:H com quantias intermediárias de H em suas estruturas* (20 – 40%). Mesmo apresentando uma quantidade global inferior de estados híbridos sp^3 , em relação às amostras tipo PLC, este tipo de filme possui uma maior quantidade de ligações covalentes entre átomos de carbonos do tipo $sp^3C - C$, as quais resultam em um material com melhores propriedades mecânicas [7,8]. Apresentando uma energia de banda proibida que pode variar de 1 a 2 eV [7,8], a esta classe de amostra é dada a denominação de tipo diamantina ou, como largamente utilizado, tipo DLC (*do inglês Diamond-Like Carbon*). Filmes DLC são depositados por mais de um tipo de técnica como ECR (*Electron Cyclotron Resonance*) [7], PECVD (*Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition*) [23,24,26], ou ainda, através da técnica de Sputtering associada ao uso de gases reativos (*como o H₂*) [24 – 29]. Lembrando que DLC’s são obtidos por estas técnicas, quando operadas em tensões de polarização moderadas, da qual resultam energias da ordem de 100 eV por C^+ gerado, como prevêem os modelos de subimplantação [30 – 33].

3) *Ligas, hidrogenadas ou não, de carbono amorfo altamente tetraédrico, ou simplesmente, filmes ta-C(:H)*. Estes materiais formam a categoria de filmes com os mais altos valores para a razão $\frac{sp^3}{sp^2}$ ($> 70\%$), assim como as mais altas quantias de ligações do tipo $sp^3C - C$. É também dentro desta categoria que encontramos os filmes mais densos ($\sim 2.4 \frac{g}{cm^3}$) [7], duros ($\sim 80 \text{ GPa}$) [7,8,22,34 – 37,138] e com os maiores valores para o módulo de Young ($\sim 710 -$

805 GPa) [138]. Com a energia de sua banda proibida ~ 2.4 eV, estas amostras são obtidas por meio de técnicas de deposição que proporcionam plasmas densos e com estreita distribuição de energia para seus íons (C^+), como ERC [38,39], FCVA (*do inglês Filtered Cathodic Vacuum Arc*) [40] e ablação à laser (PLD – *Pulsed Laser Deposition*) [41,42], por exemplo.

- 4) *Filmes de a-C(:H) com baixas proporções de H (< 20%), possuindo altas concentrações de estados e aglomerados de estados híbridos sp^2 . Conseqüentemente, em função de uma maior presença destes sítios sp^2 e sua disposição em aglomerados, a energia da banda proibida deste tipo de material é baixa (< 1 eV) [8,16,43]. E pelas proximidades de suas propriedades às do grafite, estas amostras são chamadas de GLC (*do inglês Graphite-Like Carbon*). Comumente, tais amostras são confeccionadas através de técnicas como PECVD (operando em altos valores de bias [23,24]), Sputtering ou Magnetron Sputtering [29], entre as mais conhecidas.*

1.3 – *a-C(:H)* & Aplicações

Em razão de sua fantástica capacidade plástica, que como vimos acima, alicerçada na habilidade que átomos de carbono têm de se apresentar em distintos estados de hibridização (*ver figura 1.2*), de estabelecerem ligações fortes e, principalmente, estáveis com vários elementos da tabela periódica e, a partir destas possíveis combinações, ter suas propriedades mecânicas e opto – eletromagnéticas alteradas, é que permitem que amostras amorfas baseadas em carbono possuam propriedades macroscópicas como:

- i) Altos valores para a dureza [7,8,22,34 – 37,44,138],
- ii) Baixo coeficiente de fricção e rugosidade [4,7,8,44,138],
- iii) Inércia química [7,44],
- iv) Transparência no infravermelho [7,8,44],
- v) Boa emissão eletrônica e efeito de campo [8,45 – 48],
- vi) Estabilidade térmica [49 – 52] e
- vii) Bio e Hemocompatibilidade [7,8,44,53 – 63].

Somando a estas propriedades macroscópicas listadas, o fato de que o conjunto de características microscópicas, responsáveis por tais propriedades, relaciona-se de maneira direta com a técnica de deposição escolhida (*e, conseqüentemente, também de maneira direta como seus parâmetros de controle como bias, pressão de deposição, fluxo de gás(es), e etc.*), compreendemos a escolha, como potenciais candidatos, dos filmes de amorfos de carbono aos mais diversos campos de aplicação, estendendo-se desde as aplicações em metalurgia [7,8] até às clínicas [7,53 – 63], passando também pela indústria de informática [7,8] e sistemas microeletromecânicos (*denotados por MEMS – Micro – Electromechanical Systems*) [4,7,8,64 – 67].

1.4 – Campos de Aplicações

REVESTIMENTOS

Por suas excelentes propriedades tribológicas, como alto valor para dureza e baixos valores para o coeficiente de atrito e rugosidade, amostras do tipo ta-C(:H) e, principalmente, as do tipo DLC têm sido aplicadas com sucesso em revestimentos para diversos tipos de dispositivos como:

- i) Discos rígidos (*ver figura 1.3*) [4,8,68 – 71],
- ii) Cabeçotes magnéticos de leitura [72 – 74],
- iii) Peças automotivas [4],
- iv) Lâminas de aparelhos de barbear [4,75],
- v) Janelas ópticas [4],
- vi) Barreiras (*antidifusão*) para gases [91 – 95].

Por serem quimicamente inertes, são aplicadas como:

- vii) Elementos ou camadas anticorrosão para dispositivos e peças que necessitem operar em ambientes inóspitos como meios salinos ou ácidos [8,78],

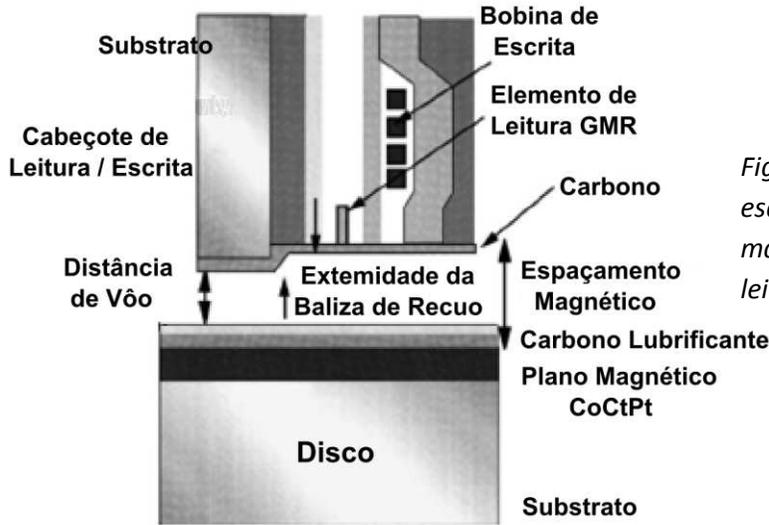


Figura 1.3 – Diagrama esquemático de um disco magnético e um cabeçote leitor/impressor [8,71].

Quando associadas a outros tipos de filmes, sobretudo as amostras ta-C(:H), podem ser utilizadas como revestimentos para formação de:

- viii) Camadas duplas antirrefletoras para células fotovoltaicas [79].

Em adição a isso, lembrando das boas propriedades bio/hemocompatíveis destas amostras, testes *in vitro* e *in vivo* têm mostrado que estes materiais podem ser utilizados para:



Figura 1.4 – Partes de uma prótese de cabeça femoral revestida por carbono amorfo do tipo DLC [44].

- ix) Próteses e implantes ortopédicos (ver figura 1.4) e ortodônticos [4,7,8,44,80 – 82],
- x) Válvulas cardíacas [44],

- xi) Desobstruidores arteriais (“Stents”) (ver figura 1.5) [44,83 – 86],
- xii) Pinos de fixação óssea [44],
- xiii) Lentes de contato [76 - 77],
- xiv) Guia para cateteres e “Stents” [44,87 – 89] e,
- xv) Instrumentos neurocirúrgicos (materiais neurocompatíveis) [44,90].

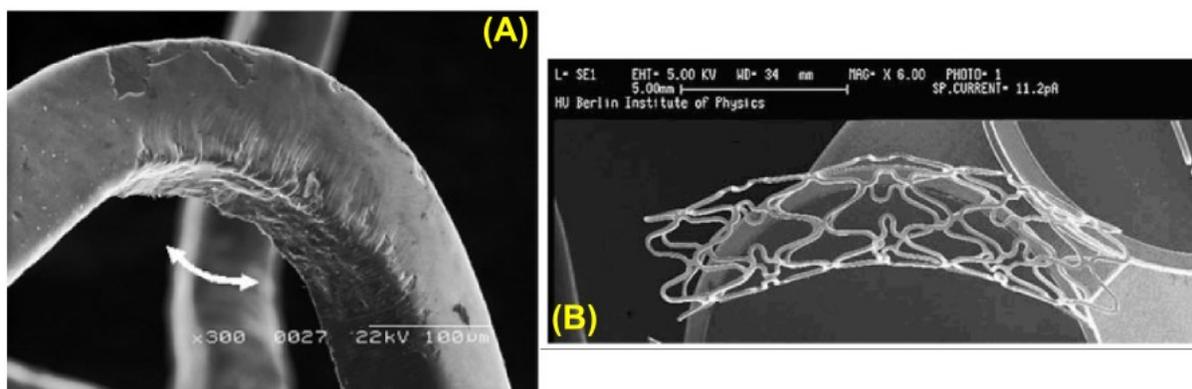


Figura 1.5 – (A) Desobstruidor arterial (“Stents”) revestido por filme carbohidrogenado tipo DLC antes do seu processo de expansão. A seta mostra a direção de expansão. Fraturas do tipo “escamação” e “trincas” podem ser percebidas, revelando para este tipo de filme depositado, necessidades de aprimoramento mecânico, tanto quando submetido a stress tensivo como compressivo. Interplanos metálicos, em filmes de a-C(:H), têm se mostrado bastante promissores nas reduções de tais tipos de fraturas. (B) “Stent” (visão geral) revestido por biodiamante [44,83 – 86].

Por não apresentarem as mesmas (ou sequer próximas) propriedades tribológicas como às encontradas em amostras do tipo DLC e ta-C(:H), tanto as amostras do tipo PLC como GLC não são muito encontradas (ou recomendadas) cumprindo o papel de agentes de revestimento protetor, com uma exceção feita às ligas carbonitretadas ($a - C_{1-x}N_x$) ricas em estados sp^2 .

Quando nitrogênio é introduzido em amostras tipo GLC, um aspecto não usual destas amostras de $a - C_{1-x}N_x$ é que deposições abaixo de 200°C resultam em amostras nanoestruturadas [7], revelando uma grande presença de sítios sp^2 entrelaçados (sp^2 cross-linked structures), favorecendo, dessa forma, as boas performances tanto para a dureza como para a recuperação elástica (elastic recoil) do filme formado. Neste caso, o aprimoramento destas propriedades citadas não se relaciona com o aumento de estados

sp^3 (como acontecem em amostras tipo DLC e *ta-C(:H)*) e sim, com o aumento na desordem (ou potencial de desordem) do filme [96 – 103].

Revestimentos à base de materiais carbonitretados ($C_{1-x}N_x$) são bons concorrentes para amostras DLC e *ta-C(:H)* em certas aplicações, uma vez que, também possuem propriedades atraentes como baixo coeficiente de atrito, boa durabilidade e dureza e por possuírem menores valores para o stress interno, sobretudo os de caráter compressivo [7]. Amostras de $a - C_{1-x}N_x$ podem ser sintetizadas a partir de diversas técnicas de deposição, baseadas em tecnologia de plasma [104 – 107] e, assim como amostras do tipo DLC e *ta-C(:H)*, possuem potencial para aplicações em discos rígidos e cabeçotes magnéticos de leitura.

Nitretos de carbono têm sido intensamente investigados após a previsão de Liu e Cohen [108] de que uma liga carbonitretada na estequiometria $\beta - C_3N_4$ poderia, pelo menos em teoria, apresentar propriedades tribológicas (com destaque para a dureza) superiores às do diamante. Mais de 20 anos se passaram após esta previsão e tal fase ultradura nunca foi experimentalmente observada e/ou reportada na literatura, pelo menos em volume suficiente para realização de medidas de dureza. O problema resulta da grande dificuldade que existe na obtenção da estequiometria proposta, ou seja, na dificuldade em se compor uma liga carbonitretada estável com 75% de sua constituição composta apenas por átomos de nitrogênio. Além disso, em amostras onde as maiores proporções de nitrogênio são obtidas, ocorre um aumento de fases tipo sp^2 para o carbono [7]. Estes sítios não favorecem a formação de filmes duros [8], a menos que estruturas entrelaçadas destas fases (sp^2 cross-liked) sejam formadas. Todavia, mesmo em amostras ricas em estruturas de sp^2 entrelaçadas, a dureza fica muito aquém tanto daquela apresentada pelo diamante (~ 100 GPa) como daquela fase ultradura prevista por Liu e Cohen.

Uma nova classe de materiais à base de ligas amorfas carbometálicas (*metal/amorphous carbon – a-C:M* [7]) vêm emergindo como uma importante categoria de materiais para os mais diversos tipos de revestimentos (como os acima colocados) [109]

– 112]. Dentro dessa mesma categoria emergente de materiais, a utilização da prata (*Ag*), faz com que este tipo de liga, que já apresenta propriedade bio/hemocompatível, passe a apresentar também atividade bactericida [7]. Dessa forma, ligas a-C:Ag aparecem como candidatas muito promissoras para aplicações em revestimentos de próteses ortopédicas (*ver figura 1.4*) e ortodônticas [80 – 82], equipamentos clínicos utilizados em intervenções cirúrgicas (*bisturis, tesouras, agulhas de suturas, etc.*) [44], aplicações ópticas como lentes de contato [44,76,77,113 – 115], assim como para aplicações em tribologia e lubrificantes sólidos [64,116 – 119]. No caso específico de aplicações biomédicas, este tipo de material é também muito atraente. Além do fato de minimizar as probabilidades de rejeição e reações alérgicas por parte das defesas naturais do organismo (*macrófagos*) [44], ele também pode atuar minimizando os processos inflamatórios devido à sua capacidade bactericida.

Por último, também na área de revestimentos e lubrificantes sólidos, gostaríamos de mencionar a aplicação de filmes à base de carbono em sistemas microeletromecânicos, ou simplesmente MEMS [4,7,8,64]. Tais mecanismos surgiram no final da década de 80 [65 – 67] e, alavancados pelo desenvolvimento das nanociências em geral, têm cada vez mais se feito presente no cotidiano das pessoas, em aplicações como os mecanismos de disparo de “*airbags*” [120], circuitos de microcanais, responsáveis pela condução da tinta, em impressoras de jato de tinta de baixo custo [121], em micromoduladores de luz presentes em projetores e aparelhos de televisão de alta definição [122], etc.

Em relação às miniaturizações, em direção às escalas cada vez mais reduzidas (*figura 1.6*), o efeito da força da gravidade começa a perder em importância para outros tipos de forças, como as de *Van de Waals* e as próprias interações químicas [123]. Com isso, os lubrificantes usualmente utilizados em macroescalas (*como os lubrificantes líquidos*) deixam de ter o efeito desejado, uma vez que, em função de sua viscosidade, problemas sérios de dissipação podem tornar estes MEMS mais lentos, negligenciando, desse modo, uma de suas principais vantagens que é a baixa inércia, a qual permite comutações mecânicas rápidas (*mechanical switching*) [64].

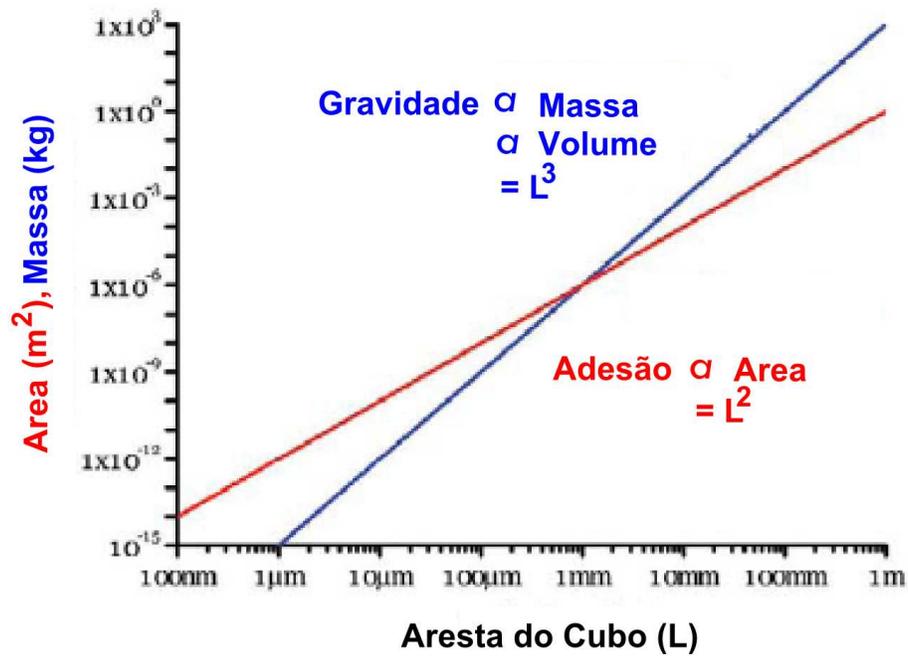


Figura 1.6 – Variação das forças de gravidade e aderência modeladas para um cubo de faces perfeitas e de arestas (L). Note como a força de aderência cai linearmente em razão da área de contato, enquanto a da gravidade cai com o volume [64,123].

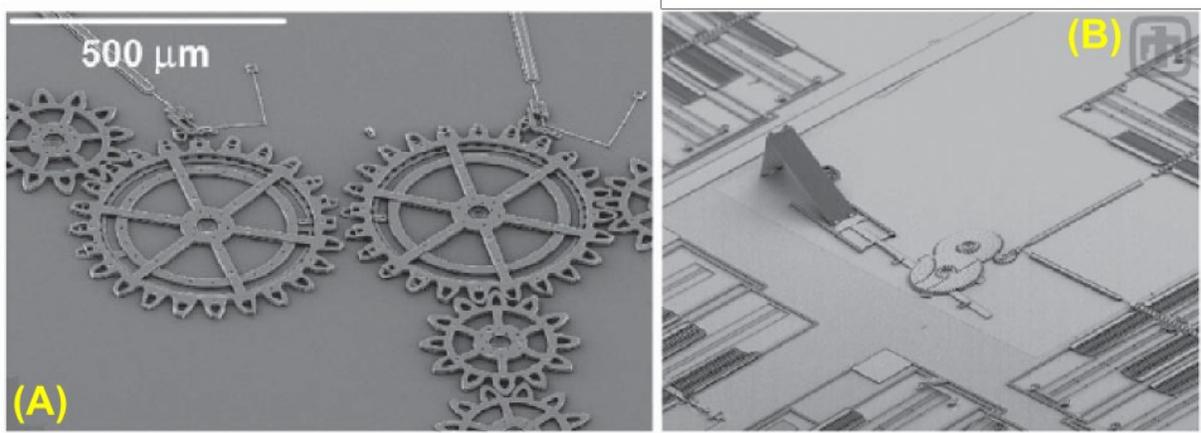


Figura 1.7 – Sistemas MEMS de: (A) Engrenagens encaixadas e (B) Espelhos e canais [64].

É dentro desse cenário, que a inércia química, dureza, e baixo coeficiente de atrito dos filmes DLC e ta-C(:H) ganham posições de destaque, pois, deixam de atuar apenas como revestimentos protetores e passam a desempenhar também o papel de lubrificantes sólidos [116 – 119] para estes tipos de sistemas em miniatura (ver figura 1.7).

1.5 – Os Desafios à Aplicação dos Materiais à base de Carbono Amorfo

A principal restrição e limitação para a aplicação dos materiais à base de carbono amorfo, ainda repousa na falta de boa aderência destes filmes com alguns substratos; resultado de valores ainda elevados para o stress interno das amostras (*de caráter compressivo na maioria dos casos*). Além disso, outros fatores que dificultam algumas aplicações em larga escala são a falta de uniformidade e as baixas taxas de crescimento, proporcionadas por algumas técnicas de deposição. Por exemplo, as amostras de ta-C(:H) crescidas por meio de FCVA, técnica que fornece filmes com os maiores valores dureza, também são aquelas que apresentam os mais altos valores para stress compressivo e as maiores taxas de “*delaminação*” em relação a substratos como vidro “*corning*” e safira, entre outros.

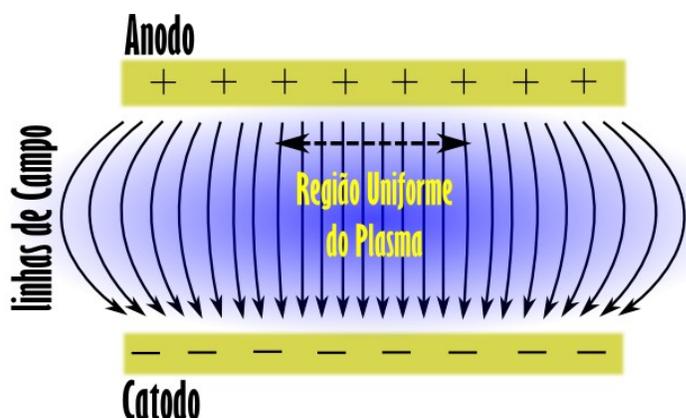


Figura 1.8 – Representação esquemática de um processo de plasma para deposição de filmes tipo PECVD. As linhas de campo visam enfatizar os efeitos de distorção, promovido nas regiões de borda, e a presença de uma região uniforme centralmente localizada.

Deposições por meio de técnicas como PECVD, apresentam regiões não uniformes no plasma formado, principalmente nas bordas dos eletrodos, onde, justamente por efeitos de borda, os campos criados têm suas linhas de campo distorcidas. Tendo isso em mente, projetando eletrodos de tamanho grandes o suficiente para proporcionar uma região onde as linhas de campo sejam praticamente uniformes, resultando assim em uma região de plasma também uniforme (*ver figura 1.8*), obtém-se amostras com espessuras bastante homogêneas ao longo de todo o substrato escolhido. Além disso, dependendo das condições empregadas para a deposição (*como pressão de deposição, bias, gás precursor, etc.*), podemos obter taxas de deposições suficientemente altas [8,124,125], sem comprometer potenciais aplicações industriais de filmes de carbono.

Visando superar ou, pelo menos, minimizar os problemas de homogeneidade, stress e aderência, alguns procedimentos têm sido propostos, como:

- i) Introdução de interplanos metálicos de cromo e titânio, que têm se mostrado como um possível caminho na promoção de uma maior aderência entre filme e substrato [7,126,127].
- ii) Tratamentos de substrato pré-deposição, como a limpeza por meio de “*etching*” à plasma (*em geral de algum gás inerte como argônio*) ou ainda por meio de processos de implantação iônica, também em estágio pré-deposição do filme [7,128 – 130], buscando a maximização da aderência entre filme e substrato..
- iii) Introdução de alguns metais, nas já apresentadas ligas carbometálicas $a - C : M$ ou $(a - C : H) : M$, onde $M = Cu, Ni, Ti$ ou Ag . A literatura mostra que em alguns casos são obtidos filmes mais duros [7,119,131 – 134].
- iv) Outra técnica encontrada na literatura, que possibilita a relaxação dos níveis de stress de um material à base de carbono, consiste na confecção de filmes em forma de múltiplos planos (*Multilayers*), ou seja, por meio de uma seqüência de deposição, na qual, são variadas as micro(*nano*)características de cada plano, como por exemplo, a razão $\frac{sp^2}{sp^3}$ [7,135 – 137].

1.6 – *Objetivos Desse Trabalho de Doutorado*

Partindo das boas propriedades macroscópicas (*alto valor para dureza, baixo coeficiente de atrito e bio/hemocompatibilidade, entre outras*) dos filmes amorfos baseados em carbono, como anteriormente colocadas, nesse trabalho de doutorado é proposto o uso de tais amostras como potenciais candidatas na preparação de agulhas (*ou sementes*) braquiterápicas, utilizadas em tratamentos localizados de câncer, como o de próstata, por exemplo.

A inovação em tal proposição reside no fato de que ao invés de preparar e alocar o radiofármaco (*no caso o ^{125}I*) em um material cerâmico, para posteriormente revesti-los por um segundo material biocompatível de titânio, propomos um método no qual átomos de ^{124}Xe são incorporados durante a deposição do filme de carbono, o qual, por também ser biocompatível, dispensa a necessidade do uso do revestimento de *Ti*. A escolha do ^{124}Xe como elemento a ser implantado deve-se à capacidade do mesmo em ser transmutado para ^{125}I , via bombardeio de nêutrons térmicos. Além disso, cerâmicas costumam ser materiais caros, ao passo que filmes de carbono podem ser obtidos diretamente a partir de grafite ou gases precursores como metano, eteno, acetileno, etc., de fácil aquisição.

Por se tratar de um gás muito caro (*da ordem de US\$ 20.000,00/litro*), também foi objetivo fundamental nesse trabalho a elaboração, desenvolvimento e implementação de um sistema de deposição de filmes que, ao mesmo tempo em que possibilitasse a confecção de amostras de carbono com átomos de *Xe* implantados, também o fizesse consumindo a menor quantidade possível de gás *Xe*. Para tal, desenvolvemos um sistema capaz de realizar deposições de amostras livre de bombeamento de vácuo no decorrer do processo, obtendo, dessa forma, reduções no consumo de gases que chegam a ordens de grandeza quando comparadas aos tradicionais procedimentos realizados com bombeamento. Além disso, este sistema permite o uso de duas diferentes técnicas, ou modalidades, de deposição: sputtering e PECVD.

1.7 – Referências

- [1] F.J. Fitzgerald, J. of the Franklin Institute 154 (1902) 321.
- [2] O. Manville, Comptes Rendus Hebdomadaires des Seances de Lacademie des Sciences 142 (1906) 1190.
- [3] O. Manville, Comptes Rendus Hebdomadaires des Seances de Lacademie des Sciences (1906) 1523.
- [4] D.S. Grierson and R.W. Carpick, Nanotoday 2 (2007) 12.
- [5] K.S. Novoselov et. al., Science 306 (204) 666.
- [6] J.E. Dahl et. al., Science 299 (2003) 96.
- [7] C.A. Charitidis, Int. J. of Refractory Metals & Hard Materials 28 (2010) 51.
- [8] J. Robertson, Material Science and Engineering R 37 (2002) 129.
- [9] J. Robertson, Adv. Phys. 35 (1986) 317.

- [10] W. Jacob and W Moller, Appl. Phys. Lett. 63 (1993) 1771.
- [11] R. Zallen, The Physics of Amorphous Carbon, 1983, John Wiley & Sons, Inc.
- [12] F. Li and J.S. Lannin, Phys. Rev. Lett. 65 (1990) 1905.
- [13] D.F.R. Mildner and J.M. Carpenter, J. Non-Cryst. Sol. 47 (1982) 391.
- [14] K.W.R. Gilkes, P.H. Gaskell and J. Robertson, Phys. Rev. B 51 (1995) 12303.
- [15] A.C. Ferrari, A. LiBassi, B.K. Tanner et.al., Phys. Rev. B 62 (2000) 11089.
- [16] J. Robertson and E.P. O'Reilly, Phys. Rev. B 35 (1987) 2946.
- [17] C.W. Chen and J. Robertson, J. Non-Cryst. Sol. 227/228 (1998) 602.
- [18] Marie-Luce Theye and Valérie Paret, Carbon 40 (2002) 1153.
- [19] J. Robertson, Mater. Sci. Forum 52 (1990) 125.
- [20] R.C. barklie, Diam. Rel. Mat. 10 (2001) 174.
- [21] H.J. von Bardeleben, J.L. Cantin, A. Zeinert, B. Racine, K. Zellama and P.N. Hai, Appl. Phys. Lett. 78 (2001) 2843.
- [22] A.C. Ferrari and J. Robertson, Phys. Rev. B 61 (2000) 14095.
- [23] P. Koidl, C. Wagner, B. Dischler, J. Wagner and Ramsteiner, Appl. Opt. 52(52-53) (1989) 41.
- [24] M.A. Tamor, W.C. Vassel and K.R. Carduner, Appl. Phys. Lett. 58 (1991) 592.
- [25] S.F. Yoon, K.H. Tan, Rusli and J. Ahn, Appl. Phys. 91 (2002) 1634.
- [26] C. Casiraghi, A.C. Ferrari and J. Robertson, Phys. Rev. B 72 (2005) 085401.
- [27] O. Durand-Drouhin, M. Benlahsen, M. Clin and K. Zellama, Appl. Phys. 91 (2002) 867.
- [28] T. Schwarz-Selinger, A. von Keudell and W. Jacob, Appl. Phys. 86 (1999) 3988.
- [29] B. Popescu, A. Tagliaferro, F. de Zan and E.A. Davis, J. Non-Cryst. Sol. 266 (2000) 803.
- [30] J. Robertson, Pure Appl. Chem. 66 (1994) 1789.
- [31] J. Robertson, Diam. Rel. Mat. 2 (1993) 984.
- [32] J. Robertson, Diam. Rel. Mat. 3 (1994) 361.
- [33] J. Robertson, Radiat. Effect 142 (1997) 63.
- [34] A.C. Ferrari, J. Robertson, R. Pastorelli, M.G. Beghi and C.E. Bottani, Appl. Phys. Lett. 75 (1999) 1893.
- [35] M. Bonelli, A.C. Ferrari, A. Fioravanti, A. Li Bassi, A. Miotello and P.M. Ossi, Eur. Phys. B 25 (2002) 269.
- [36] M. Weiler, S. Sattel, T. Giessen, K. Jung, V.S. Veerasamy, et. al., Phys. Rev. B 53 (1996) 1594.
- [37] L.Y. Huang, K.W. Xu, J. Lu and B. Guelorget, Diam. Rel. Mat. 16 (2007) 1882.
- [38] N.A. Morrison, S.E. Rodil, A.C. Ferrari, J. Robertson and W.I. Milne, Thin. Sol. Films 337 (1999) 71.
- [39] M. Weiler, K. Lang and J. Robertson, Appl. Phys. Lett. 72 (1998) 1314.
- [40] P.J. Martin and A. Bendavid, Thin Sol. Films 394 (2001) 1.
- [41] A.A. Voevodin, M.S. Donley and J.S. Zabinski, Surf. Coat. Technol. 92 (1997) 42.
- [42] A.A. Voevodin and M.S. Donley, Surf. Coat. Technol. 82 (1996) 199.
- [43] J. Robertson, Diam. Rel. Mat. 4 (1995) 297.
- [44] R.K. Roy and K.R. Lee, J. Biomedical Materials Research Part B 83B (2007) 72.
- [45] W.P. Wuang, H.C. Wen, S.R. Jian, H.Z. Cheng, J.S.C. jang, et. al., Appl. Surf. Sci. 256 (2010) 2184.
- [46] M. Deguchi and A. Taomoto, Vacuum 84 (2009) 438.
- [47] H.F. Liang, Z.H. Liang, C.L.Liu and L.G. Meng, Appl. Surf. Sci. 256 (2010) 1951.
- [48] A.T.T. Koh, J. Hsieh and D.H.C. Chua, Appl. Surf. Sci. 256 (2009) 178.
- [49] Z.L. Akkerman, H. Efstathiadis and F.W. Smith, J. Appl. Phys. 80 (1996) 3068.
- [50] Ch. Wild and P. Koidl, Appl. Phys. Lett. 51 (1987) 1506.
- [51] F.L. Freire, L.G. Jacobsohn, D.F. Franceschini and S.S. Camargo, J. Vac. Sci. Technol. A 18 (2000) 2344.

- [52] X. Jiang, W. Beyer and K. Reichelt, *J. Appl. Phys.* 88 (1990) 1378.
- [53] L.A. Thomson, F.C. Law, N. Rushton and J. Franks, *Biomaterials* 12 (1991) 37.
- [54] A.C. Evans, J. Franks and P.J. Revell, *Surf. Coat. Technol.* 47 (1991) 662.
- [55] E. Mitura, S. Mitura, P. Niedzielski, Z. Has, R. Wolowiec, et. al., *Diam. Rel. Mat.* 3 (1994) 896.
- [56] P. Yang, S.C.H. Kwok, P.K. Chu, Y.X. Leng, J.Y. Cheng, J. Wang and N. Huang, *Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. Sect. B* 206 (2003) 721.
- [57] L.J. Yu, X. Wang, X.H. Wang and X.H. Liu, *Surf. Coat. Technol.* 128/129 (2000) 484.
- [58] N. Nurdin, P. Francois, M. Moret, K. Unal, J. Krumeich, B.O. Aronson and P. Descouts, *Eur. Cells Mater.* 5 (2003) 17.
- [59] M.I. Jones, I.R. McColl, D.M. Grant, K.G. Parker and T.L. Parker, *Diam. Rel. Mat.* 8 (1999) 457.
- [60] S. Linder, W. Pinkowski and M. Aepfelbacher, *Biomaterials* 23 (2002) 767.
- [61] M. Mohanty, T.V. Anilkumar, P.V. Mohanan, C.V. Muraleedharan, G.S. Bhuvaneshwar, et. al., *Biomol. Eng.* 19 (2002) 125.
- [62] D. Sheeja, B.K. Tay and L.N. Nung, *Diam. Rel. Mat.* 13 (2004) 184.
- [63] S. Logothetidis, *Diam. Rel. Mat.* 16 (2007) 1095.
- [64] H.K. Seong, B.A. David and M.T. Dugger, *Nanotoday* 2 (2007) 22.
- [65] L.S. Fan, et. al., *IEEE Trans. Electron Devices* 35 (1988) 724.
- [66] L.S. Fan, et.al., *Sens. Actuators* 20 (1989) 41.
- [67] W.S.N Trimmer and K.J. Gabriel, *Sens. Actuators* 11 (1987) 189.
- [68] M.F. Doemer and R.L. White, *MRS Bull.* (1996) 28.
- [69] B. Bhushan, *Diam. Rel. Mat.* 8 (1999) 1985.
- [70] J. Robertson, *Thin. Sol. Films* 383 (2000) 81.
- [71] P. Goglia, J. Berkowitz, J. Hoen, A. Xidis and L. Stover, *Diam. Rel. Mat.* 10 (2001) 271.
- [72] H.Y. Zang, M.L. Tan, Z.Y. Zhu, Y.L. Wang, H.T. Ma and J.C. Han, *Surf. Coat. Technol.* 202 (2008) 3451.
- [73] T. Ohana, K. Yamamoto, T. Nakamura, A. Tanaka, Y. Osawa, H. Yoda, M. Sahashi and Y. Koga, *Diam. Rel. Mat.* 10 (2001) 1093.
- [74] B.L. Vlcek, B.L. Sargent, J.L. Lauer, S.K. Ganapathi and F.E. Talke, *Wear* 170 (1993) 173.
- [75] A. Erdemir and C. Donnet, *Modern Tribology Handbook*. B. Bhushan, (ed.) CRC Press, Boca Raton, 2 (2001) 465.
- [76] V.V. Sleptsov, V.M. Elinson, N.V. Simakina, A.N. Laymin, I.V. Tsygankov, A.A. Kivaev, A.D. Musina, *Diam. Rel. Mat.* 5 (1996) 483.
- [77] V.M. Elinson, V.V. Sleptsov, A.N. Laymin, V.V. Potraysay, L.N. Kostuychenko, A.D. Moussina, *Diam. Rel. Mat.* 8 (1999) 2103.
- [78] L. Kavan, *Chem. Rev.* 97 (1997) 3061.
- [79] M.H. Oliveira Jr, D.S. Silva, A.D.S. Côrtes, M.A.B. Namani and F.C. Marques, *Diam. Rel. Mat.* 18 (2009) 1028.
- [80] R. Narayan, *Mater. Sci. Eng. C* 25 (2005) 405.
- [81] G. Dearnaley and J.H. Arps, *Surf. Coat. Technol.* 200 (2005) 2518.
- [82] M.L. Morrison, et. al., *Diam. Rel. Mat.* 15 (2006) 138.
- [83] K. Gutensohn, C. Beythien, J. Bau, T. Fenner, P. Grewe, R. Koester, K. Padmanaban and P. Kuehnl, *Thromb. Res.* 99 (2000) 577.
- [84] A.L. Bartorelli, D. Trabatttoni and P. Montorsi, *Catheter Cardiovasc. Interv.* 55 (2002) 150.
- [85] M. Ball, A. O'Brien, F. Dolan, G. Abbas and J.A. McLaughlin, *J. Biomed. Mater. Res. A* 70 (2004) 380.
- [86] D. Antonucci, A. Bartorelli, R. Valentin, P. Montorsi, G.M. Santoro, F. Fabbicocchi, et; al., *Am. J. Cardiol.* 85 (2000) 821.

- [87] P.D. Maguire, J.A. McLaughlin, T.I.T. Okpalugo, P. Lemoine, P. Papakonstantinou, E.T. MacAdams, et. al., *Diam. Rel. Mat.* 14 (2005) 1277.
- [88] J.A. McLaughlin, B. Meenam, P. Maguire and N. Jamieson, *Diam. Rel. Mate.* 5 (1996) 486.
- [89] T. Hasebe, Y. Matsuokoda, H. kodama, T. Saito, S. Yohena, A. Kamijo, N. Shiraga, et. al., *Diam. Rel. Mat.* 15 (2006) 129.
- [90] M.J. Ignatius, N. Shawhney, A. Gupta, B.M. Thibadeau, O.R. Monteiro and I.G. Brown, *J. Biomed. Mater. Res.* 40 (1998) 264.
- [91] N. Boutroy, Y. Pernel, J.M. Rius, F. Auger, H.J. von Bardeleben, J.L. Cantin, et. al., *Diam. Rel. Mat.* 15 (2006) 921.
- [92] C. Wild and P. Koidl, *Appl. Phys. Lett.* 37 (2002) 129.
- [93] G.A. Abbas, S.S. Roy, P. Papakonstantinou and J.A. McLaughlin, *Carbon* 43 (2005) 303.
- [94] M. Yoshida, T. Tanaka, S. Watanabe, M. Shinohara, J.W. Lee and T. Takagi, *Surf. Coat. Technol.* 174 (2003) 1033.
- [95] S. Yamamoto, H. kodama, T. Hasebe, A. Shirkura and T. Suzuki, *Diam. Rel. Mat.* 14 (2005) 1112.
- [96] N. Hellgren, M.P. Johansson, E. Broitman, L. Hultman and J.E. Sundgren, *Phys. Rev. B* 59 (1999) 5162.
- [97] I. Jimenez, R. Gago, J.M. Albella, D. Caceres and I. Vergara, *Phys. Rev. B* 62 (2000) 4261.
- [98] W.J. Gammon, D.I. Malyarenko, O. Kraft, G.L. Hoatson, A.C. Reilly and B.C. Holloway, *Phys. Rev. B* 66 (2002) 153402.
- [99] W.J. Gammon, G.L. Hoatson, B.C. Holloway, R.L. Vold and A.C. Reilly, *Phys. Rev. B* 68 (2003) 195401.1-1.8.
- [100] R.G. Lacerda and F.C. Marques, *Appl. Phys. Lett.* 73 (1998) 617.
- [101] J. Robertson, *Surf. Coat. Technol.* 50 (1992) 185.
- [102] P.C. Kelires, *Phys. Rev. Lett.* 73 (1994) 2460.
- [103] G.A.J. Amaratunga, M. Chhowalla, C.J. Kiely, I. Alexandrou and R.M. Devenish, *Nature (London)* 383 (1996) 321.
- [104] R. Kaltofen, T. Sebald and G. Weise, *Thin Solid Films* 290 (1996) 112.
- [105] B. Zhang, B. Wei, D.J. Sullivan and H.E. Gotts, *IEEE J. Trans. Magn.* 35 (1997) 3109.
- [106] A. Khurshudov, K. Kato and D. Sawada, *Tribol. Lett.* 2 (1996) 13.
- [107] E. Broitman, et. al., *Diam. Rel. Mat.* 9 (2000) 1984.
- [108] A.Y. Liu and M.L. Cohen, *Science* 245 (1989) 841.
- [109] N. Benchikh, et. al., *Thin Solid Films* 482 (2005) 287.
- [110] C. Corbella, E. Pacual, G. Oncins, C. Canal, J.L. Andujar and E. Bertran, *Thin Solid Films* 482 (2005) 293.
- [111] J.M. Ting and H. Lee, *Diam. Rel. Mat.* 11 (2002) 1119.
- [112] S. Zhang, X.L. Bui, X.T. Zeng and X. Li, *Thin Solid Films* 482 (2005) 138.
- [113] K. Chiba, T. Takahashi, T. Kageyama and H. Oda, *Appl. Surf. Sci.* 246 (2005) 48.
- [114] S. Hussain, R.K. Roy, A.K. Pal, *Mater. Chem. Phys.* 99 (2006) 375.
- [115] G. Matenoglou, G.A. Evangelakis, C. Kosmidis, S. Foulis, D. Papadimitriou and P. Patsalas, *App. Sur. Sci.* 253 (2007) 8155.
- [116] M. Kalin and J. Vizintin, *Thin Solid Films* 515 (2006) 2734.
- [117] W.H. Kao, Y.L. Su and S.H. Yao, *Vacuum* 80 (2006) 604.
- [118] C.P. Lungu, *Surf. Coat. Technol.* 200 (2005) 198.
- [119] Y. Pauleau and F. Thiéry, *Surf. Coat. Technol.* 180 (2004) 313.
- [120] K.H.L. Chau, et. al., *Sens. Actuator* 11 (1987) 189.
- [121] S. Verdonckt-Vandeboek, *Proc. SPIE* 3224 (1997) 180.
- [122] S.A. Henck, *Tribol. Lett.* 3 (1997) 239.

- [123] K. Kendall, *Science* 263 (1994) 1720.
- [124] P. Koidl, C. Wagner, B. Dischler, J. Wagner and M. Ramsteiner, *Mater. Sci. Forum* 52 (1990) 41.
- [125] J.W. Zou, K. Schmidt, K. Reichelt and D. Dischler, *J. Appl. Phys.* 67 (1989) 487.
- [126] D. Camino, A.H.S. Jones, D. Mercks and C.G. Teer, *Vacuum* 52 (1999) 125.
- [127] H. Ronkainen, S. Varjus, J. Koskinen and K. Holmberg, *Wear* 249 (2001) 260.
- [128] G.W. Malacyinski, A.A. Elmoursi, C.H. Leung, A.H. Hamdi and A.B. Campbell, *Mater. Res.* 15 (2000) 590.
- [129] H.H. Tong, O.R. Monteiro and I.G. Brown, *Surf. Coat. Technol.* 136 (2001) 211.
- [130] P.W. Shum, Z.F. Zhou and K.Y. Li, *Surf. Coat. Technol.* 166 (2003) 213.
- [131] Y. Pauleau, F. Thièry, V.V. Uglov, V.M. Anishchik, A.K. Kuleshov and M.P. Samtsov, *Surf. Coat. Technol.* 180 (2004) 102.
- [132] H. Dimigen, H. Hubush and R. Memming, *Appl. Phys. Lett.* 50 (1987) 1056.
- [133] V.V. Uglova, *Vacuum* 70 (2003) 181.
- [134] Y. Pauleau and F. Thièry, *Mater. Lett.* 56 (2002) 1053.
- [135] A.A. Voevodin, S.D. Walck and J.S. Zabinski, *Wear* 203 (1997) 516.
- [136] S. Anders, D.L. Callahan, G.M. Pharr, T.Y. Tsui and C.S. Bhatia, *Surf. Coat. Technol.* 94 (1997) 189.
- [137] S. Logothetidis, C. Charitidis, M. Gioti, Y. Panayiotatos, M. Handrea and W. Kautek, *Diam. Rel. Mat.* 9 (2000) 756.
- [138] D.S. Grierson, A.V. Sumant, A.R. Konicek, T.A. Friedmann, J.P. Sullivan and R.W. Carpick, *J. Appl. Phys.* 107 (2010) 033523.

Capítulo 2 – O Sistema de Deposição & Amostras

2.1 – Descrição do Sistema

Um dos objetivos deste trabalho de doutoramento foi idealizar, projetar e construir um sistema versátil de deposição de filmes com baixo consumo de gases (*reativos ou não*) no decorrer dos processos. A palavra versátil é aqui empregada no sentido de que, no mesmo sistema, é possível a utilização de mais de uma técnica, ou modalidade, de deposição; em nosso caso, DC/RF Sputtering e DC/RF PECVD (*do inglês Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*), ou seja, um sistema bimodal.

Trabalhos realizados, utilizando as citadas técnicas, associadas a baixos fluxos de gases não são difíceis de serem encontrados na literatura [1 – 10], enquanto o mesmo não ocorre quando deixamos de alimentar o sistema com um fluxo constante no decorrer da deposição, isto é, quando deixamos de bombear o sistema. Mais detalhes sobre as conseqüências observadas quando operamos um sistema a baixos fluxos, em direção a supressão completa do mesmo, serão abordadas e discutidas em detalhes nos capítulos 4 e 5 à frente. A partir deste ponto limitamo-nos a fornecer uma descrição mais detalhada do sistema de deposição desenvolvido, o qual foi responsável pela confecção das amostras investigadas no decorrer deste projeto de doutoramento.

Em síntese, para a confecção de amostras dentro de um regime de deposição o mais econômico possível, no que diz respeito ao consumo de gás(es), havia a necessidade de um sistema com as seguintes características gerais:

i) Volume reduzido, visando baixo consumo de gases no decorrer das deposições. Esta é uma condição importante ao se lidar com gases caros (*como no nosso caso, cujo objetivo está relacionado ao uso do gás puro do isótopo ^{124}Xe*).

ii) Sistema versátil, onde, na mesma unidade, pudéssemos trabalhar com mais de uma técnica, ou modalidade, de deposição.

Considerando que também queremos operar em condições em que não haverá o bombeamento de gases, é fundamental a presença das demais condições:

iii) Preciso controle de pressão e fluxo de gás(es) para que ocorra apenas a reposição daquela quantidade consumida na composição das amostras confeccionadas.

iv) Sistema de bombeamento de vácuo, pré-deposição (*pressão de base*), que nos possibilite atingir pressões as mais baixas possíveis, garantindo assim, uma atmosfera menos “contaminada” por elementos espúrios durante as deposições.

v) Relacionado ao item acima, auxiliando na obtenção de uma atmosfera mais limpa, um sistema de aquecimento de paredes que favoreça o processo de degasagem por parte de elementos indesejados como N_2 , O_2 , CO e CO_2 e principalmente H_2O em sua fase gasosa ($H_2O_{(g)}$).

vi) Acoplamento do sistema a um quadrupolo de massa, de modo que possamos acompanhar e verificar a composição das atmosferas utilizadas na confecção das amostras.

vii) Isolamento contra radiação para quando operarmos com fontes de rádio frequência na faixa de 13.5 MHz.

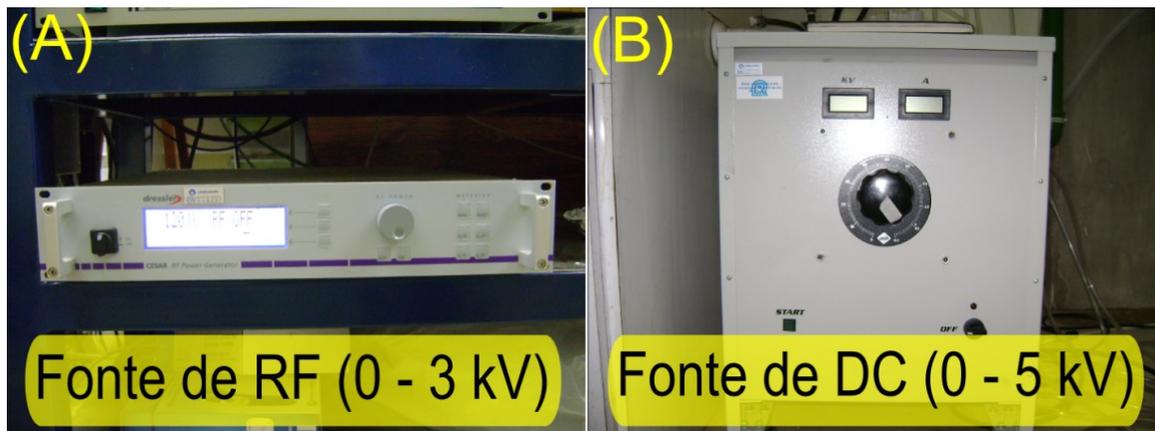


Figura 2.1 – Fontes (A) de RF e (B) DC utilizadas no decorrer dos trabalhos nas confecções das amostras.

A seguir, apresentamos em detalhes o sistema por nós construído que atende a cada uma das necessidades colocadas acima.

Por meio da utilização das fontes apresentadas na figura 2.1, é possível a deposição de filmes através das técnicas tanto de RF/DC sputtering como por RF/DC PECVD.

Tabela II.1 – Dados técnicos do sistema de deposição sem bombeamento.

Volume do Sistema (em Litros)	Pressão de Base Atingida (em torr)	Diâmetro dos Eletrodos (em polegadas)	Distância entre os Eletrodos (em polegadas)	Aquecimento do Anodo (em °C)
± 5.3	$10^{-8} - 10^{-9}$	2	2	até 600

O controle preciso de pressão e fluxo é feito por meio de um sistema de medidores *piranni*, *penning* e de membrana capacitiva (*modelo baratron*). O medidor capacitivo opera em sincronia com uma válvula de fluxo do tipo *Throttle* (ver figura 2.2 e 2.5), garantindo assim a passagem de gases para alimentar o sistema, apenas o suficiente para manter a pressão de trabalho previamente estabelecida.

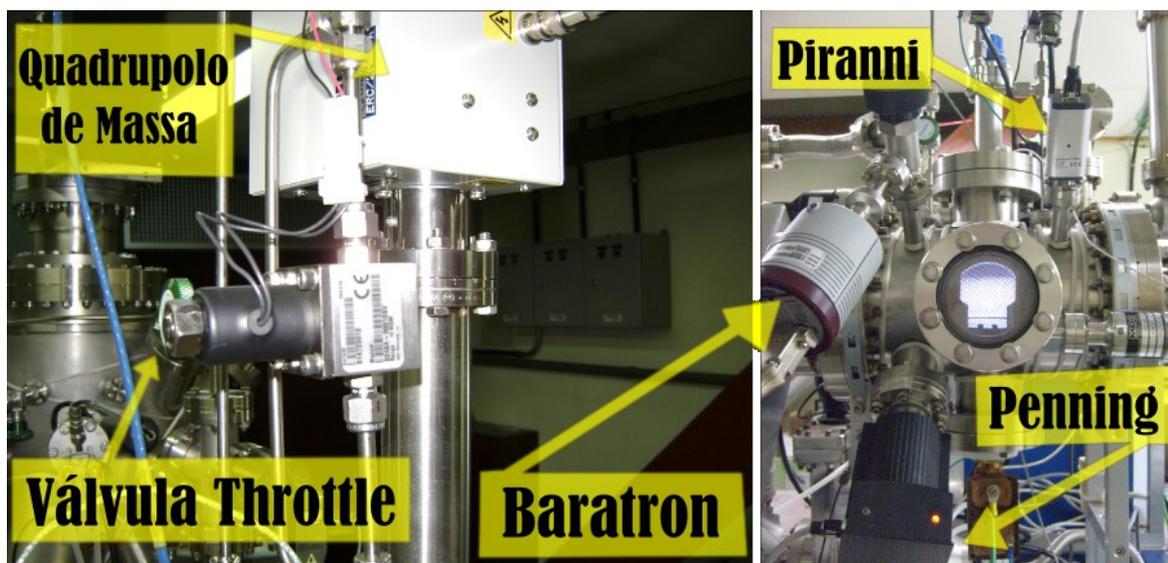


Figura 2.2 – Medidores de pressão, controlador de fluxo (válvula Throttle) e quadrupolo de massa, utilizados no sistema de deposição de filmes construído para este trabalho de doutoramento.

Como mostrado na tabela II.1 acima, o sistema atinge pressões de base da ordem de $10^{-8} - 10^{-9}$ torr; isso é possível graças a um sistema de bombeamento composto por três tipos bombas de vácuo que conduzem o sistema desde a pressão atmosférica

(760 torr) até as citadas pressões de base. São estas bombas: de diafragma, turbomolecular e criogênica, como mostra a figura 2.3.

A obtenção de baixas pressões de base é fundamental, pois garante uma atmosfera de deposição menos contaminada por elementos espúrios, na medida em que os eliminamos, principalmente, das paredes internas do sistema por degasagem (*ou dessorção*). Os principais elementos contaminantes que podem afetar a constituição das amostras confeccionadas são os próprios constituintes do ar atmosférico como: N₂, O₂, CO₂, CO e principalmente H₂O (*ver figura 2.4*), em razão de tal molécula ser polar, e desta forma, não apenas se adsorver nas paredes, mas sim estabelecer uma ligação de natureza eletrostática com elas. Com isso, o processo de aquecimento auxilia no rompimento dessa ligação entre H₂O com as paredes.

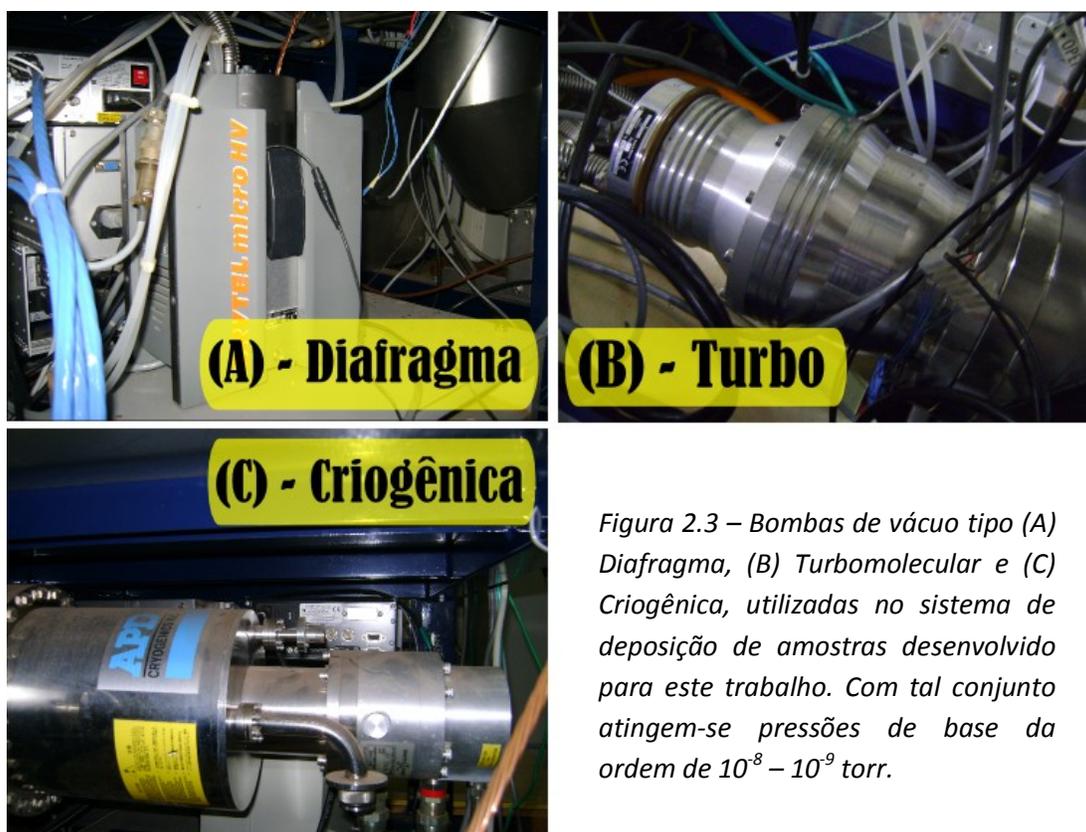


Figura 2.3 – Bombas de vácuo tipo (A) Diafragma, (B) Turbomolecular e (C) Criogênica, utilizadas no sistema de deposição de amostras desenvolvido para este trabalho. Com tal conjunto atingem-se pressões de base da ordem de 10^{-8} – 10^{-9} torr.

A fim de tornarmos mais eficiente e ao mesmo tempo auxiliar o sistema de bombeamento de vácuo, nesse procedimento de obtenção de uma boa pressão de base, e conseqüentemente descontaminação do ambiente de deposição, utilizamos uma fita

térmica envolta às paredes externas do sistema (figura 2.5). Esta fita atinge temperaturas acima de 120°C , superando assim os dois pontos de vapor para a H_2O [11].

Este processo de efusão de gases (*degasagem*) das paredes internas pode ser acompanhado por meio de um quadrupolo de massa (da marca Hidden – ver figura 2.2 e 2.5) acoplado ao sistema de deposição, por meio de uma válvula em 90° para UHV (*sigla do inglês para Ultra Alto Vácuo*). Na figura 2.4 apresentamos o exemplo do monitoramento, via quadrupolo de massa, de um processo de obtenção de pressão base com auxílio de “*baking*” nas paredes do sistema. Note como tal procedimento realmente acelera a taxa de efusão de gases e elementos espúrios adsorvidos pelas paredes do sistema de deposição.

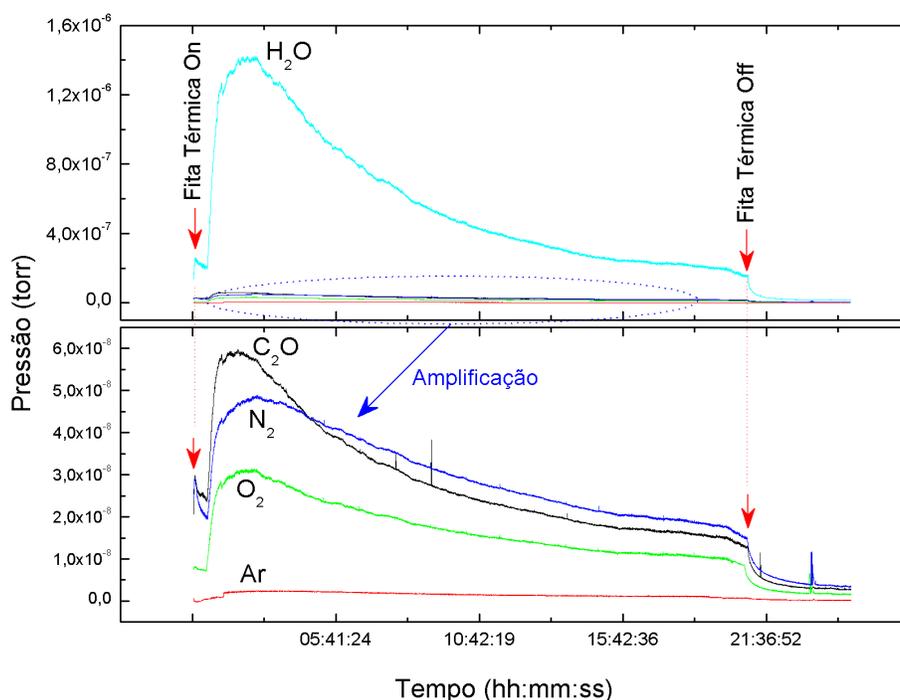


Figura 2.4 – Monitoramento via quadrupolo de massa (ver figuras 2.2 e 2.5), dos principais elementos adsorvidos nas paredes internas do sistema de deposição. Observa-se o aumento nas taxas de adsorção dos elementos assim que as fitas térmicas (“*baking*”) são ligadas.

O quadrupolo também é montado junto a um sistema para medidas de evolução (ou efusão) de gases em função da temperatura (figura 2.6), no qual temperaturas de até 1100°C podem ser atingidas (ver capítulo 5).

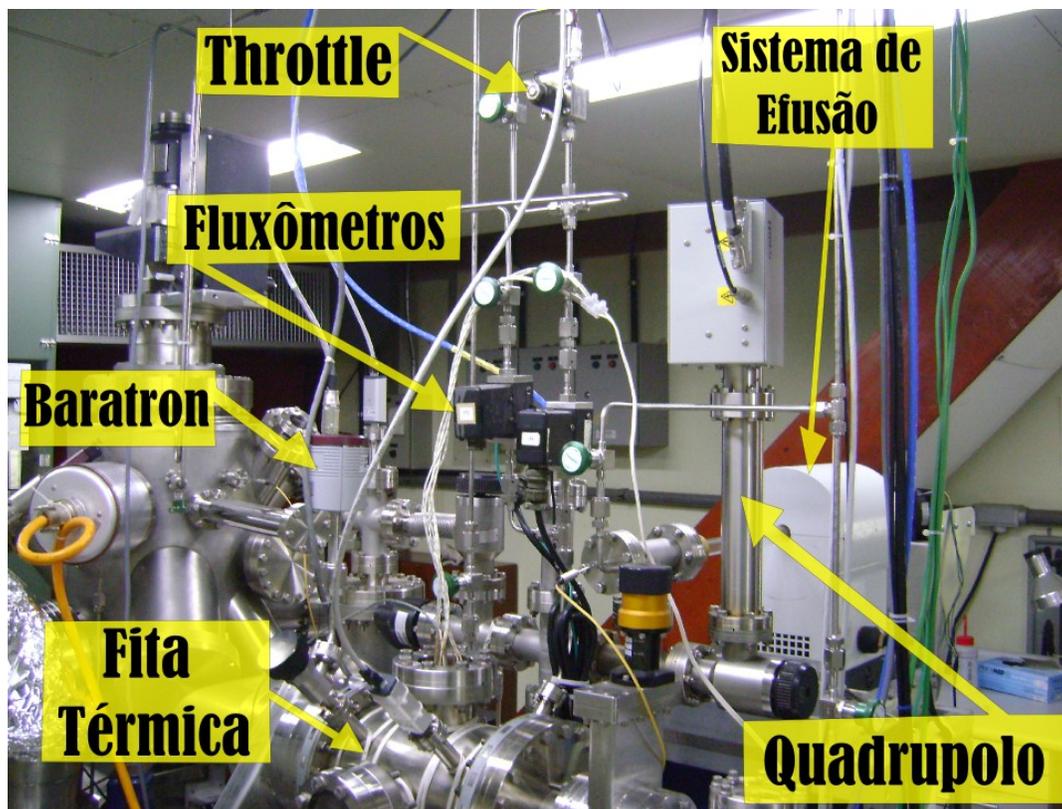


Figura 2.5 – Vista geral do sistema de deposição bimodal desenvolvido, enfatizando os controladores e medidores, assim como a fita térmica responsável pelo processo de baking e o quadrupolo de massa utilizado tanto para monitorar a eficiência do processo de baking como para medidas de efusão térmica.

Ao se trabalhar com fontes de radio frequência (*RF*), é de extrema importância garantir o isolamento do sistema em relação à radiação na faixa de frequência operada. Tomando a frequência de 13.5 MHz , temos de providenciar um isolamento para um comprimento de onda da ordem de 22 m . Internamente ao sistema de deposição, a própria estrutura metálica garante a maior parte do isolamento, a ser completada apenas com uma tela de aço inox 304 na janela, que possibilita a visualização do plasma (*para quando o sistema está em operação – figura 2.7*). Externamente, o maior cuidado que devemos tomar diz respeito à região onde conectamos o cabo que fornece a tensão de *RF* ao sistema. Esse isolamento foi conseguido com a confecção de uma capa, também em aço inox 304, com orifícios que permitem a passagem apenas do próprio cabo de alimentação e mangueiras de água para resfriamento do catodo, como mostra a figura 2.8.

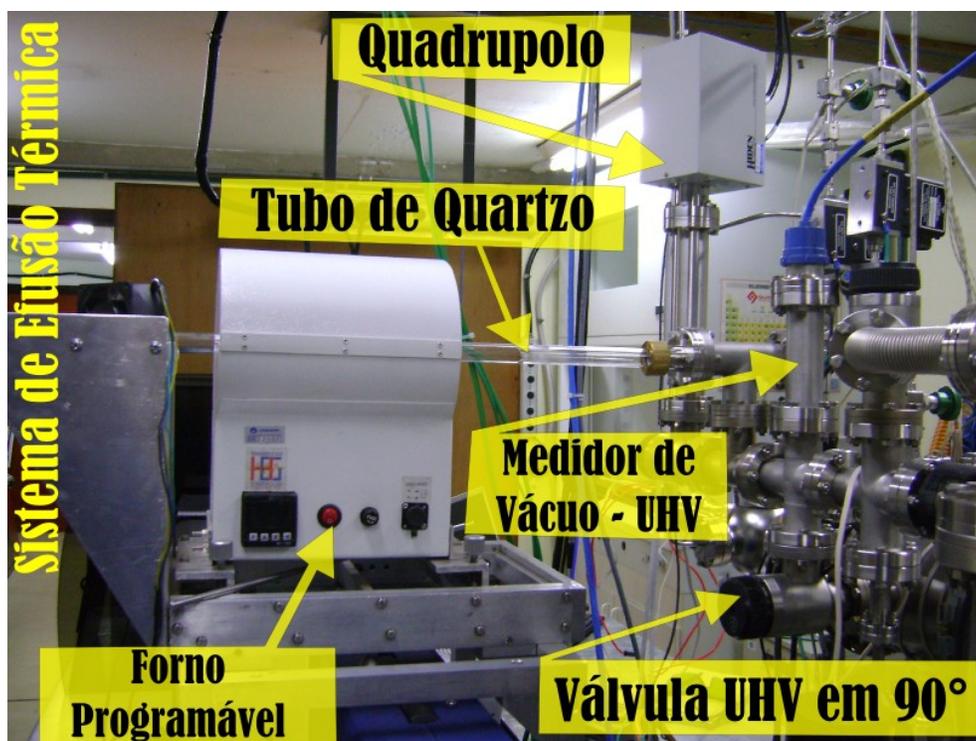


Figura 2.6 – Sistema para medidas de efusão térmica e seus componentes de controle (apêndice V), também desenvolvido no decorrer deste projeto de doutoramento, montado em anexo ao sistema de deposição desenvolvido para este trabalho. A válvula em 90° isola o sistema de efusão do sistema de deposição de filmes.



Figura 2.7 – Janela de vidro corning para acompanhamento visual do processo de formação de plasma com tela de inox 304 para quando operamos com fontes de radio frequência (13.5 MHz).

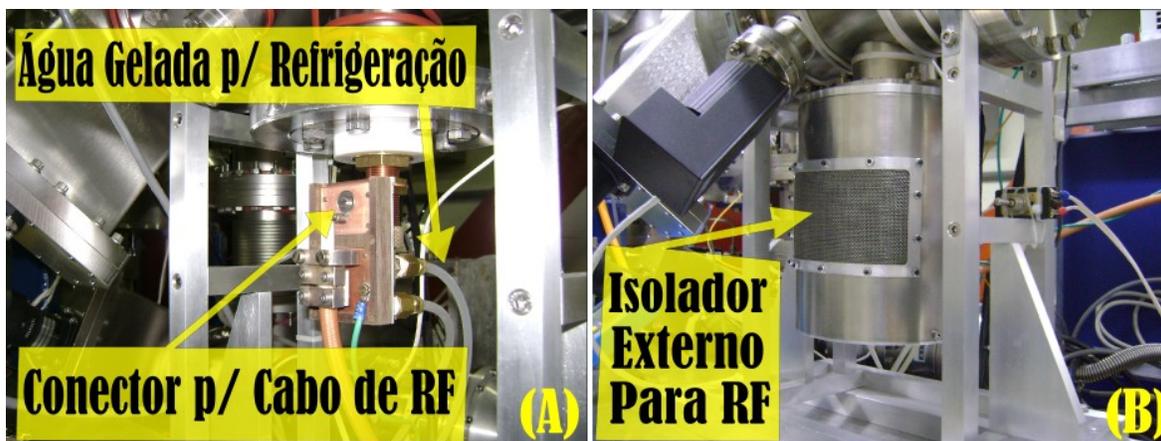


Figura 2.8 – (A) Vista mostrando o conector desenvolvido para aplicações de tensões, tanto DC como RF, e o sistema de refrigeração por água gelada do catodo. (B) Isolador externo para proteção contra radiação ao se operar o sistema com fonte de RF.

2.2 – Por que Confeccionar Amostras com Fluxo Zero?

Ao lidarmos com deposições de filmes pelas técnicas de “sputtering” e PECVD, na grande maioria dos casos apresentados e/ou descritos na literatura [12 – 21], o fluxo de gases utilizados nesse processo é um parâmetro de importante relevância às características finais dos filmes. No entanto, fluxo de gás (ou gases) é sinônimo de consumo, sendo que a parte mais frustrante é que desse gás empregado no processo, a maior parte é bombeado para fora do sistema, sendo, portanto, completamente desperdiçado.

Ao considerar que em alguns processos de “sputtering” (deposição de filmes de carbono a baixo bias, por exemplo), tanto por DC como por RF, o tempo necessário para a obtenção de amostras de alguns nanômetros, pode chegar a várias horas de deposição, e com isso, a necessidade de sustentar o plasma desse processo, por todas estas horas, através da aplicação contínua de bias e da injeção de gases, minoritariamente consumido na composição final da amostra depositada e majoritariamente extraído do sistema por meio de bombeamento, chegamos a casos em que centena de litros de gás são consumidos na confecção de apenas uma amostra, tornando estas técnicas, extremamente dispendiosas no que se refere ao consumo de gases.

Todavia, ainda assim, operando estes sistemas padrões (*com bombeamento*) com gases mais comuns, e obviamente mais baratos e acessíveis, como oxigênio, nitrogênio, argônio, metano, etc., a questão pertinente ao consumo de grandes quantidades não se faz tão crítica. No entanto, caso se intencione trabalhar com gases mais raros, ou ainda em situações mais críticas, quando se faz necessário um gás composto por isótopos puros de baixa abundância na natureza para certos elementos, o consumo em uma única deposição pode chegar a milhares de dólares. Um dos aspectos mais desencorajadores para o uso desses procedimentos com bombeamento para estes tipos de gases, além do próprio valor que os mesmos são comercializados, é o fato de que ao bombeá-los, estamos jogando fora milhares de dólares completamente não aproveitados, uma vez que, a maioria dos sistemas não contam com mecanismos de recuperação para estes gases.

A partir de tudo isso e de nossos objetivos nesse trabalho, fez-se clara a necessidade de um sistema de deposição que, independente da técnica empregada, minimizasse ao máximo as perdas ao se trabalhar com esses gases. Tendo isso em mente, tínhamos de projetar e construir um sistema onde as deposições ocorressem em volume reduzido, e que fosse capaz de operar com fluxo zero. Havia apenas uma solução para tal, e também a mais óbvia: deixarmos de utilizar bombeamento de gases no decorrer das deposições. A este tipo de deposição chamamos de *livre de bombeamento (LB)*.

2.3 – As Amostras Confeccionadas

Todas as amostras utilizadas nesse trabalho foram depositadas no sistema apresentado e descrito anteriormente, através das técnicas de deposição de “*sputtering*” e PECVD. O critério para a escolha dos substratos teve como base o tipo de caracterização posteriormente conduzida e a possibilidade de utilização da mesma amostra, no mesmo substrato, em mais de um tipo de caracterização. Por exemplo: c-Si polido em ambas as faces para medidas de infravermelho (*FTIR*), taxa de deposição (*espessura pelo tempo de deposição*), stress intrínseco, RBS (*Rutherford Back Scattering*), Raman e efusão de gases.

Vidro 7059 (Corning Glass) para medidas de transmissão no visível e também para medidas da taxa de deposição; entre outras caracterizações.

Várias foram as amostras confeccionadas, e evitando tabelas extensamente grandes e cansativas para a apresentação dos parâmetros selecionados para cada uma, optamos por dividi-las em grupos ou séries, e assim apresentá-las no organograma (figura 2.9) logo abaixo.



Figura 2.9 – Organograma representando, de maneira esquemática, as séries de amostras depositadas e estudadas no decorrer deste trabalho. Por tal representação enfatizamos o tipo de filme depositado, a técnica e os gases empregados, assim como os parâmetros variados. LB significa livre de bombeamento.

2.4 – Referências

- [1] Chi-Lung Chang and Tsung-Ju Hsieh, J. Mater. Process. Technol. 209 (2009) 5521.
- [2] K. Zhou, X.Y. Wu, X. Zhang and L.Z. Quin, Surface Review and Letters 15 (2008) 781.
- [3] A. Czyniewski, Surface & Coatings Technol. 203 (2009) 1027.
- [4] D.C. Ghimire, S. Adhikari, H.R. Aryal, S.M. Mominuzzamn et. al., Diam. Rel. Mat. 17 (2008) 1727.
- [5] M. Xu, X. Cai, J. Zhao, Q. Chen and P.K. Chu, Thin Solid Films 516 (2007) 256.
- [6] M.Xu, X. Cai, Q.L. Chen, J. Zhao and P.K. Chu, J. Mat. Research 22 (2007) 982.
- [7] X.L. Peng and T.W. Clyne, Thin Solid Films 312 (1998) 207.
- [8] M. Rusop, S. Adhikari, A.M.M. Omer, T. Soga, T. Jimbo and M. Umeno, Diam. Rel. Mat. 15 (2006) 371.
- [9] M.Z. Touhami, A. Khettache, B. Mouzabata, H. Buchkremer and H. Weiss, Annales de Chimie-Science des Materiaux 27 (2002) 39.
- [10] R. Hytry and Boutard-Gabillet, App. Phys. Lett. 69 (1996) 752.
- [11] N.G. Dhere, V.S. Gade, A.H. Jahagirdar et. al., J. Vac. Sci. Technol. A. 21 (2003) 1442.
- [12] P. Koidl, C. Wagner, B. Dischler, J. Wagner and M. Ramsteiner, Mater. Sci. Forum 52 (1990) 41.
- [13] L. Holland and S.M. Ohja, Thin Solid Films 38 (1976) L17.
- [14] M.A. Liberman and A.J. Lichtenberg, Principle of Plasma Discharges and Materials Processing, Wiley, New York, 1994.
- [15] N.M.J. Conway, A.C. Ferrari, A.J. Flewitt, J. Robertson, W.I. Milne, A. Tagliaferro and W. Beyer, Diam. Rel. Mat. 9 (2000) 765.

- [16] F. Jansen, M. Mackonkim, S. Kaplan and S. Hark, J. Vac. Sci. Technol. A 3 (1985) 605.
- [17] N. Savvides, J. Appl. Phys. 55 (1984) 4232.
- [18] W. Gissler, P. Hammer and J. Haupt, Diam. Rel. Mat. 3 (1994) 770.
- [19] J. Schawn, S. Ulrich, H. Roth, H. Ehrhardt, S.R.P. Silva, J. Robertson and R. Samlenski, J. Appl. Phys. 79 (1996) 1416.
- [20] S. Logothetidis, Appl. Phys. Lett. 69 (1996) 158.
- [21] J. Robertson, Materials Science and Engineering R 37 (2002) 129.

Capítulo 3 – Experimental

3.1 – As Técnicas de Investigação Utilizadas

Nos capítulos 4 e 5 a seguir, serão apresentados os resultados obtidos a partir das caracterizações, abaixo elencadas e sucintamente descritas, para as propriedades mecânicas, ópticas e eletromagnéticas das amostras de carbono amorfo confeccionadas por meio do sistema de deposição, desenvolvido no decorrer deste projeto de doutoramento, conforme apresentado e descrito no capítulo 2.

Amostras de carbono amorfo (*a-C*) e carbono amorfo hidrogenado (*a-C:H*) foram depositadas sobre substratos de vidro do tipo “*corning – 7059*” e silício cristalino (*c – Si*) com orientação planar (111). A escolha desta orientação foi devido a sua isotropia para medidas de stress.

3.1.1 – ESPECTROSCOPIA NO ULTRAVIOLETA (UV) – VISÍVEL

Medidas para caracterizações ópticas, como a energia da banda proibida (*Gap*) e índice de refração, foram realizadas em um fotoespectrômetro da marca *Perkin Elmer λ9*. A partir do mesmo, dados como a transmitância, em função do comprimento de onda, foram obtidos e fornecidos como entrada para o software PUMA [1] que, baseado nas relações de *Kramers – Kronig*, recupera os valores para as constantes ópticas (*índice de refração n e coeficiente de extinção κ*) do material. Para uso desta espectrometria, amostras de *a-C* e *a-C:H* foram depositadas em substratos de vidro, em função de o mesmo possuir uma energia de banda proibida maior que a do filme depositado, não interferindo no resultado final obtido. Para mais detalhes, consultar o apêndice *I*.

3.1.2 – ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO

Medidas de infravermelho foram tomadas para caracterizações estruturais, por meio de um fotoespectrômetro da marca *Nicolet FTIR*, operando no intervalo de frequências (*número de onda*) de $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$. Nesse tipo de espectrometria utilizamos amostras de a-C:H depositada em substratos de *c - Si* polidos em ambas as faces. Para mais detalhes, consultar o apêndice *II*.

3.1.3 – ESPECTROSCOPIA RAMAN

Medidas de espalhamento inelástico de fótons (*Raman*) no visível foram tomadas em pressão atmosférica e temperatura ambiente, por meio de um espectrômetro microRaman da marca *Acton Research SpectraPro 500i Analyser*, utilizando a linha do Ar^+ em 488 nm , a uma potência emissiva de 100 mW . Por meio de microscopia não se observou qualquer efeito de densificação na região da amostra onde se incidiu o feixe de Ar^+ . Tais caracterizações foram realizadas em amostras de a-C:H depositadas em substratos de *c - Si*. Para mais detalhes, consultar o apêndice *III*.

3.1.4 – ESPESSURA & TAXA DE DEPOSIÇÃO

Medidas de espessura foram realizadas por meio de um perfilômetro *Dektak - 150 Surface Profiler* da marca *Veeco*. Tais caracterizações foram realizadas em amostras de a-C e a-C:H depositadas tanto em substratos de *c - Si*, como em vidro. Para mais detalhes, consultar o apêndice *IV*.

3.1.5 – MEDIDAS DE STRESS INTRÍNSECO (OU RESIDUAL)

Na determinação dos valores para o stress intrínseco das amostras foi utilizado o modelo de *Stoney* [2,3], para o qual se faz necessário o uso das seguintes informações das amostras analisadas:

- i) Espessura das amostras (*ver 3.1.4*),

- ii) Raio de curvatura do substrato ($c - Si$) e
- iii) Raio de curvatura do conjunto *Substrato + Filme* depositado.

A determinação dos raios de curvatura deu-se por meio da variação do caminho óptico (*“Bending Beam Method”*), percorrido por um feixe de laser $He - Ne$, em função do raio de curvatura do substrato, antes e após o processo de deposição do filme. Tais caracterizações foram realizadas em amostras de a-C e a-C:H depositadas em substratos de $c - Si$. Para mais detalhes, consultar o apêndice IV e a referência [4].

3.1.6 – ESPECTROSCOPIA DE DESSORÇÃO (EFUSÃO) TÉRMICA

Medidas de espectroscopia de efusão térmica foram realizadas em um tubo de quartzo, evacuado à pressão de 10^{-8} torr, conectado a um espectrômetro (*quadropolo*) de massa, da marca *Hiden RC RGA Analyser Model Halo 201*. Tal espectrômetro é capaz de monitorar, em tempo real, massas de $1 - 200$ u.m.a (*unidade de massa atômica*). O tubo de quartzo e, conseqüentemente, a amostra alocada dentro do mesmo, são aquecidos por meio de um forno, cujas taxas de aquecimento são programáveis e preestabelecidas de acordo com a necessidade do operador. O controle da taxa de bombeamento, fornecido pelo sistema de bombas de vácuo, é acompanhado por meio de um fluxo muito baixo de algum gás inerte, em geral hélio (*podendo o argônio também ser utilizado*). Tais caracterizações foram realizadas em amostras de a-C depositadas em substratos de $c - Si$. Para mais detalhes, consultar o apêndice V.

3.1.7 – ESPECTROSCOPIA DE RETROESPALHAMENTO RUTHERFORD (RBS)

Medidas de RBS, utilizadas para determinar a composição química das amostras, foram realizadas no *LAMFI – USP* [5], por meio de um feixe de He^+ , retrodetectado a um ângulo de 170° e dotado das seguintes características: $E = 1.7$ MeV, $Q = 30$ μC , $i = 30$ nA. Os dados, ou perfis, coletados de RBS foram analisados por meio dos softwares RUMP e SIMNRA 6.04. Tais caracterizações foram realizadas em amostras de a-C e a-C:H depositadas em substratos de $c - Si$. Para mais detalhes, consultar o apêndice VI.

3.1.8 – MEDIDAS DE DUREZA

Medidas de dureza foram tomadas a partir de um *nanoidentador II*, da marca *NanoInstruments*, com uma força máxima aplicada de 20 *mN*. A profundidade de indentação sempre foi inferior a 15% da espessura da amostra sob análise. Seis medidas independentes, em regiões distintas, foram coletadas de cada amostra e posteriormente analisadas, de acordo com o método de *Oliver e Pharr* [6]. Tais caracterizações foram realizadas em amostras de a-C:H depositadas em substratos de *c – Si*.

3.2 – Referências

- [1] I. Chambouleyron, S.D. Ventura, E.G. Birgin and J.M. Martínez, *J. Appl. Phys.* 92 (2002) 3093.
- [2] G. Stoney, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* 82 (1909) 172.
- [3] A. Witvrouw and F. Spaepen, *J. Appl. Phys.*, 74 (1993) 7154.
- [4] M.M. de Lima, R.G. Lacerda, J. Vilcarromero and F.C. Marques, *J. Appl. Phys.* 86 (1999) 4936.
- [5] <http://www2.if.usp.br/~lamfi/>
- [6] W.C. Oliver and J.M. Pharr, *J. Mater. Res.* 7 (1992) 1564.

Capítulo 4 – Resultados e Discussão Para os Filmes de RF – PECVD

4.1 – Introdução

Nos parágrafos a seguir, apresentaremos os resultados obtidos para os parâmetros como a taxa de crescimento ou deposição, stress intrínseco, infravermelho, energia da banda proibida, índice de refração e outras correlações entre estes parâmetros, para os filmes depositados pela técnica de RF – PECVD no catodo e anodo do sistema (*descrito no capítulo 2*). Em seguida, com este conjunto de informações, apresentaremos um cenário geral que explique as características apresentadas pelas amostras.

Contudo, antes de iniciarmos a apresentação dos resultados, introduzimos a seguir, de maneira concisa, a sistemática adotada em todos os processos de deposição, que resultaram nas amostras de carbono estudadas nesse trabalho.

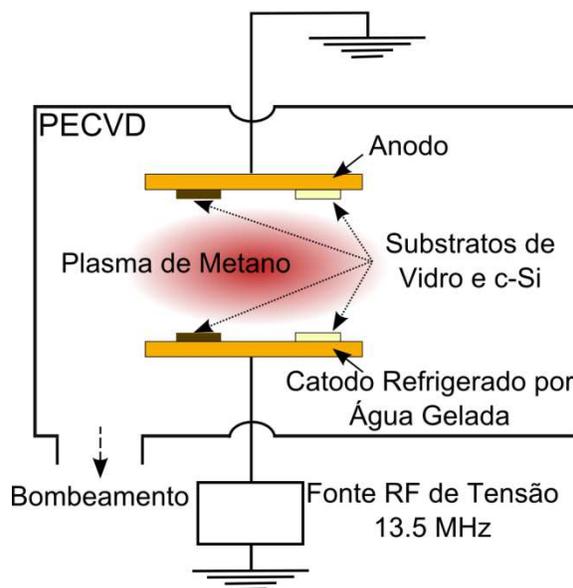


Figura 4.1 – Representação esquemática para um sistema de deposição de amostras via RF – PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition).

SEQÜÊNCIA DOS PROCESSOS DE DEPOSIÇÃO POR RF – PECVD:

- i) Substratos de vidro (*do tipo Corning – 7059*) e silício (*c – Si*), devidamente limpos em banhos químicos, foram posicionados tanto no catodo (*que recebe*

este nome por ser o local em que chegam os cátions gerados no plasma) como no anodo do sistema (ver figura 4.1). No decorrer de todas as deposições realizadas, por ser mais intensamente bombardeado, por parte dos cátions e, conseqüentemente, sofrer um maior aquecimento, o catodo do sistema é mantido refrigerado por meio de um fluxo contínuo de água gelada.

- ii) Bombeamento de vácuo, acompanhado do aquecimento das paredes do sistema de deposição, buscando além da menor pressão pré-deposição (*pressão de base*), também uma atmosfera de deposição mais limpa, em que fossem reduzidas as probabilidades de contaminação da amostra durante os processos de deposição, sobretudo por parte de átomos de oxigênio, oriundos de moléculas de água (*em forma de vapor – ver capítulo 2*) e oxigênio molecular (O_2), ambos presentes na própria atmosfera a que expomos o sistema de deposição a cada vez em que o abrimos.
- iii) Atingida a melhor pressão de base possível (*no caso de nossas deposições, da ordem de 10^{-8} torr para um período de bombeamento de aproximadamente 12 horas*), iniciamos a injeção de gás metano (CH_4) no sistema, até a pressão de deposição desejada (4×10^{-2} torr), controlando o fluxo do mesmo, desde altos valores (~ 80 sccm) até o regime livre de bombeamento (**LB**), ou seja, fluxo zero de CH_4 . É este gás de CH_4 injetado que dará origem ao plasma no sistema, o qual, por meio de quebras moleculares, com formação de elementos neutros e, sobretudo, íons, será o responsável pelo filme de carbono depositado nos substratos posicionados tanto no catodo como no anodo do sistema (ver figura 4.1).
- iv) Pela aplicação de uma tensão de polarização (*bias*) oscilante (*RF*), em uma freqüência de 13.5 MHz e um valor nominal de tensão de -120 V, no catodo do sistema, tem-se início o processo de deposição das amostras, sempre mantendo constante a pressão de deposição do sistema.

As condições de deposição:

- Pressão de deposição: 4×10^{-2} torr.

- Tensão de polarização (Bias): -120 V.

Foram adotadas por resultarem, em nosso sistema de deposição, nas amostras (depositadas no catodo) com as melhores propriedades mecânicas.

4.2 – Taxa de Crescimento

A figura 4.2 a seguir apresenta a taxa de crescimento e o volume de gás metano consumido (normalizado pela espessura em nm de cada amostra) para os filmes de carbono amorfo hidrogenados (α -C:H):

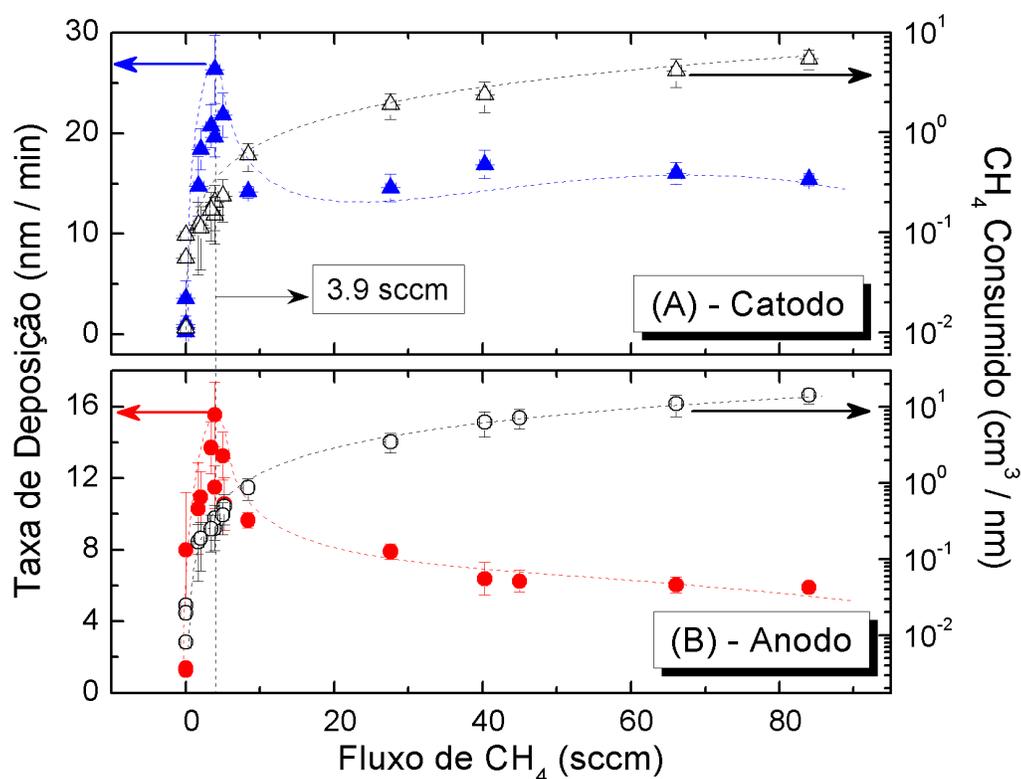


Figura 4.2 – Taxa de crescimento e volume de metano consumido, normalizado pela espessura de cada amostra, para os filmes depositados por RF – PECVD no (A) catodo e (B) Anodo. As linhas passando pelos pontos servem apenas de guia para os olhos.

A partir da figura 4.2, notamos o mesmo padrão de comportamento para os filmes depositados tanto no catodo como no anodo, isto é, em ambos os casos a taxa de deposição encontra seu máximo na região de fluxos próxima a 3.9 sccm de metano (linha vertical na figura 4.2), com quedas de valores nas taxas para qualquer sentido que

tomamos na direção da variação de fluxo. Filmes depositados em valores inferiores a 3.9 *sccm* apresentam uma queda rápida e intensa, em relação à taxa de deposição máxima que, desconsiderando os filmes confeccionados em zero de fluxo, apresentam um descenso percentual máximo de 83% e 54%, respectivamente, para os filmes depositados no catodo e anodo. Considerando as amostras depositadas livre de bombeamento de gases no decorrer do processo, a queda na taxa de deposição é ainda mais superlativa, chegando a valores elevadíssimos, tanto para catodo como anodo.

No sentido oposto aos fluxos colocados acima, também obtemos uma queda rápida e acentuada, em termos percentuais máximos de 83% e 54% para catodo e anodo respectivamente, para com as taxas de deposição das amostras depositadas até aproximadamente a região de 10 *sccm* onde e partir da qual, no caso dos filmes do catodo, a taxa de deposição parece ter atingido um valor de estabilidade com oscilações em torno do valor de 15 *nm/min*. Já no caso das amostras do anodo, as taxas continuam a apresentar uma tendência de queda, contudo, a uma taxa muito mais suave em relação àquelas apresentadas nas vizinhanças da amostra obtida em 3.9 *sccm*.

Como esperávamos, uma grande economia de gás precursor (*em nosso caso metano*) é observada ao reduzirmos o fluxo com o qual alimentamos o sistema durante os processos de deposição. Para efeitos de comparação, se tomarmos as amostras depositadas no maior valor de fluxo, e aquelas depositadas em 3.9 *sccm* (*onde temos a maior taxa de deposição*), conseguimos uma redução no volume de CH_4 consumido de, aproximadamente, 44% e 56% para as amostras depositadas, respectivamente, no catodo e anodo do sistema.

Como já descrito acima, os ganhos para a taxa de deposição, ao partirmos dos mais altos valores de fluxos em direção a 3.9 *sccm*, atingem valores percentuais de 83% e 54%, respectivamente, para as amostras do catodo e anodo. Dessa forma, podemos resumir estes resultados da seguinte maneira:

Catodo (*Anodo*): Ao reduzirmos a taxa de bombeamento do sistema, e por conseqüência, o fluxo de gás precursor que o alimenta, a partir dos maiores fluxos em

direção (*em nosso caso em específico*) a 3.9 *sccm*, observamos um ganho na taxa de deposição de aproximadamente 83% (54%), ao mesmo tempo em que obtemos uma economia de 44% (56%) de gás precursor. Isto é, para o catodo, quase dobramos a quantia de material depositado, gastando metade da matéria prima.

Para fluxos inferiores a 3.9 *sccm*, a redução no consumo de gás metano é ainda maior, podendo chegar a duas ordens de grandeza, ao operarmos com o sistema no regime de supressão completa de bombeamento durante as deposições. Contudo, como pode ser visto na figura 4.2, este intervalo de fluxos ($3.9 < f < 0$ *sccm*) é acompanhado de uma redução para os valores da taxa de deposição, por motivos apresentados mais a frente, ainda neste capítulo.

4.3 – Stress Intrínseco (ou Residual)

Os resultados para as medidas de stress (*ver figura 4.3*) mostram um comportamento distinto entre as amostras depositadas no catodo e anodo do sistema. À exceção da amostra depositada em regime livre de bombeamento, todos os demais filmes depositados no catodo apresentaram valores superiores aos do anodo. Ainda no caso específico do catodo, o valor mais baixo de stress foi encontrado para a amostra depositada em aproximadamente 5 *sccm* de metano, com 1.4 *GPa*. Para fluxos inferiores a este, observa-se um aumento a uma taxa bastante pronunciada para o stress, atingindo o valor máximo, na amostra depositada em 1.7 *sccm*, de 2.6 *GPa*. Em termos percentuais isso representa um aumento de 85% em relação ao menor valor obtido. Para filmes confeccionados a fluxos superiores a 5 *sccm*, obtivemos valores para o stress cuja média ficou em 1.9 *GPa* com uma oscilação de 20% em torno deste valor, ou seja, aumento percentual de 35% em relação ao filme menos tensionado ou estressado. O filme depositado em regime LB, no catodo, não se apresentou estressado.

Diferentemente do catodo, as amostras do anodo (*ver figura 4.3 – círculos em vermelho*), novamente fazendo exceção à deposição em regime LB, praticamente apresentaram stress zero, com valor médio de -0.02 *GPa* e uma oscilação de 12% acerca

desta média, alternando entre os comportamentos compressivo e tensivo. É justamente no regime LB, onde encontramos o maior valor de stress tensivo, aproximadamente 0.5 GPa, o que além de denotar um aumento de 27 vezes em relação à média citada acima, também representa uma degeneração em relação às propriedades mecânicas do material, uma vez que isso é uma das conseqüências deste tipo de stress [1].

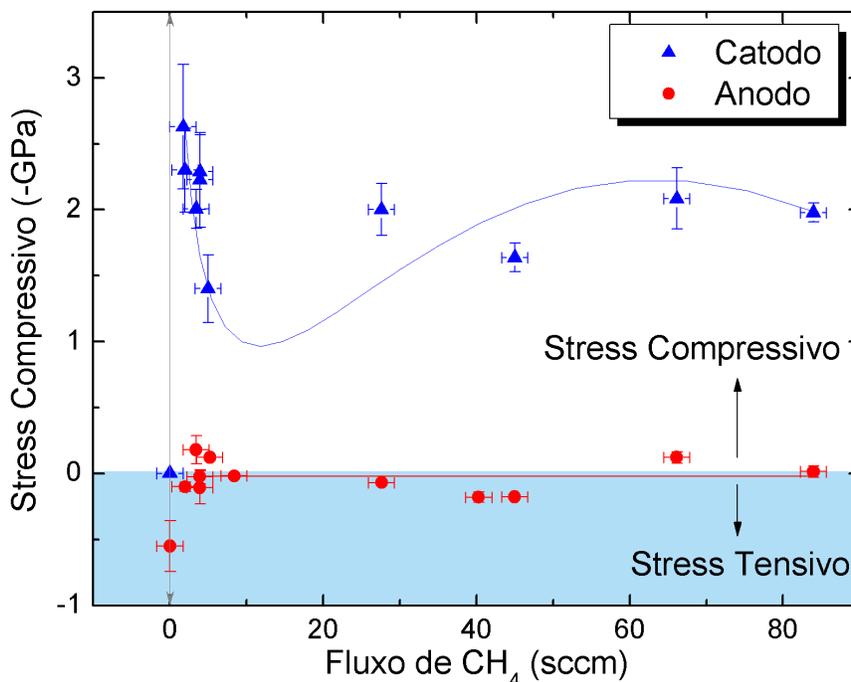


Figura 4.3 – Stress intrínseco para os filmes de *a*-C:H depositados por RF – PECVD no catodo (triângulos azuis) e anodo (círculos vermelhos). A separação em cores na figura denota as regiões em que o stress é do tipo tensivo (região em azul) e compressivo (região em branco). A linha passando pelos pontos serve de guia para os olhos.

Os valores para o stress foram obtidos a partir do modelo de Stoney [2,3]. Para mais detalhes acerca das medidas de stress ver Apêndice IV.

4.4 – Banda Proibida e Índice de Refração

Um das maneiras de caracterizarmos um material, do ponto de vista eletrônico, é através de medidas da energia de sua banda proibida (ou *gap* óptico – simplesmente *gap* doravante) e seu índice de refração n . Nas figuras 4.4 e 4.5 a seguir, são apresentados, respectivamente, os comportamentos dos parâmetros medidos E_{04} e E_{Tauc} em relação às

amostras de catodo e anodo, para em seguida analisarmos o comportamento exercido pelo catodo e anodo em relação aos mesmos parâmetros E_{04} e E_{Tauc} .

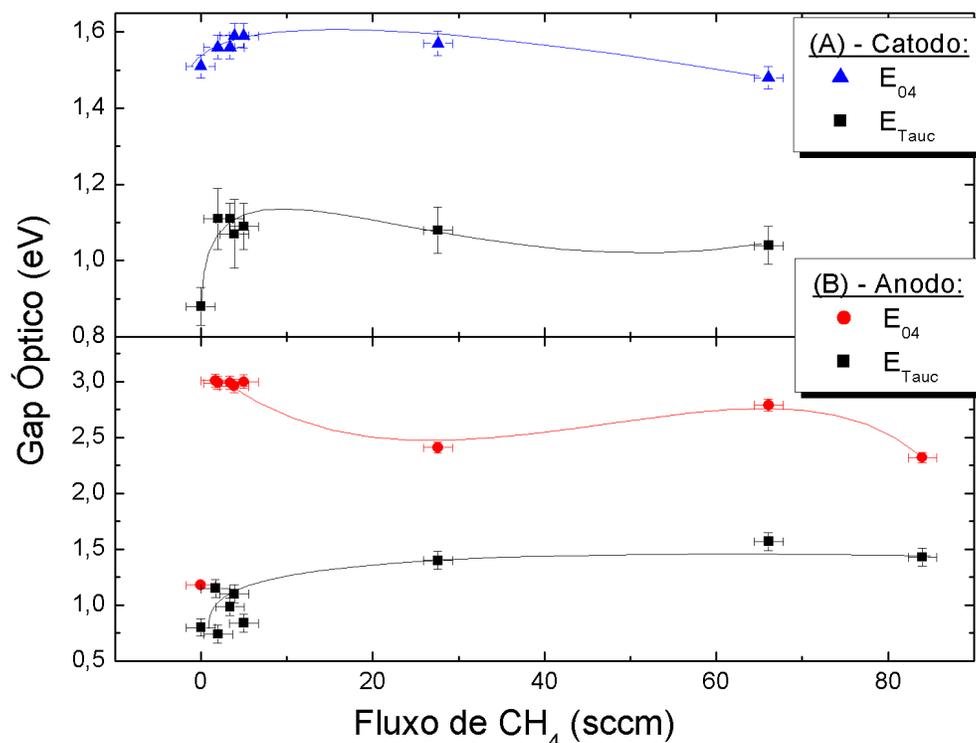


Figura 4.4 – Energia para a banda proibida (Gap) representada pelos modelos de E_{04} e $Tauc$ para as amostras depositadas por RF – PECVD no (A) Catodo e (B) Anodo do sistema, em função do fluxo de metano aplicado. As linhas servem apenas de guia para os olhos.

Como era de se esperar, a partir de suas próprias definições [4 – 7], uma grande diferença em termos de valores é observada entre E_{04} e E_{Tauc} para as amostras depositadas no catodo e anodo, sempre com $E_{04} > E_{Tauc}$. Nos filmes do catodo, para todo o intervalo de fluxos operados, a diferença percentual entre estes parâmetros varia de 48% a 87%, ao passo que, para o anodo, este intervalo de variação é de 61% a 320%. Ou seja, para as amostras depositadas no anodo as diferenças entre os resultados apresentados pelas estimativas de E_{04} e o modelo de $Tauc$ são mais acentuadas.

Passando agora à comparação entre as amostras oriundas do catodo e anodo em relação a E_{04} e E_{Tauc} de maneira independente (como o faz a figura 4.5(A) e (B)), vemos que, pelo modelo de E_{04} , o gap estimado para os filmes do anodo são sempre superiores

aos do catodo, ficando esta diferença estabelecida entre 50% e 87%. Isto equivale a dizer que as amostras do anodo são mais isolantes. Uma vez que, sabendo que das condições escolhidas para a deposição de nossas amostras, os filmes resultantes do catodo e anodo são respectivamente diamantinos e poliméricos [8,9], podemos dizer que tal superioridade para o gap, em relação às amostras obtidas no anodo, já era esperada. Além do fato que, visualmente, as amostras poliméricas são mais translúcidas que as diamantinas, indicando um gap maior.

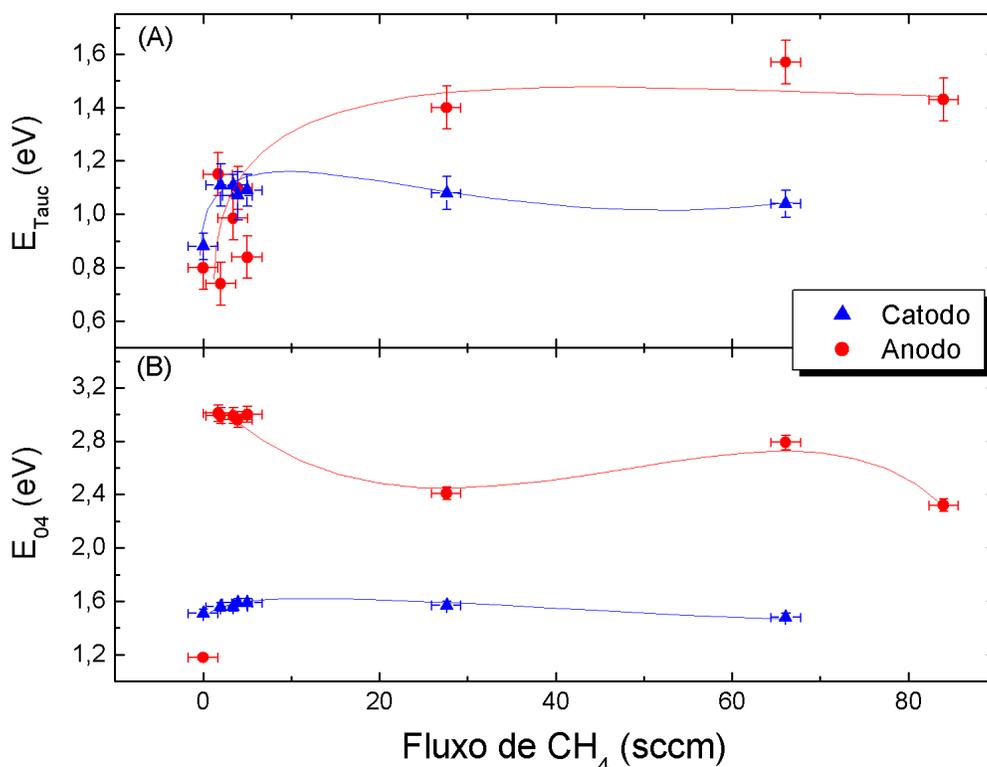


Figura 4.5 – Comparação entre os modelos para a energia da banda proibida sendo (A) E_{Tauc} e (B) E_{04} para as amostras de *a*-C:H depositadas por RF – PECVD no catodo e anodo do sistema em função do fluxo de metano aplicado. As linhas servem apenas como guia para os olhos.

Um resultado bastante interessante surge da comparação entre as amostras do catodo e anodo, quando estimamos o gap pelo modelo de *Tauc* (figura 4.5(A)), pois, de tal procedimento, constata-se que para as amostras depositadas em fluxos superiores a 5 sccm, igualmente ao revelado por E_{04} (figura 4.5(B)), as amostras do anodo apresentam as maiores energias para suas bandas proibidas, sendo em média 43% superiores.

Todavia, para as amostras depositadas abaixo (*e inclusive*) de 5 *sccm*, considerando seus desvios, percebemos uma confluência entre os valores para os *gap's* obtidos a partir da adoção do modelo de *Tauc*. Como já constatado a partir de outros resultados, como o comportamento do stress (*ver figura 4.3*), e como constataremos a partir de outros apresentados adiante, as amostras que resultam de deposições no catodo e anodo são bastante distintas, mesmo no intervalo de fluxos onde ocorre a confluência de valores para E_{Tauc} . Sendo assim, qual o significado desse resultado?

Para respondermos tal questão, temos antes de nos lembrar quais são as hipóteses assumidas quando aplicamos o modelo de *Tauc*. São três basicamente [7]:

- i) As transições eletrônicas ocorrem de maneira direta entre as bandas de valência e condução.
- ii) Modelos parabólicos para as bordas das bandas eletrônicas de valência e condução são adotados.
- iii) A matriz que acopla tal transição eletrônica, entre as bandas de valência e condução, dependente do momento de dipolo, é tomada como constante para qualquer energia que promova uma transição.

Além disso, é importante considerar que, em uma amostra amorfa as bordas das bandas de valência e condução sofrem deformações (*podendo eventualmente fazer com que a hipótese de bandas parabólicas não seja uma boa escolha*), e que também não é raro a presença de mais de um canal de condução, como transições dentro da própria banda (*de valência ou condução*) [10], por exemplo, as quais não são consideradas pelo modelo de *Tauc*.

Posto isso, acreditamos que a resposta para nossa questão é que a barreira de energia a ser superada em uma transição direta, entre bandas com bordas parabólicas, cuja matriz de acoplamento seja constante, é praticamente a mesma para as amostras depositadas em fluxos abaixo de 5 *sccm* de metano tanto para catodo quanto anodo, e que, a partir dos resultados mostrados por E_{04} , sobretudo pela não ocorrência também de uma convergência de valores, podemos dizer que o tipo de transição, a que se refere o

modelo de T_{auc} (direta entre - bandas), não é o único presente e, tampouco, o canal majoritário de condução nas amostras (vide resultado da figura 4.5(B)).

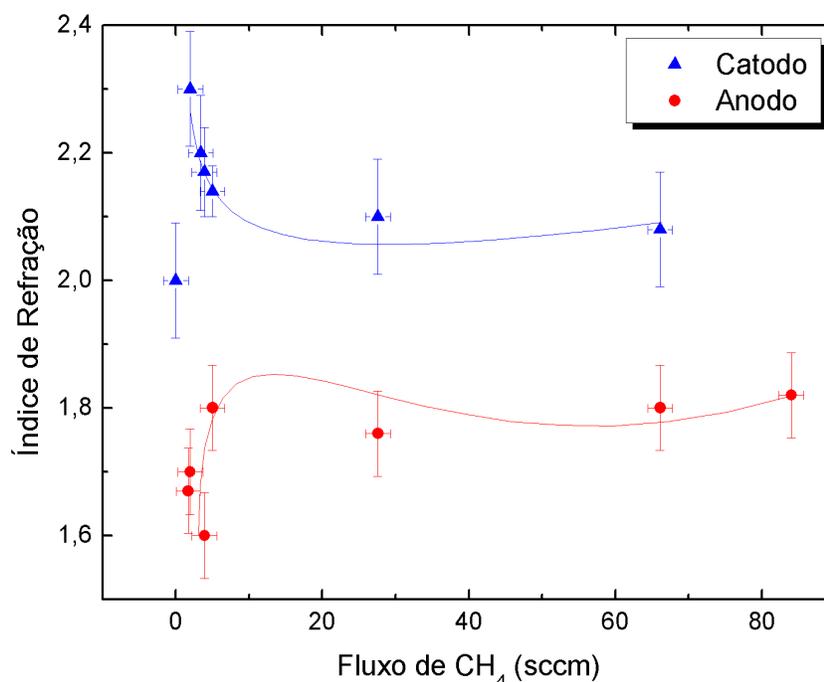


Figura 4.6 – Índice de refração em função do fluxo de metano aplicado ao sistema para amostras de α -C:H depositadas por RF – PECVD, no catodo e anodo do sistema. As linhas entre os pontos servem apenas como guia para os olhos.

Outro parâmetro importante que obtemos a partir de medidas de transmissão no UV – visível, é o índice de refração, que está estreitamente ligado à densidade eletrônica das amostras [11,12]. A figura 4.6 acima mostra para o índice de refração das amostras depositadas no catodo e anodo, um comportamento semelhante àquele observado para o stress (figura 4.3). Como lá, para todo o intervalo de fluxos em que trabalhamos, o índice de refração das amostras originárias do catodo são superiores, indicando que tais filmes possuem uma densidade eletrônica maior que aquelas obtidas para o anodo durante os processos de deposição. Assim como foi observado para catodo e anodo, quando analisados pela perspectiva de E_{Tauc} , na região de fluxos acima de 5 sccm, a superioridade do índice para os filmes do catodo foi em média de 20% em relação aos do anodo, entretanto, quando caminhamos para fluxos inferiores a 5 sccm, observamos dois comportamentos distintos: enquanto para o catodo o índice de refração apresenta um

aumento, o do anodo apresenta uma queda. Em outras palavras, a partir de 5 sccm no sentido de fluxos cada vez menores, as amostras do catodo ficam mais densas enquanto as do anodo sofrem o processo inverso.

Exceção ao comportamento descrito acima, é feita para a amostra depositada em regime LB no catodo. Contudo, tal comportamento está de acordo com o esperado para um filme que possui mais sítios híbridos de carbono sp^2 , como indicam os resultados para E_{Tauc} (figura 4.5(A)), além de outros que serão apresentados, e melhor discutidos, adiante.

4.5 – Infravermelho (IR)

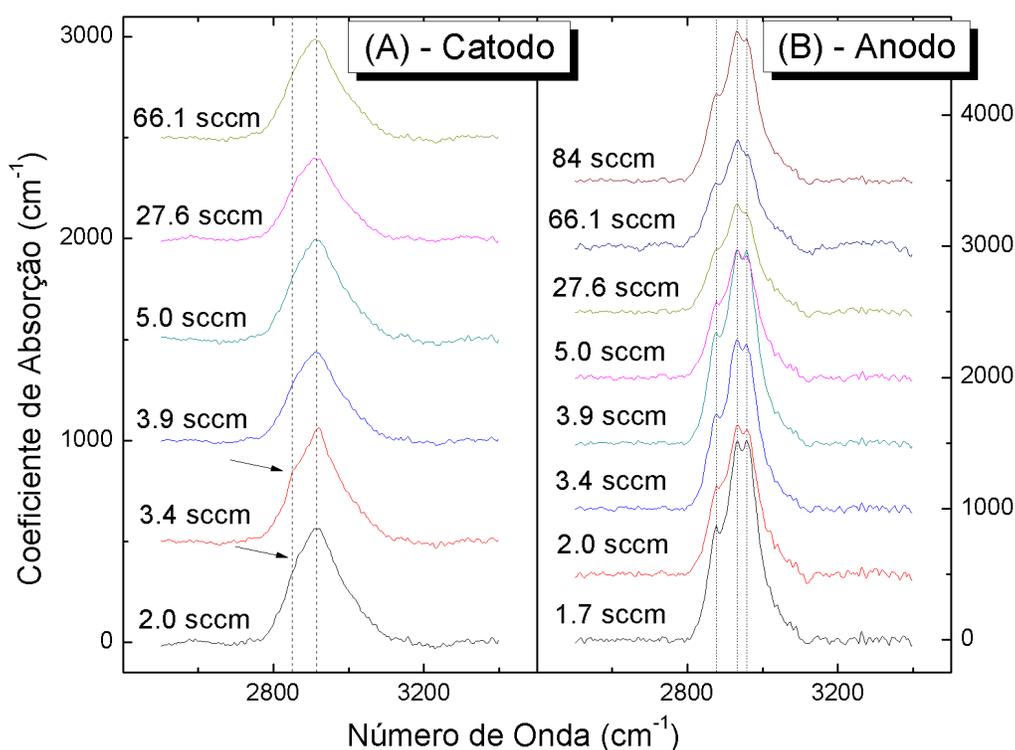


Figura 4.7 – Coeficiente de absorção em função do número de onda para as amostras de a-C:H depositadas no (A) catodo e (B) anodo. Os espectros estão deslocados (off set) de 500 cm^{-1} em relação a seu consecutivo. As linhas tracejadas servem de guia para olhos e enfatizam a ausência de deslocamento de pico conforme variávamos o fluxo de metano. As setas em (A) mostram os ombros perceptíveis para algumas amostras do catodo.

Os resultados obtidos por infravermelho nas amostras de a-C:H, depositadas no catodo e anodo, para a região de “*Stretching*” das ligações entre hidrogênio e carbono são

mostrados na figura 4.7. A partir da mesma, é possível observar que existe uma grande diferença entre os espectros. Filmes depositados no catodo apresentam um espectro mais largo (*indicando centros mais desordenados estruturalmente [13 – 15], ou seja, em seus ângulos e comprimentos de ligações*) e praticamente com um pico central bem definido, com exceção das amostras depositadas em 2.0 e 3.4 *sccm* de metano, onde é possível a identificação de um ombro à esquerda do espectro (*ver setas na figura 4.7(A)*). Diferentemente, a-C:H depositados no anodo revelam espectros mais intensos, estreitos (*largura de espectro menor*) e com picos melhor resolvidos, revelando a clara existência de mais de uma espécie química ligante entre os átomos de hidrogênio e carbono.

Ao se efetuar a integral de cada um desses espectros, normalizados pelo número de onda médio dentro da região onde ocorre a absorção, podemos estimar a densidade de hidrogênio, ligado a átomos de carbono, presente em cada uma das amostras, como mostra a equação 1 abaixo [13]:

$$[H] = \frac{\int \alpha(\omega) \cdot d\omega}{\sigma_i \cdot \langle \omega \rangle} \cdot \underbrace{\left(\frac{9n}{[n^2 + 2]^2} \right)}_{\text{Correção por Efeito de Campo Cristalino}} \quad (\text{em } \text{cm}^{-3}) \quad (1)$$

onde σ_i é a constante que representa a secção de choque do sítio (*ou centro*) absorvedor.

Em nosso caso i representa amostras do tipo *DLC* e *PLC* com valores de:

$$\sigma_{DLC} = 8 \times 10^{-22} \text{ (cm}^2\text{)}$$

$$\sigma_{PLC} = 1.6 \times 10^{-21} \text{ (cm}^2\text{)}$$

α representa o coeficiente de absorção obtido por meio do modelo de *Lambert – Beer* [13], ω é o número de onda e $\langle \omega \rangle$ é o número de onda médio calculado no intervalo onde ocorre a absorção, e n é o índice de refração obtido para cada amostra por meio de espectrometria UV – Visível, por exemplo.

Aplicando a equação 1 para cada uma das amostras, as densidades de átomos de hidrogênio obtidas, ligados a carbono, são mostradas na figura 4.8.

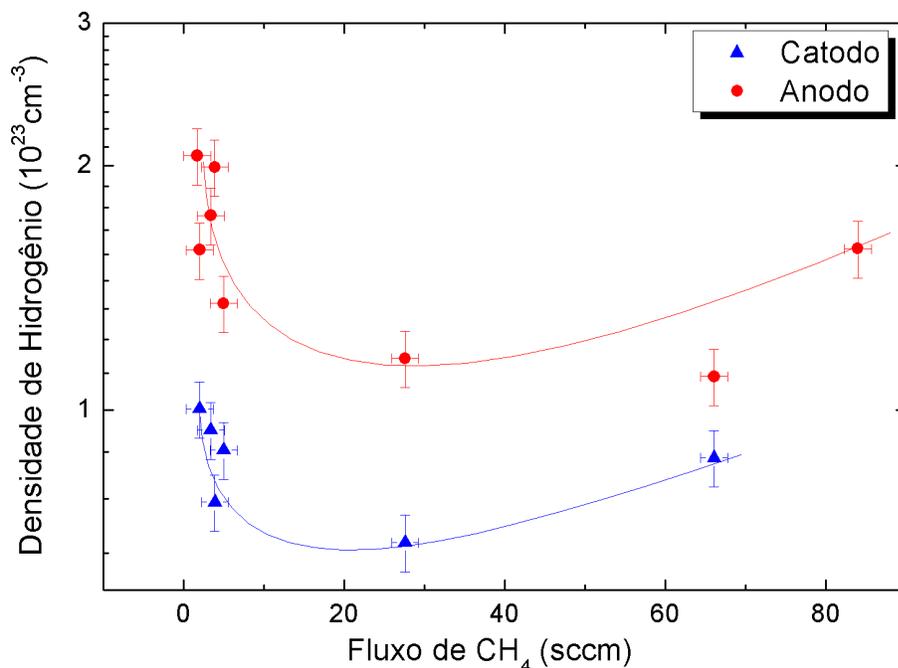


Figura 4.8 – Densidade de hidrogênio em função do fluxo de metano para amostras confeccionadas no catodo (triângulos azuis) e anodo (círculos vermelhos) do sistema. As linhas passando pelos pontos servem como guia para os olhos.

Em termos de hidrogenação, note que o padrão de comportamento mostrado pelas amostras é o mesmo (figura 4.8), sendo que, em termos absolutos, as amostras depositadas no anodo apresentam-se de 25% até 200% mais hidrogenadas, quando comparadas às depositadas no catodo. Para todos os fluxos adotados, as amostras do anodo revelam maiores quantidades de hidrogênio em suas composições, estando em média 69% mais hidrogenadas, com desvios da ordem de 34%. O mínimo da densidade (de átomos de H) parece se estabelecer nas proximidades de 30 sccm de metano, com crescimento deste valor em qualquer sentido de fluxos que tomamos.

No entanto, existe a possibilidade do hidrogênio ligar-se a três sítios híbridos distintos de carbono, sendo eles sp^3 , sp^2 e sp^1 , com a ressalva de que sítios do tipo sp^1 não são observados com frequência em filmes de carbono amorfo [9,16], ou seja, dentro dos espectros mostrados na figura 4.7, temos hidrogênio ligando-se, basicamente, a carbonos híbridos tipo sp^3 e sp^2 . Para amostras em fases sólidas (amorfas ou cristalinas), infelizmente, não existem espectrômetros de IR com precisão suficiente para resolver a

contribuição de cada sítio dentro do espectro, ou seja, o resultado experimental final obtido é uma solução integrada com contribuições de todos os sítios, e suas possíveis configurações, presentes nas amostras.

Complicando este cenário, um pouco mais, para cada orbital híbrido é possível a presença de uma quantidade distinta de átomos de hidrogênio ligante, o que por sua vez origina espécies ativas no infravermelho com frequências de oscilações (*número de onda*) distintas, tornando assim nosso problema ainda mais degenerado do ponto de vista do número de soluções.

A tabela IV.1 mostra o número de centros infravermelhos ativos para a região de “*stretching*” entre ligações de carbono com hidrogênio.

Tabela IV.1 – Centros absorvedores ativos para infravermelho na região de “*stretching*” para ligações entre carbono e hidrogênio em suas possíveis configurações híbridas [13].

C–H stretching modes	Symmetry	$\bar{\nu}^{\text{Mol}} (\text{cm}^{-1})$				
		Ref. 26	Ref. 27	Ref. 28	Ref. 29	Ref. 30
$sp^2\text{CH}_2$ olef, asy	$C_{2V}:B_1$	3080–3100	3075–3095	3075–3095		3075–3090
$sp^2\text{CH}$ aromat	$C_S:A$	3050–3100	3000–3100	3000–3100		3000–3100
$sp^2\text{CH}$ olef	$C_S:A$		3000–3040	3000–3040		
$sp^2\text{CH}_2$ olef, sym	$C_{2V}:A_1$	2980				
$sp^3\text{CH}_3$ asy	$C_{3V}:E$	2970	2950–2970	2962 ± 10	2967–2984	2960
$sp^3\text{CH}_2$ asy	$C_{2V}:B_1$	2930–2950	2926 ± 10	2926 ± 10	2915	2930–2950
$sp^3\text{CH}$	$C_{3V}:A_1$		2900 ± 15	2890 ± 10		
$sp^3\text{CH}_3$ sym	$C_{3V}:A_1$	2850	2850–2870	2872 ± 10	2959–2873	2870
$sp^3\text{CH}_2$ sym	$C_{2V}:A_1$	2845–2855	2853	2853 ± 10	2863	2850
		Ref. 31	Ref. 19	Ref. 20	Ref. 32	
$sp^2\text{CH}_2$ olef, asy	$C_{2V}:B_1$	3075–3095	3080	3070–3100		
$sp^2\text{CH}$ aromat	$C_S:A$	3010–3080	3010–3080	3000–3100		
$sp^2\text{CH}$ olef	$C_S:A$	2995–3020	3030	2090–2025	2090–3030	
$sp^2\text{CH}_2$ olef, sym	$C_{2V}:A_1$			2985 ± 10		
$sp^3\text{CH}_3$ asy	$C_{3V}:E$	2950–2975	2952–2972	2952–2972	2960–2980	
$sp^3\text{CH}_2$ asy	$C_{2V}:B_1$	2915–2940	2916–2936	2916–2936	2920–2940	
$sp^3\text{CH}$	$C_{3V}:A_1$	2890 ± 10	2900			
$sp^3\text{CH}_3$ sym	$C_{3V}:A_1$	2865–2885	2862–2882	2862–2882	2860–2880	
$sp^3\text{CH}_2$ sym	$C_{2V}:A_1$	2840–2870	2843–2863	2843–2863	2850–2870	

Tentar determinar exatamente as contribuições de cada um dos centros mostrados na tabela IV.1 é tarefa impossível (*utilizando espectrômetros de IR disponíveis*). No

entanto, é possível fazermos uma estimativa da contribuição, em termos de como cada orbital híbrido, sp^3 e sp^2 , pode estar ligado ao(s) átomo(s) de hidrogênio. Em outras palavras, a pergunta que queremos responder é:

– Ao entrar na constituição do filme de carbono amorfo, qual é a predileção de ligação dos átomos de hidrogênio para com os orbitais híbridos (sp^3 e sp^2) do carbono?

Para respondermos esta pergunta, utilizamos técnicas de desconstrução de sinais. Abaixo descrevemos os procedimentos adotados para cada um dos espectros de infravermelho:

- a) Tomamos como possível a presença de cada um dos centros (*desde que ativos para infravermelho*) mostrados na tabela IV.1, no resultado final revelado por cada espectro.
- b) Para cada um desses centros, assumimos uma contribuição gaussiana.
- c) À posição do pico de cada uma dessas gaussianas, foi dada a liberdade de variação dentro do espectro de absorção não nulo ($\forall \omega \mid \alpha(\omega) \neq 0$), para cada uma das amostras. Liberdade de variação para largura de linha foi dada, também, a cada uma das gaussianas, com a restrição de que não fosse excedida a largura de linha do próprio espectro.
- d) Foram aceitos apenas resultados finais para as desconstruções cujos testes de ξ^2 (*chi quadrado*) eram superiores a um valor de 95%.

Um exemplo, para um desses sinais desconstruídos (*catodo e anodo*), é apresentado na figura 4.9 adiante.

Observa-se, na mesma, uma clara dificuldade de isolarmos a contribuição a partir de um único centro específico, simplesmente olhando para um espectro obtido. Mais de uma solução, com boa convergência de ξ^2 , pode ser encontrada para o problema. Além disso, o ajuste dos espectros também seria obtido de maneira satisfatória com uma quantidade menor de gaussianas, sendo que nesse caso, a cada gaussiana tomada, mais de um centro ativo para infravermelho estaria associado.

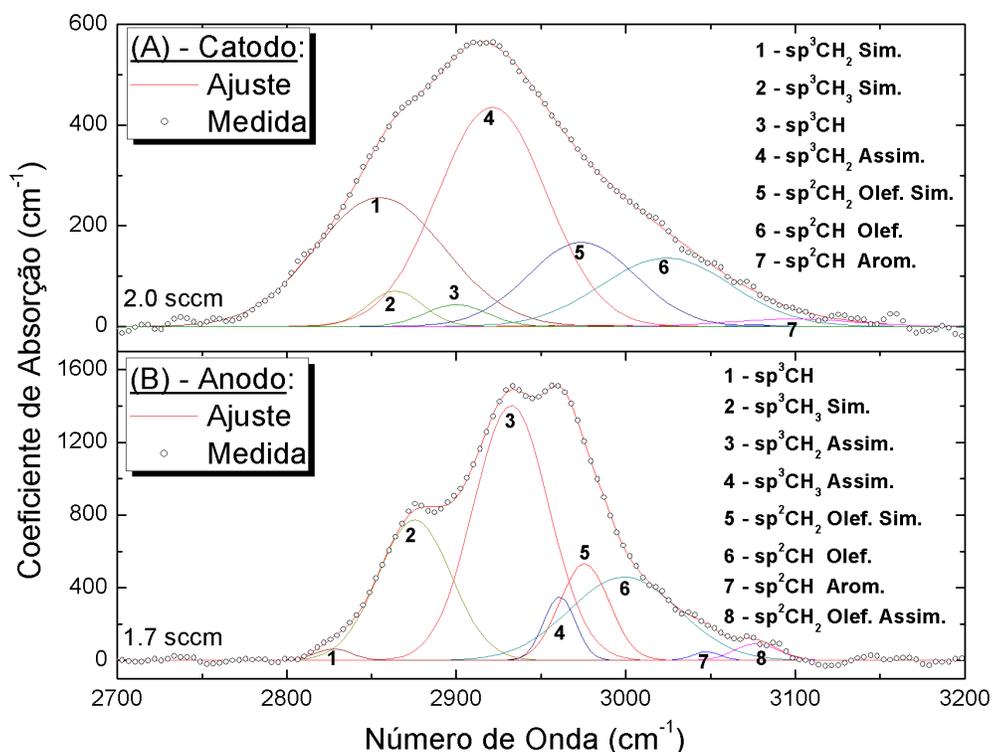


Figura 4.9 – Sinal do coeficiente de absorção desconstruído em gaussianas. Cada curva é associada à espécie distinta formada por ligações entre átomos de carbono e hidrogênio. As abreviações acima denotam: Sim. – Simétrico. Assim. – Assimétrico. Olef. – Olefênico e Arom. – Aromático.

Aplicando novamente a equação 1, agora para cada uma das gaussianas que constituem o sinal das amostras, e por fim agrupando esse resultado em dois grupos, sendo eles o grupo de sinais oriundos de sítios híbridos sp^3 e grupos de sinais oriundos de sítios híbridos sp^2 , podemos estimar de que forma (ou com qual predileção) o hidrogênio tende a se ligar, ao entrar na constituição do filme de a-C:H. Este resultado é apresentado na figura 4.10.

Em ambas as classes de filmes, crescidos no catodo e anodo do sistema, observa-se a predileção do hidrogênio por se ligar com orbitais híbridos do tipo sp^3 (como também já observado por outros pesquisadores [13 – 15,17]), para todo o intervalo de fluxos de metano em que confeccionamos nossas amostras. Colocando esta predileção em números, obtemos que para nossas amostras do catodo e anodo, 78% e 80%, respectivamente, do total de átomos de hidrogênio presentes na constituição das amostras, ligam-se com átomos de carbono em sua forma híbrida sp^3 .

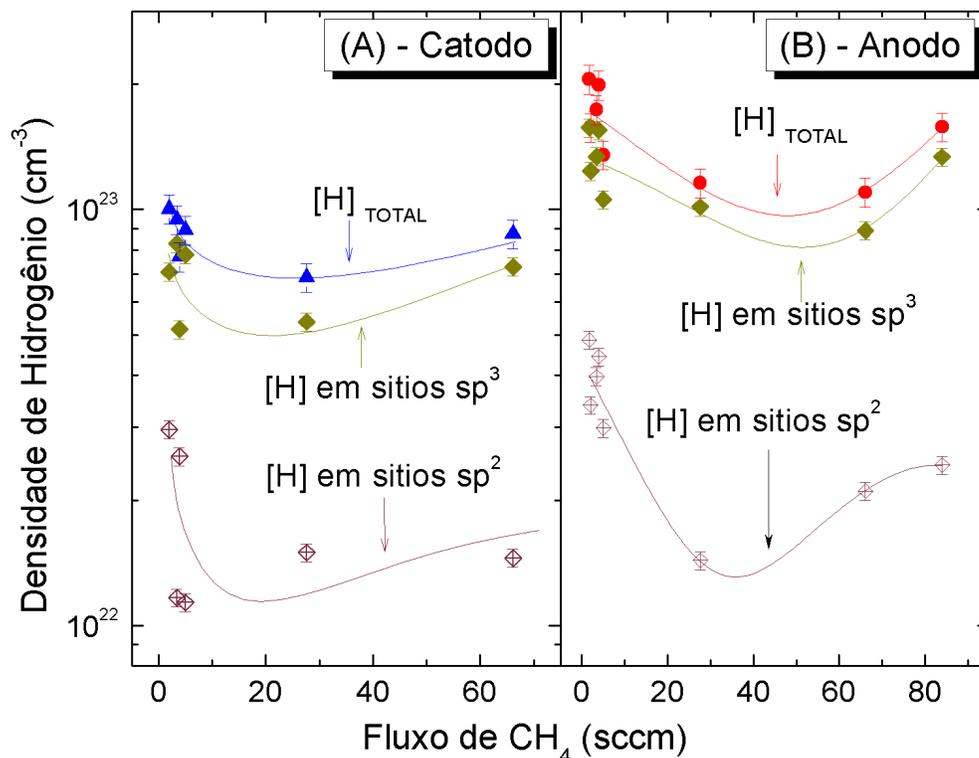


Figura 4.10 – Densidade de hidrogênios ligados a sítios híbridos sp^3 e sp^2 de carbono em função do fluxo de metano para a-C:H depositado no (A) catodo e (B) anodo. Tal resultado é obtido pela aplicação da equação 1 a cada uma das curvas obtidas com a desconstrução dos espectros de IR, conforme ilustra a figura 4.9.

4.6 – Raman e Dureza

Há tempos, sabe-se que em filmes de a-C(:H) as propriedades mecânicas e eletrônicas são, respectivamente, governadas por estados tipo σ e π [9,16,18] que guardam uma relação direta com o tipo de hibridização dos átomos de carbono, ligantes entre si, que compõem o filme depositado. Ligações do tipo σ são definidas por interações eletrônicas (*ligações químicas*) que se processam no mesmo sentido da distribuição de cargas, favorecendo desse modo a sobreposição dos orbitais ligantes. Essa interação, com sobreposição, confere a este tipo de ligação um caráter mais “forte”, ou seja, são ligações menos polarizáveis, que demandam mais energia para serem rompidas.

Diferentemente, ligações do tipo π são aquelas cuja interação se dá na direção transversal à distribuição de cargas entre os orbitais ligantes (*no caso deste tipo de*

ligação, orbitais P 's puros) sem que ocorra sobreposição entre os mesmos. Por este motivo, são ligações mais fracas, comparadas às ligações σ .

Atualmente, dividimos os filmes de carbono amorfo em quatro classes distintas (ver capítulo 1), são elas: Carbono tipo polimérico, diamantino, grafítico e altamente tetraédrico [9,19] cujas siglas representantes dessas classes, provenientes do inglês, são PLC, DLC, GLC e *ta-C* respectivamente. Os parâmetros, suficientes para a classificação de uma amostra de a-C(:H), dentro de umas dessas classes, são basicamente: a razão entre orbitais híbridos $\left(\frac{sp^2}{sp^3}\right)$ e a quantidade de ligações σ entre átomos de carbono. Já adiantamos aqui que é este último parâmetro que confere a um filme de a-C(:H) um caráter mais ou menos duro [20].

Estudos e simulações teóricas, suportados por resultados experimentais, têm mostrado que a presença de orbitais híbridos, do tipo sp^3 , tem suas presenças favorecidas, em filmes de carbono amorfo, quando a dinâmica da técnica utilizada para a deposição desse filme permite a presença de íons C^+ com energias da ordem de $100 \text{ eV}/\text{ion}$. Esse modelo, que explica a dinâmica de crescimento de filmes de carbono, e a conseqüente estrutura do mesmo, é conhecido como modelo de subimplantação [21 – 24].

$\frac{100 \text{ eV}}{C^+}$ é um valor que se obtêm, na maioria das vezes, para íons depositados no catodo do sistema (ver figura 4.1). Dessa forma, espera-se que nessa região de deposição obtenham-se os filmes com as melhores propriedades mecânicas [8,9]. A fim de investigarmos estas propriedades, selecionamos algumas de nossas amostras depositadas no catodo e as submetemos a análises por espalhamento Raman no visível e medidas de dureza, que nos permitem obter informações estruturais acerca das amostras. Os espectros Raman, obtidos para algumas das amostras de a-C:H depositadas no catodo, são colocados nas figuras 4.11 e 4.12 à frente.

Da figura 4.11, podemos observar, para todas as amostras analisadas, espectros assimétricos com pelo menos um pico bem definido. Em filmes de a-C(:H), o tratamento

desses sinais é feito, assim como fizemos para os sinais de infravermelho (*figura 4.9*), por meio de desconstrução (*ajuste de curvas ao espectro medido*). Todavia, felizmente no caso de espalhamento Raman no visível (*como em nosso caso*), desconstruímos os sinais por meio de apenas duas gaussianas, ambas atribuídas a sítios sp^2 do carbono, denominadas de sinal (ou banda) D e G. Tais bandas, respectivamente, associam-se às estruturas fechadas ou aromáticas (*como anéis de benzeno*) e estruturas tanto abertas (*alifáticas*) como aromáticas. A fim de exemplificarmos a desconstrução de um desses espectros, tomamos, sem qualquer motivo especial, o espectro da amostra depositada em 66.1 sccm de metano, e o apresentamos junto aos demais sinais utilizados, para compor o ajuste final que, obviamente, deve se sobrepor ao original medido da melhor maneira possível.

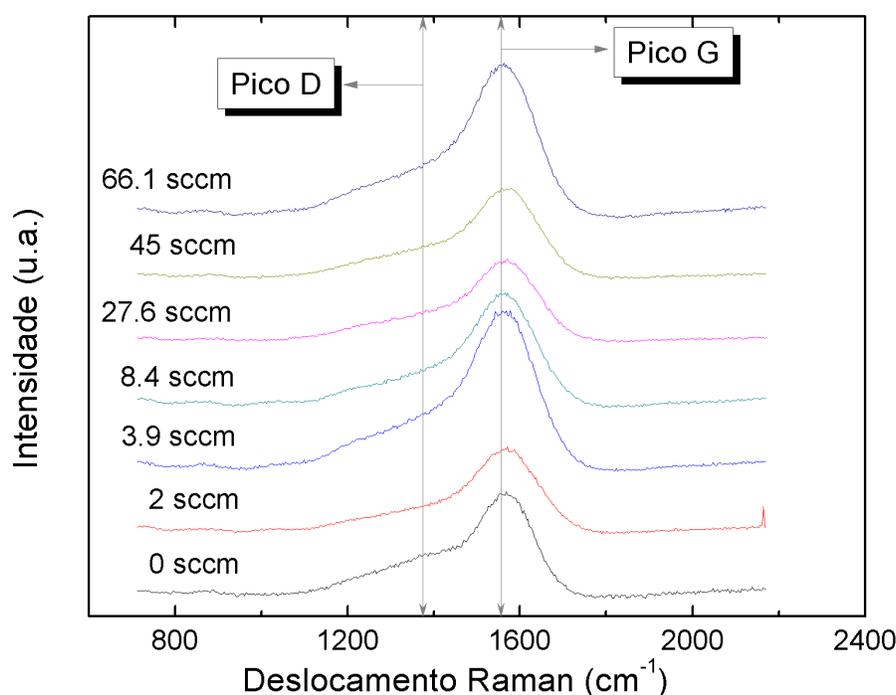


Figura 4.11 – Espectros de Raman no visível para amostras de α -C:H, depositadas por RF-PECVD no catodo do sistema, de acordo com o fluxo de metano empregado. As linhas verticais na figura posicionam-se nas regiões onde se espera a presença dos picos D e G, típicos para Raman em amostras de α -C(:H).

A partir dos sinais como os apresentados na figura 4.12, para todas as demais amostras, podemos obter parâmetros como a posição central do pico G, sua largura de

linha (FWHM da sigla em inglês que significa largura do sinal à meia altura da intensidade máxima do espectro) e a relação entre as intensidades dos picos D e G. Tais parâmetros estão apresentados na figura 4.13.

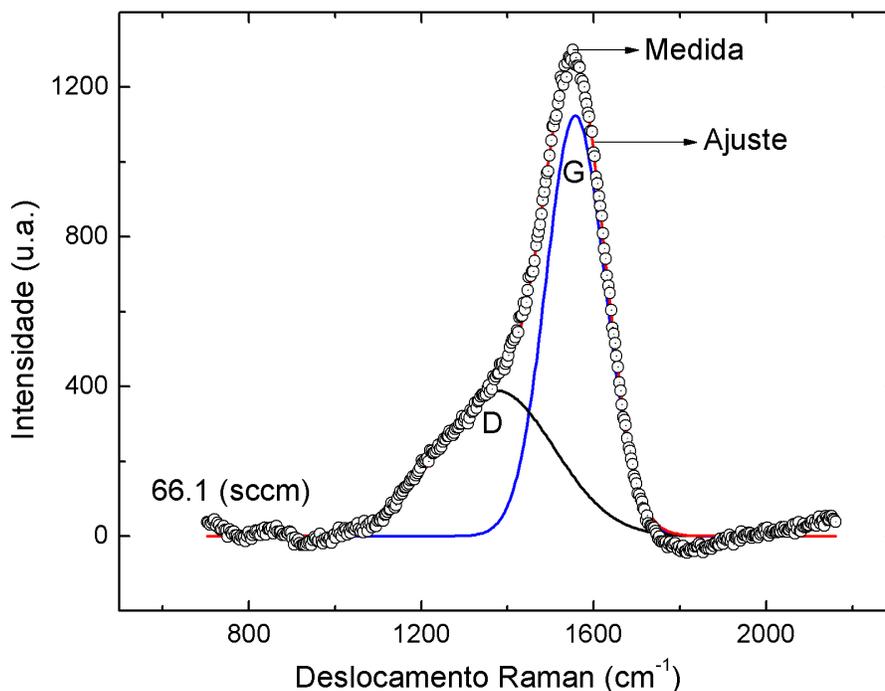


Figura 4.12 – Exemplo de um espectro Raman para uma amostra de a-C:H, depositado por técnica de RF – PECVD, desconstruído por dois sinais gaussianos, D e G onde, cada um se associa a um modo de oscilação típico, para amostras amorfas de carbono.

A partir da figura 4.13 podemos constatar que os parâmetros posição do pico G e $\frac{I_D}{I_G}$ seguem praticamente o mesmo comportamento, ou seja, tomando a região de fluxo próxima a 10 sccm, como referência, observamos um comportamento com uma oscilação percentual máxima de valores de 0.5% para o pico G e 18% para $\frac{I_D}{I_G}$, quando em direção a fluxos superiores ao adotado como referência. Na direção oposta, ou seja, fluxos < 10 sccm, para ambos os parâmetros obtemos crescimentos máximos de aproximadamente 1% para o pico G e 56% para $\frac{I_D}{I_G}$. No caso da largura de linha, com exceção da amostra depositada em regime LB, podemos afirmar que os valores permanecem constantes, em aproximadamente 161 cm⁻¹, sofrendo um decréscimo de aproximadamente 22% para a amostra de fluxo zero.

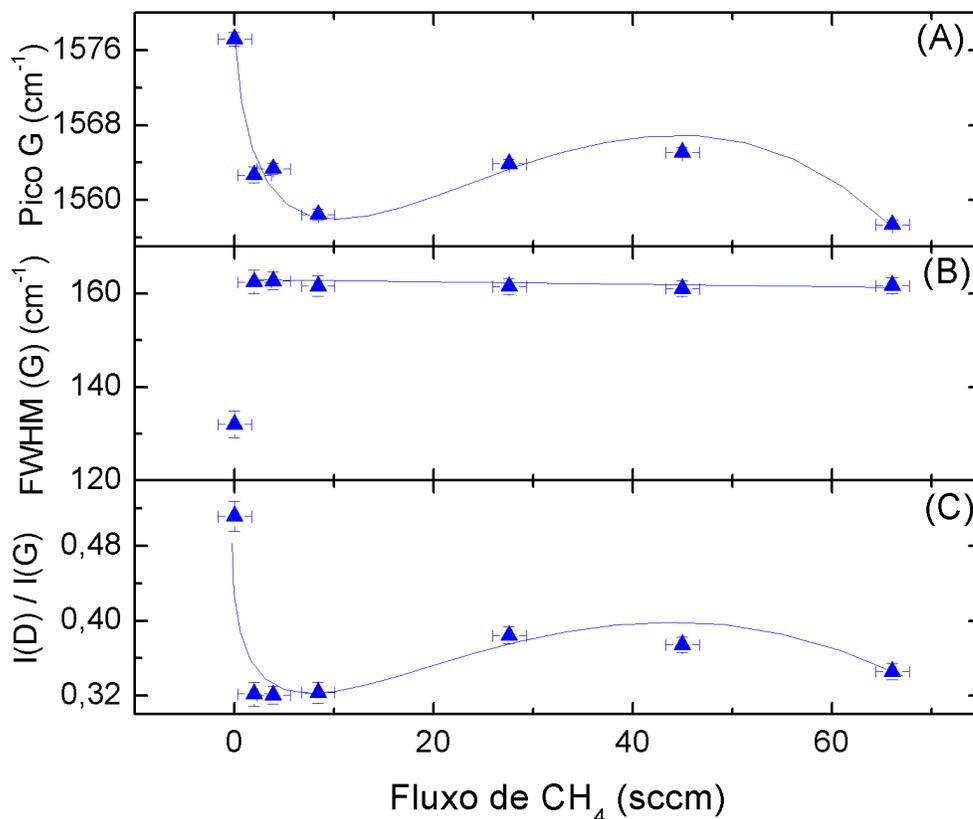


Figura 4.13 – Parâmetros típicos para espalhamento Raman como (A) posição do pico G, (B) largura a meia altura do pico G e (C) razão entre as intensidades dos picos D e G, em função do fluxo de metano aplicado ao sistema. A linha entre os pontos serve apenas de guia para os olhos.

Os resultados para as medidas de dureza são apresentados à frente (figura 4.16) dentro das discussões.

4.7 – Discussão dos Resultados

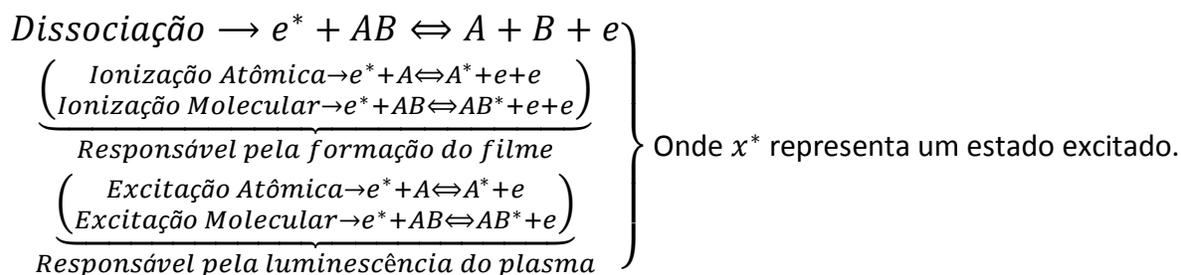
4.7.1 – A Taxa de Deposição

Como vimos na figura 4.2, tanto para os filmes depositados no anodo quanto no catodo, as taxas de deposição apresentam crescimento conforme ocorre a redução do fluxo de metano aplicado, atingindo um máximo, dentro das condições por nós adotadas, na região de 3.9 sccm, e tornando a sofrer uma queda para valores inferiores a este.

Para entendermos e conseqüentemente explicarmos este processo, faz-se necessário a compreensão dos fenômenos por trás de uma deposição tipo PECVD. Nesses

processos, partículas presentes no(s) gás(es) utilizado(s) ganham energia a partir da aplicação de um campo elétrico, que pode ser direto (DC) ou oscilante (RF), e usam esta energia não somente para sustentar o plasma, por meio de excitações eletrônicas do gás empregado, mas também para a dissociação de moléculas (*para os casos onde são empregados gases moleculares como metano, etileno, silana, germana, fosfina, etc.*) e ionização atômica (*para os casos onde são empregados gases atômicos como os gases raros*).

Representamos a seguir, de maneira esquemática, os fenômenos de dissociação, ionização e excitação tanto para átomos como para moléculas.

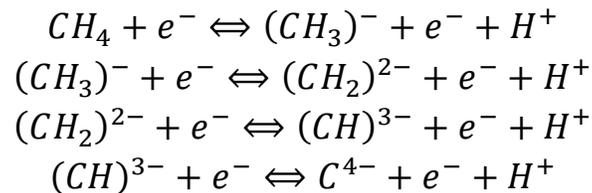


Para baixos valores de voltagem aplicada, somente elétrons e íons incidentalmente gerados chegarão ao eletrodo polarizado, gerando assim um pulso de corrente. Nesse regime, o campo elétrico no gás é constante e igual a $\left(-\frac{V}{d}\right)$, com d sendo a distância entre os eletrodos. Ao se aumentar a voltagem, os íons adquirem energia suficiente para “arrancar” elétrons quando colidem com o eletrodo para o qual são acelerados. A partir de então, estes novos elétrons, chamados de secundários, adquirem energia por meio do campo elétrico aplicado e, por sua vez, passam a ionizar outros átomos ou moléculas neutras do gás presente no sistema, produzindo pares de elétrons/íons. Para tensões altas o suficiente, este processo termina em uma “avalanche” de criação de pares elétrons/íons dando assim início ao plasma.

PECVD utiliza-se apenas de atmosferas químicas reativas (*gases moleculares os mais diversos*) como fonte de átomos (*ou moléculas*) e íons atômicos (*ou moleculares*) que constituirão o filme resultante.

O fenômeno que sustenta a técnica de PECVD é a decomposição, por plasma, da atmosfera química escolhida. No decorrer deste processo, radicais neutros e iônicos são formados. Após esta formação, tais radicais reagem, uns com os outros, no volume onde ocorre o processo de deposição, produzindo com isso compostos distintos em formas estáveis e mais radicais. Através de PECVD, dependendo do gás escolhido e do regime em que se opera o sistema, podemos promover tanto um processo de ataque químico em alguma superfície (*etching*), em um processo de limpeza, por exemplo, quanto um processo de deposição de camadas, resultando em um filme.

A decomposição do gás metano, largamente utilizado na confecção de filmes de carbono, é mostrada no conjunto de equações a seguir:



É importante advertir que as fases da decomposição acima ocorrem simultaneamente no decorrer de todo o processo de deposição do filme, com isso, mesmo tendo iniciado a deposição apenas com metano temos, por meio de reações entre os radicais presentes, a formação de outros elementos mais massivos, a se destacar o eteno (C_2H_4) e o acetileno (C_2H_2), e menos massivo como o hidrogênio (H_2).

Estas formações já foram observadas, como mostra a figura 4.14 adiante, extraída da referência 25.

Quando reduzimos o fluxo de metano em nossas deposições, na verdade estamos reduzindo a taxa com que retiramos do nosso sistema, após iniciar o plasma, elementos neutros, íons, radicais iônicos e elétrons. Isto é equivalente a dizer que estamos aumentando os tempos de residência (*na atmosfera onde se processam as deposições*) de todos estes agentes citados. Dessa forma, começamos a observar um ganho nas taxas de deposição pelas seguintes razões:

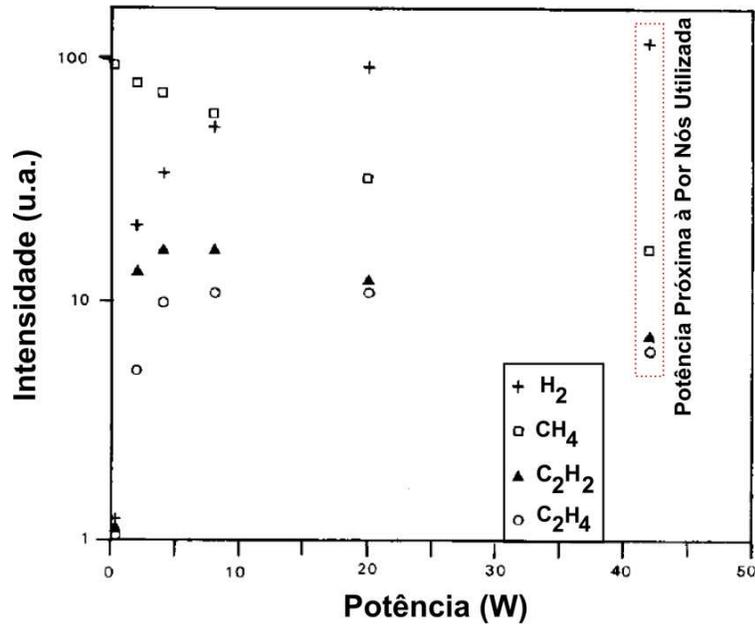


Figura 4.14 – Monitoramento de massa (por meio de um quadrupolo) para os principais agentes que se formam em um processo de decomposição atmosférica (PECVD) de metano, em função da potência aplicada ao sistema. A região na figura demarcada pelo retângulo destaca a condição de potência próxima àquela adotada na confecção de nossas amostras. Resultado extraído, e adaptado para o português, da referência 25.

- i) Pela maior presença de elétrons, que são responsáveis tanto pelo aumento nos processos de excitação (*gerando um plasma mais intenso*) e ionização, disponibilizando assim mais radicais iônicos presentes no sistema.
- ii) Pela maior presença de radicais iônicos que, por conseguinte, conduzem ao aumento nas reações responsáveis pela formação do filme seja no substrato, seja nas paredes do sistema.

A região de máximo na taxa de deposição é atingida quando se estabelece o ponto ideal em que metano é injetado, elementos neutros, elétrons e radicais iônicos são criados e todas estas espécies são bombeadas, via conjunto de bombas de vácuo, para fora do sistema. Podemos também dizer que esta é a condição de equilíbrio dinâmico entre todos estes processos no decorrer da deposição.

Todavia, por que o ganho para a taxa de deposição não é verificado para fluxos inferiores ao fluxo do ponto de taxa máxima, em nosso caso, 3.9 *sccm*?

A resposta, ou o responsável por tal comportamento é o hidrogênio. Como pode ser visto na figura 4.14, hidrogênio é contínua e crescentemente gerado conforme se aumenta a potência aplicada ao plasma e, aproximadamente a partir de 10 W, rumo a potências maiores, já é a espécie química mais abundante que se forma da dissociação do metano. Além disso, o mesmo trabalho que verificou os resultados mostrados na figura 4.14 [25], também mostra que ao se reduzir o fluxo com que o sistema é bombeado, no andamento de um processo de decomposição de metano por plasma, o grau de dissociação deste mesmo gás aumenta (*ver figura 4.15*). Sabendo que a potência em que depositamos nossos filmes foi de 39 W, temos que, para deposições em fluxos inferiores a 3.9 sccm, já estamos em um regime de deposições em que, não obstante o fato de o gás hidrogênio ser a espécie mais abundante, ele também está sendo formado a uma taxa maior, como conseqüência do maior grau de dissociação do metano, saturando, dessa forma, a atmosfera de deposição.

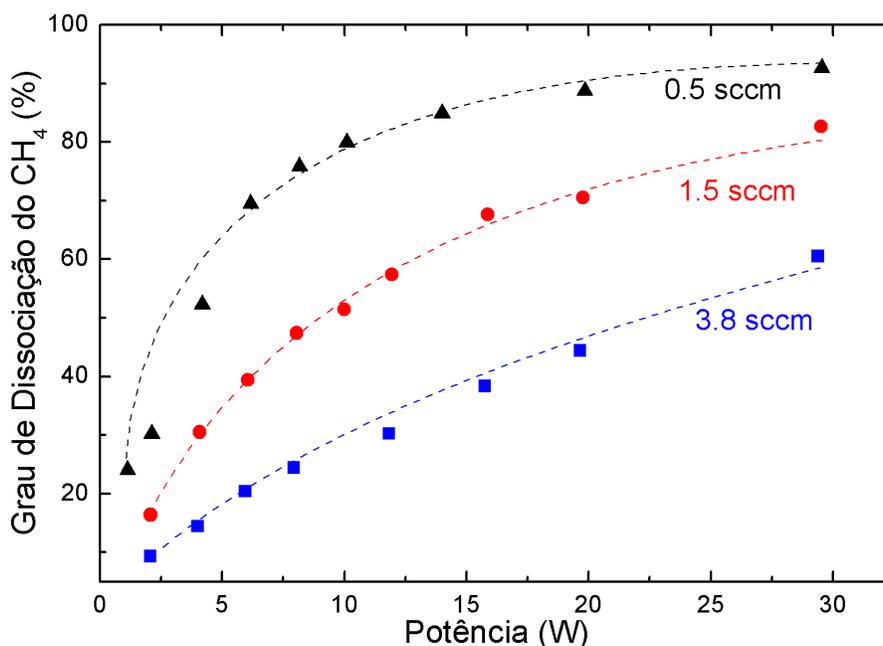


Figura 4.15 – Grau de dissociação do gás metano, em um processo tipo PECVD, em função da potência aplicada e do fluxo de gás administrado no decorrer do processo. Resultado extraído, e adaptado para o português, da referência 25.

Em outras palavras, como mantivemos fixa a pressão de deposição de nossas amostras, em valores de fluxo inferiores a 3.9 sccm, a taxa de bombeamento para fora do

sistema de deposição de todas as espécies oriundas da decomposição do metano, sobretudo o gás hidrogênio, que não protagoniza a formação do filme (*a menos de uma pequena porção, em relação ao total produzido, que pode ser eventualmente aprisionado no volume do filme [9,13]*), é menor que a taxa na qual este mesmo é formado. Logo, teremos um plasma, na pressão de deposição estabelecida, saturado de hidrogênio, com pouca, ou mesmo sem nenhuma, reposição de metano, que é a fonte de carbono para a composição do filme. Por este motivo, observa-se uma queda nas taxas de deposição para fluxos menores que 3.9 sccm. Muito provavelmente, este valor para o qual observamos o máximo para a taxa de deposição em nossas amostras, irá variar conforme outras condições de pressão de deposição e/ou bias sejam adotados e, assim como os filmes de a-C(:H) em geral, este valor também deve variar conforme se modifique a geometria do sistema de deposição, como a distâncias entre os eletrodos e o volume da câmara, por exemplo.

4.7.2 – Filmes do Catodo

Como já colocado acima, ao descrevermos o comportamento para o gap das amostras depositadas, em termos dos parâmetros medidos E_{04} e E_{Tauc} , com exceção da amostra depositada em regime LB, não são observadas grandes variações, a menos do valor absoluto assumido por cada um dos mesmos. Isso significa que o fluxo não deve exercer grande influência sobre os valores para o gap, diferentemente da conhecida influência exercida pela tensão de polarização [9,12], em deposições tipo PECVD. Contudo, para fluxos pequenos, e em direção à amostra depositada em fluxo zero, pode ser notada, de maneira menos intensa no caso de E_{04} , uma tendência de queda; tendência essa, mais pronunciada quando olhamos para o comportamento de E_{Tauc} .

Do que se conhece na literatura para amostras de a-C(:H), dois fatores controlam a energia da banda proibida [18,26]:

- i) O diâmetro (*tamanho*) dos aglomerados gráficos, ou sítios de sp^2 , como sintetizado na expressão a seguir:

$$E_{BP} \propto \frac{1}{L_A} \quad (1)$$

onde L_A representa o diâmetro do aglomerado gráfico,

- ii) O potencial de desordem associado às amostras amorfas. Tal potencial age de maneira a alterar ângulos e comprimentos das ligações.

Colocado isso, e por enquanto até esse ponto, podemos afirmar, para nossas amostras, que a variação no fluxo de metano, aplicado no decorrer das deposições, pouco está afetando (*pelo menos dentro de nossos limites de detecção*) tanto o diâmetro desses aglomerados de sp^2 , como o potencial de desordem das amostras (*ver figuras 4.4 e 4.5*).

Outra característica singular, a se destacar nessas amostras, é o comportamento apresentado tanto pela incorporação de hidrogênio (*figuras 4.8 e 4.10*), obtida via medidas de infravermelho, como pelo índice de refração (*figura 4.6*). Novamente, fazemos aqui a exceção em relação ao índice de refração para a amostra depositada em zero de fluxo.

Estando o índice de refração associado à densidade de um filme [11,12], espera-se que o mesmo, ao incorporar mais hidrogênio em sua rede, faça-o acompanhado de uma redução em sua densidade, como já observado em muitos trabalhos reportados na literatura [9,12]. Entretanto, podemos observar por meio de nossas amostras que a incorporação de hidrogênio pelas mesmas, como parte ligante em suas estruturas, não está afetando o índice de refração (*ver figura 4.6*), da forma como esperado [9,11,12,29]. Em outras palavras estamos dizendo que, de alguma forma, ao entrar na constituição da rede amorfa, os conhecidos estados terminais promovidos pelo hidrogênio (*ver tabela IV.1*), ao ligar-se com o carbono, não estão se refletindo no comportamento da densidade apresentado por nossas amostras.

Colocada tal observação, tem-se a questão: – Qual mecanismo pode então ser o responsável por tal comportamento? Situações semelhantes a esta, já foram observadas e reportadas na literatura [8, 30 – 32], tendo como responsável por estes resultados, um

fenômeno conhecido como o “entrelaçamento de estruturas sp^2 ” (interpretação livre dos termos mais usuais encontrados em inglês como: sp^2 Cross-Linked Structures ou sp^2 Interlinking Structures). Neste tipo de situação, por razões ainda não muito bem compreendidas, as estruturas do tipo sp^3 C-C formam-se distorcendo e tencionando as estruturas entrelaçadas de sp^2 , resultando em amostras não só mais estressadas, como também mais densas e duras. Justamente, como o observado para nossos valores de stress, índice de refração e dureza, estando esta última representada na figura 4.16 abaixo.

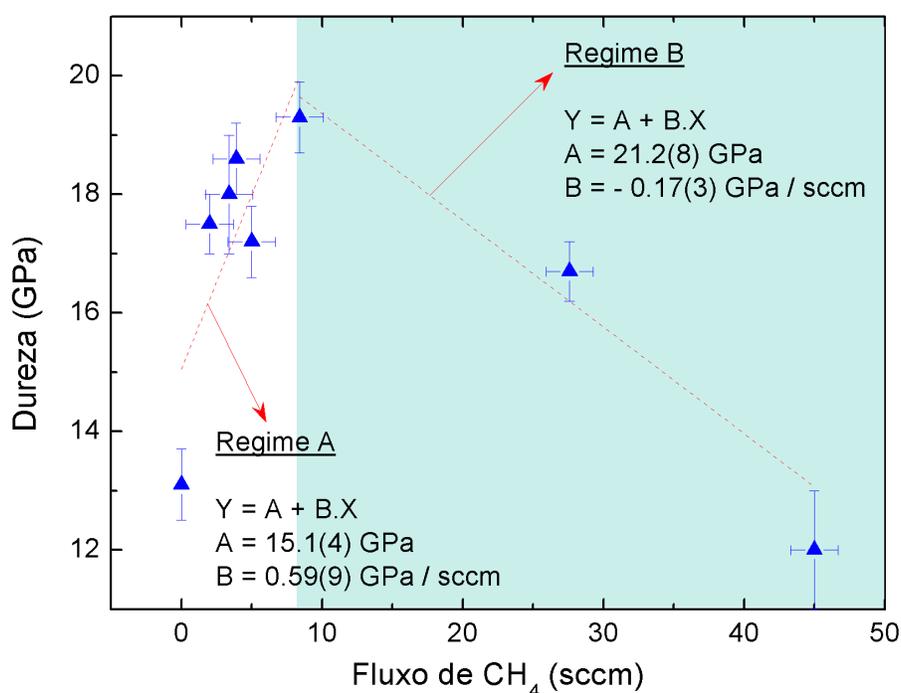


Figura 4.16 – Dureza em função do fluxo de metano, para amostras de a-C:H depositadas pela técnica de RF – PECVD. Na figura, destacamos por diferentes cores regiões com regimes distintos de comportamento, respectivamente chamados de A e B. As retas (vermelhas tracejadas) representam o ajuste por quadrados mínimos.

Percebe-se da figura 4.16 que a dureza para as amostras, em função do fluxo de metano, encontra seu máximo próximo à região de 10 sccm, seguido de quedas em ambas as direções de fluxos que tomamos. Com isso, e para melhor explicarmos seu comportamento, dividimo-lo em dois regimes, isto é, para regiões de: (A) $f < 10$ sccm e (B) $f > 10$ sccm.

Para ambos os regimes, atribuímos as quedas no valor da dureza à combinação do resultado final do estado apresentado pelas estruturas entrelaçadas de sp^2 e da incorporação de hidrogênio na estrutura do filme (*figuras 4.8 e 4.10*), pois, em razão das ligações com hidrogênio constituírem estados terminais [13], isso favorece a formação de lacunas na estrutura da amostra, mais conhecidas na literatura como poros (“voids”) [15,33,34]. O que leva à constituição de 2 regimes distintos para o comportamento da dureza é, justamente, o estado de distorção e tensionamento que a adoção de baixos fluxos de metano (*tendo como consequência maiores tempos de residência [25]*) está exercendo sobre as estruturas entrelaçadas. Em resumo, o hidrogênio ao ligar-se nas amostras o faz acompanhado de uma redução na dureza para qualquer fluxo adotado (*figura 4.16 – Regime A e B*), que não aqueles nas proximidades 10 sccm. Contudo, para valores menores de fluxo, dentro do regime (A), essa queda, em termos de valores absolutos, é menos acentuada em função de, nesse caso, as amostras apresentarem-se mais estressadas (*figura 4.3*) e densas (*figura 4.6*), em razão da presença de estruturas (*ou sítios*) entrelaçadas de sp^2 , mais tensionadas em consequência da topologia final do filme depositado.

Das medidas de Raman realizadas em nossas amostras de a-C:H, observamos que o fluxo de metano não interfere na organização (*ou desordem estrutural*) das amostras, como mostram os valores e o comportamento para *FWHM* (*ver figura 4.13(B)*); novamente, lembramos aqui a exceção da amostra depositada em regime LB. Com isso, as oscilações que observamos para os valores do gap, $\frac{I_D}{I_G}$ e posição do pico *G*, devem estar relacionandas exclusivamente à variação no diâmetro dos aglomerados de grafite (*quantidade de sítios sp^2*) nas amostras.

Para filmes a-C(:H), $\frac{I_D}{I_G}$ segue o modelo representado pela equação 2 [9,15,35]:

$$\frac{I_D}{I_G} = C \cdot L_A^2 \quad (2)$$

Onde, como na equação 1, L_A representa o diâmetro dos aglomerados gráficos e C é uma constante.

Das equações 1 (*anteriormente apresentada*) e 2, após uma simples manipulação algébrica, obtemos que:

$$\frac{\Delta(I_D/I_G)}{I_D/I_G} = 2 \cdot \frac{\Delta(L_A)}{L_A} = 2 \cdot \frac{\Delta(E_{Gap})}{E_{Gap}} \quad (3)$$

Do resultado mostrado acima, vemos que, a partir de uma alteração no diâmetro dos aglomerados de grafite, que leve a uma variação relativa de, por exemplo, 10% no gap, esta mesma alteração relativa em L_A resultará em uma variação de 20% no valor de $\frac{I_D}{I_G}$. Por isso, muitas vezes observações nas alterações para o parâmetro $\frac{I_D}{I_G}$ podem não se refletirem nos valores da banda proibida, uma vez que podem estar abaixo do limite de detecção do equipamento utilizado.

Tomemos, como exemplo, a relação entre os valores extremos tanto para $\frac{I_D}{I_G}$, como para a o gap (*usando aqui E_{Tauc}*). Levando esses resultados, obtidos a partir das figuras 4.5 e 4.13(C), à equação 3, temos que:

$$\frac{\Delta(I_D/I_G)}{I_D/I_G} \cong 56\% \text{ Enquanto } \frac{\Delta(E_{Gap})}{E_{Gap}} \cong 25\% \rightarrow 2 \cdot \frac{\Delta(E_{Gap})}{E_{Gap}} = 50\%$$

Como se pode notar dos valores acima, existe uma diferença de 6% não contabilizada pela equação 3. Todavia, chamamos a atenção para o fato de que, no processo de obtenção da equação 3, não é considerado o efeito da desordem (*intrínseca*), que, como se sabe, influencia tanto os valores do gap [9,26] como de $\frac{I_D}{I_G}$ [9,29,36,37]. Dessa forma, acreditamos que a diferença de 6%, não apontada pela equação 3, deve-se aos efeitos da desordem sobre ambos os parâmetros considerados. Podemos tornar esta equação mais completa, pela introdução de um termo, associado a este efeito, em termos relativos, como colocado abaixo:

$$\frac{\Delta(I_D/I_G)}{I_D/I_G} = 2 \cdot \frac{\Delta(E_{Gap})}{E_{Gap}} + \Gamma_{Desordem} \quad (4)$$

onde $\Gamma_{Desordem}$ é o termo relativo associado ao efeito da desordem.

De fato, a desordem é um fator que tem de ser considerado, pois, como sabemos, a partir da teoria de espalhamento inelástico de fótons (*Raman – vide apêndice III*), ela influencia de maneira direta nas larguras de linha (*FWHM*) [9,29,35 - 39] e nas frequências características para as densidades de estados de fônons [40], via efeitos de acoplamento entre 2^{os} e mais sítios *sp*² vizinhos (*nesse caso, dependendo do nível de organização do material*), que por sua vez, afeta diretamente tanto na posição dos picos como na razão $\frac{I_D}{I_G}$.

Olhando diretamente para o valor do gap (*obtido por E_{Tauc}*) para a amostra depositada em regime LB, obtemos um valor de aproximadamente 0.8 eV (*ver figura 4.4(A)*). Tal valor sugere uma amostra mais rica em estruturas *sp*², ou seja, mais gráfitica em relação às outras. Esta hipótese é compatível com os demais resultados medidos para esta amostra, como os valores apresentados pelo stress intrínseco (*figura 4.3*), índice de refração (*figura 4.6*), posição do pico *G* (*figura 4.13(A)*), *FWHM* (*figura 4.13(B)*) e $\frac{I_D}{I_G}$ (*figura 4.13(C)*), uma vez que, amostras gráficas, em relação aos demais tipos de carbono amorfo, apresentam índice de refração mais baixo [9,29], menor potencial de desordem, maior $\frac{I_D}{I_G}$ e maior valor para a posição do pico *G* [9,29,35 - 39], sendo que a posição do pico *G* (e também do pico *D*) é uma grandeza que se relaciona de maneira direta com a polarizabilidade (\mathcal{P}) da espécie a qual estamos investigando. Por sua vez, \mathcal{P} é uma função que depende diretamente da posição atômica dos constituintes dessa mesma espécie e, por conseqüência, da intensidade da interação entre eles. Em outras palavras, \mathcal{P} depende da força da ligação química existente entre os átomos que compõe tal espécie. Algebricamente, isso pode ser escrito da seguinte forma (*vide apêndice III e referências 13, 39*):

$$(\text{Posição do Pico } G) \propto \sqrt{\text{Força ligação Química}}$$

A partir do exposto, vemos então que é no regime de deposição LB, que obtemos a amostra mais “gráfitica” dentre todas as demais do tipo DLC, e também a amostra com menor polarizabilidade e, conseqüentemente, com ligações químicas mais fortes. Este

resultado está dentro do que se espera para amostras mais grafiticas, uma vez que, como mostrado pelos valores abaixo apresentados [39], são as ligações tipo σ oriundas de sítios híbridos sp^2 , as mais fortes dentre todas.

$$(\sigma - sp^3) \begin{cases} K_r = 270 \text{ N/m} \\ K_\theta = 30 \text{ N/m} \end{cases} \quad (\sigma - sp^2) \begin{cases} K_r = 436 \text{ N/m} \\ K_\theta = 31 \text{ N/m} \\ K_{\Delta P} = 134 \text{ N/m} \end{cases}$$

Onde os índices r e θ representam, respectivamente, as variações nas direções dos comprimentos e ângulos de ligações, enquanto, ΔP representa a variação na distância entre dois planos grafiticos adjacentes. Note o valor que assume $K_{\Delta P}$; isso nos ajuda a compreender a razão de efeitos como os entrelaçados de sítios sp^2 resultarem em estruturas mais tensionadas e, em decorrência disso, mais estressadas e densas.

Informações diretas, a respeito de sítios sp^3 , são possíveis através de técnicas como ressonância nuclear magnética (NMR [41,42]), espectroscopia por perda energética eletrônica (EELS [29,43]) e, com bem menos resolução, Raman na faixa ultravioleta de energias para os fótons incidentes (UV – Raman) [37]. Infelizmente, não tivemos acesso a nenhuma destas técnicas no decorrer deste trabalho, todavia, para amostras de carbono hidrogenadas, ou seja, a-C:H, a partir dos resultados de Raman ($\frac{I_D}{I_G}$ ou posição do pico G) na faixa do visível, e dos valores para o gap avaliados pelo modelo de *Tauc* [7], somos capazes de estimar o percentual de ligações sp^3 presentes em nossas amostras.

Ferrari e Robertson [36,37], a partir de um conjunto de resultados obtidos em a-C:H, depositados com diferentes gases precursores e por diferentes autores, estabeleceram uma metodologia para que se possa estimar a quantidade de sítios sp^3 , presentes nas amostras, a partir dos resultados de Raman no visível. Tal metodologia foi fortemente baseada na relação entre os sítios de sp^3 e os valores para o gap do material, que como já mencionado, é governado pelos estados π oriundos de sítios sp^2 [9,16,18,26].

A METODOLOGIA

Do conjunto de filmes acima mencionado, a partir dos resultados obtidos por espalhamento Raman e espectroscopia de transmissão no UV – visível, obtêm-se as relações de comportamento entre estas grandezas, como mostrado na figura 4.17:

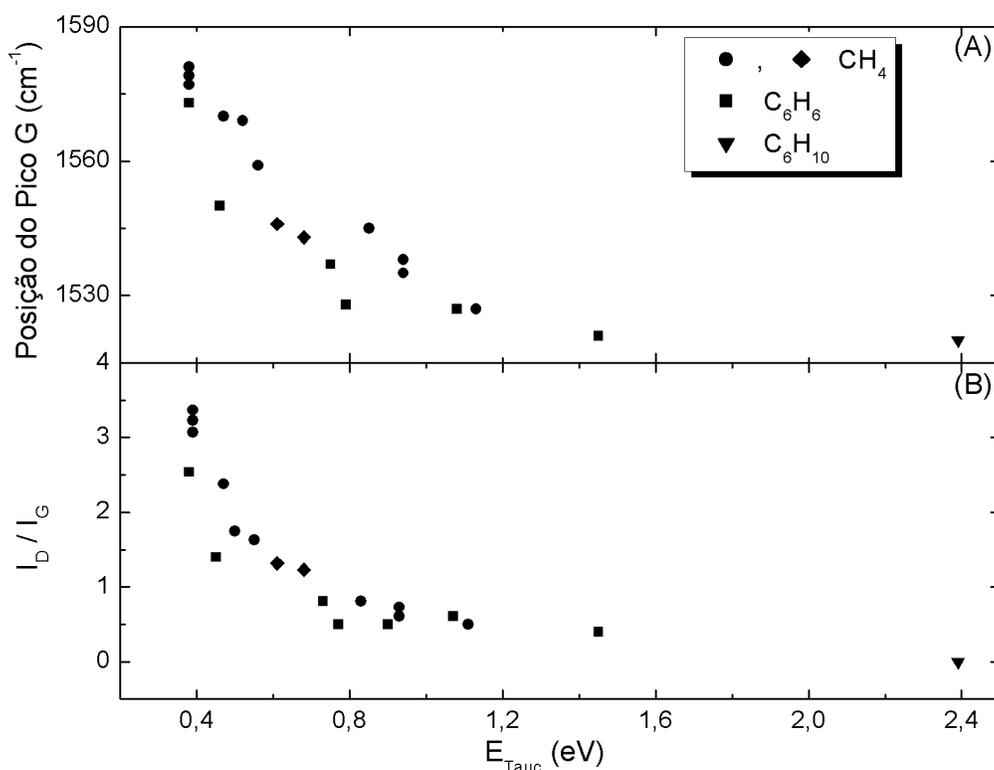


Figura 4.17 – Resultados que correlacionam (A) a posição do pico G e (B) a razão $\frac{I_D}{I_G}$ (obtidos por Raman no visível) em função do gap para várias amostras de a-C:H, obtidas por diversos autores e compiladas por Ferrari e Robertson. Ver referência 36.

Em filmes de a-C:H, existe a relação bem conhecida entre o valor para o gap e a quantidade de sítios sp^3 , apresentada na figura 4.18 à frente [36]. Dessa forma, aplicando o ajuste derivado a partir do conjunto de valores da figura 4.18, no conjunto apresentado pela figura 4.17, é obtida assim a relação entre os resultados de Raman e a quantidade de sítios sp^3 , como segue na figura 4.19.

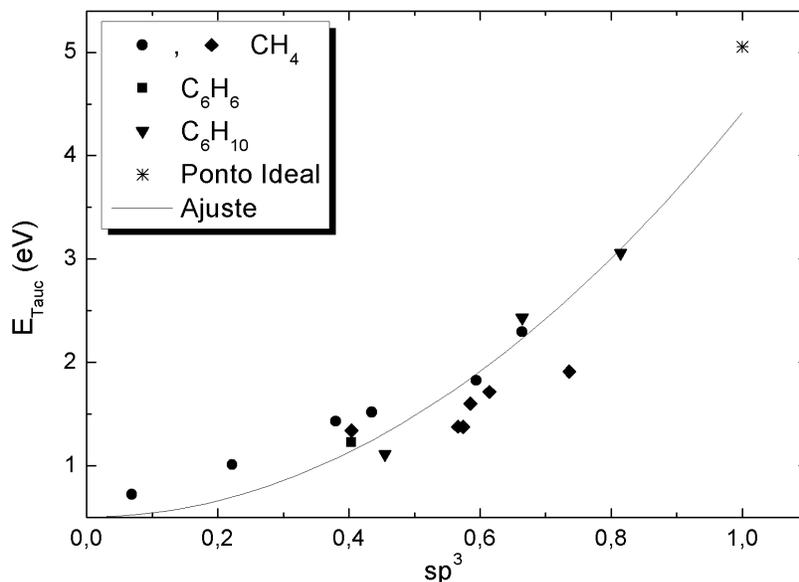


Figura 4.18 – Resultado para o gap em função da fração sp^3 obtida para amostras de a-C:H depositadas a partir de vários gases precursores, por vários grupos. Resultados compilados em [36].

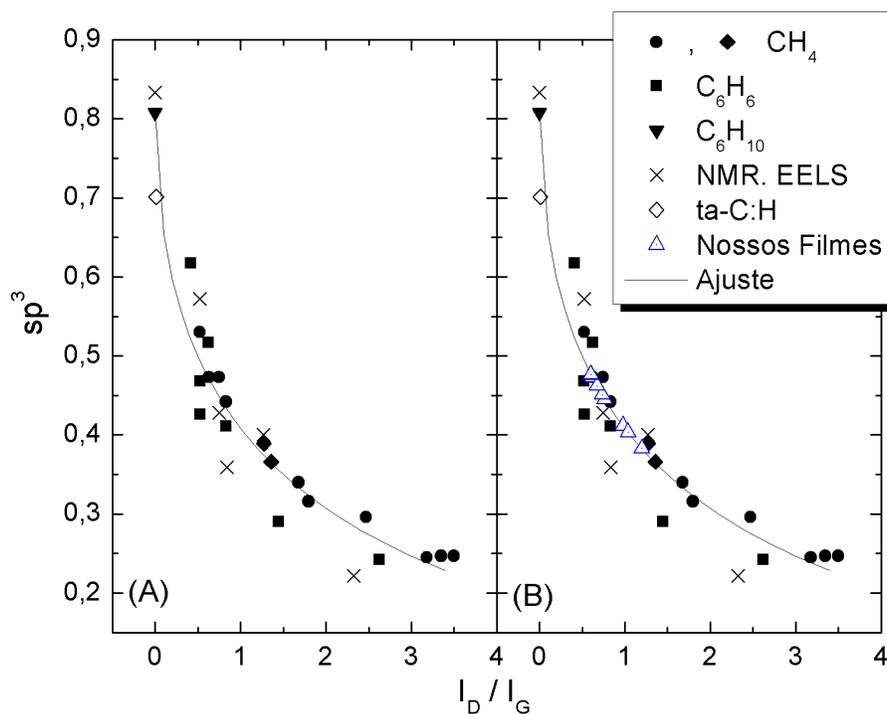


Figura 4.19 – (A) Correlação entre sítio sp^3 e razão $\frac{I_D}{I_G}$ obtida a partir dos resultados apresentados nas figuras 4.17 e 4.18. Em (B) introduzimos nossos resultados de $\frac{I_D}{I_G}$ obtidos por Raman no visível, possibilitando-nos, dessa forma, **estimar** a proporção de sítios sp^3 , presente nas mesmas.

Note que na figura 4.19 anterior, os pontos \times denotam medidas diretas dos sítios sp^3 por meio de NMR ou EELS, e tais valores apresentam-se em excelente concordância com aqueles estimados através da correlação entre Raman e o gap, fazendo com que, a partir de dados de Raman no visível, possamos também estimar a proporção de sítios sp^3 em amostras de a-C:H, para quando não temos acesso às técnicas mais refinadas e apropriadas como as espectroscopias de NMR ou EELS.

Levando nossos resultados de Raman (*figura 4.13*) no ajuste oriundo dos pontos apresentados na figura 4.19(A), como o fazemos na figura 4.19(B), obtemos os seguintes valores ***estimados*** para a presença dos sítios sp^3 , em relação aos fluxos empregados nas deposições:

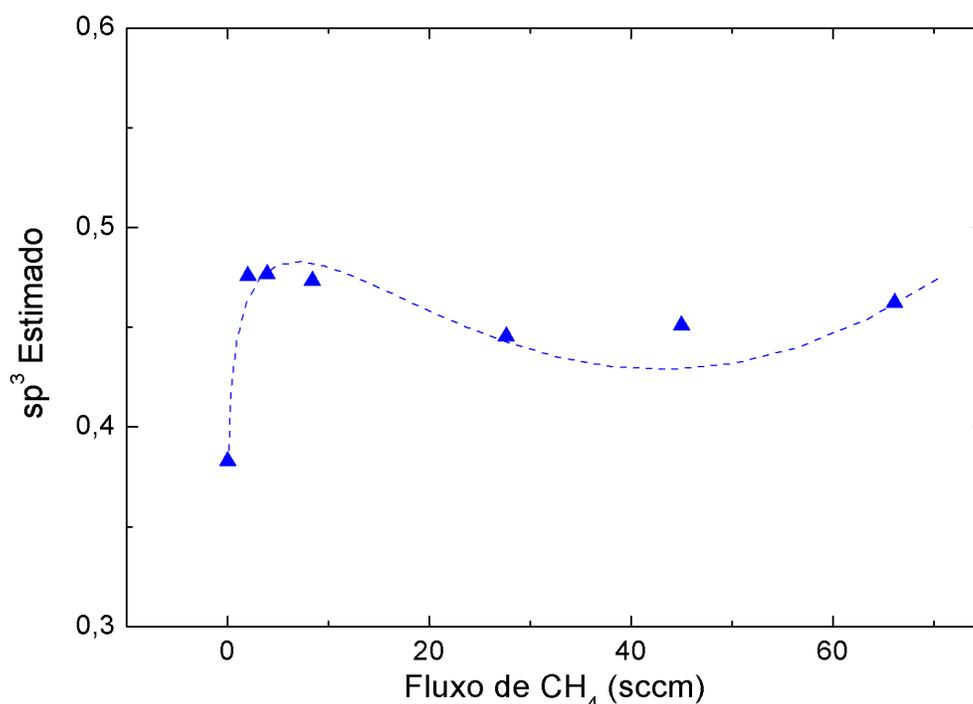


Figura 4.20 – Proporção de sítios sp^3 ***estimada*** em nossas amostras de a-C:H, depositadas via RF – PECVD, em função do fluxo de metano aplicado. Tal estimativa baseia-se no modelo proposto por Ferrari e Robertson em [36].

À exceção das amostras depositadas em fluxo zero, obtemos que a fração de sítios sp^3 estimada para nossos filmes ficou na média de 44% com um desvio, puramente estatístico, de 3%. Para a amostra depositada em regime LB, observamos uma queda,

com o valor ficando abaixo de 40%. Lembramos aqui que estes sítios de sp^3 estimados referem-se tanto a ligações σ entre átomos de carbono como entre átomos de carbono e hidrogênio, ou seja, ligações como sp^3C-C e sp^3C-H_i , com $i = 1,2$ ou 3 . Este valor de sp^3 estimado está dentro do intervalo de valores que se costuma verificar para filmes de carbono do tipo DLC [44,45, capítulo 1].

4.7.3 – Filmes do Anodo

Infelizmente, diferente do que tínhamos para as amostras depositadas no catodo, e pelos motivos anteriormente colocados, no caso do anodo não foram realizadas medidas de Raman e Dureza, de modo a nos fornecer informações diretas, sobretudo em relação aos sítios sp^2 , das amostras. Contudo, a partir dos resultados apresentados acima, ainda é possível desenhar um cenário de como se apresentam estas amostras, conforme as depositamos em uma sistemática de redução de fluxos de metano no decorrer dos processos.

A partir dos resultados apresentados pelo stress intrínseco das amostras (*figura 4.3*), notamos uma oscilação em torno de stress zero, alternando entre comportamentos tensivos e compressivos; nesse caso também, com exceção à amostra depositada em regime LB, na qual, observa-se um stress puramente tensivo.

Mecanicamente, este tipo de caráter para o stress não é bom, em decorrência do fato de o substrato estar tencionando o filme; podendo aumentar com isso o número de lacunas na rede [15,34] e favorecendo, desta forma, a presença de impurezas na amostra, assim como sua difusão pela mesma [45 – 49]. Além de impurezas, a presença de lacunas na estrutura favorece o surgimento de defeitos paramagnéticos como as ligações pendentes (“*Dangling Bonds*”) [9,50], sendo que parte destas ligações acaba se completando ao estabelecer ligações químicas com átomos de hidrogênio (*lembrando serem estas amostras mais hidrogenadas, como mostram as figuras 4.8 e 4.10*). Estas características como stress tensivo, densidade de defeitos e presença de poros, são características clássicas de filmes a-C tipo polimérico (PLC).

O fato de o stress do filme passar a assumir um caráter do tipo tensivo, conforme o fluxo nas deposições é reduzido, pode também ser compreendido a partir dos resultados observados para o gap (*figuras 4.4 e 4.5*) e para a hidrogenação das amostras (*figuras 4.8 e 4.10*). Destes, constata-se que, com a redução de fluxos de metano, o filme passa a ficar ainda mais hidrogenado, e com valores para o gap apontando para estruturas ricas em carbonos com hibridização do tipo sp^3 [9,16,18,26]. Logo, da associação destas duas constatações, devemos supor o aumento, quantitativamente falando, de estruturas químicas terminais como sp^2CH_i e sp^3CH_i , onde $i = 1,2$ ou 3 . Tais estruturas desfavorecem a formação de um filme mais coeso e denso, além de também oferecem menor resistência às possíveis tensões aplicadas por parte do substrato no qual são depositados, originando assim comportamentos tensivos de stress, como aqueles por nós observados (*ver figura 4.3*).

Outro resultado que reforça a hipótese de uma maior quantidade de estados terminais, como os acima citados, é apresentado pelo comportamento do índice de refração em função do fluxo de metano (*figura 4.6*). Sabendo que tal parâmetro está associado à densidade do material [11,12], ao apresentar mais estados terminais, é esperado índices de refração menores, como acontece com nossos filmes.

Ao entrar na composição das amostras, o hidrogênio liga-se tanto a átomos de carbono com hibridização sp^3 como sp^2 . Se assim como fizemos nos filmes depositados no catodo, também procederemos com os filmes depositados no anodo, pode-se fazer uma estimativa, a partir da desconstrução dos sinais do coeficiente de absorção para medidas de infravermelho, de como entra o hidrogênio ao participar da composição do filme de carbono, isto é, estimar qual a predileção, em relação ao híbrido de carbono, do átomo de H quando estabelece a ligação química.

Como vemos (*figura 4.10(B)*), assim como no caso dos filmes depositados no catodo, o hidrogênio prefere ligar-se aos sítios sp^3 carbônicos. Isso não é bom mecanicamente, tampouco eletronicamente, pois, como se sabe [9,16,18,26], são os estados sp^3 que governam as propriedades mecânicas do filme, assim como suas

propriedades eletrônicas são regidas por estados sp^2 . Ao ter a predileção por sítios sp^3 , favorecendo ligações como sp^3CH_i , o hidrogênio promove uma rede com mais descontinuidades (*poros*) e conseqüentemente menos resistente e menos dura. Tanto para filmes DLC como PLC, do ponto de vista eletrônico, um dos principais “*indesejados*” na estrutura dos filmes, são as ligações pendentes, sobretudo aquelas atribuídas aos átomos de carbono com hibridização sp^2 , também chamadas de defeitos paramagnéticos [50 – 53]. São chamados de defeitos em função de promoverem estados profundos, próximos ao potencial químico (*na maioria das vezes, erroneamente chamado de nível de Fermi*) dentro da banda proibida do material, onde não se deveria esperar a presença de estados permitidos para os elétrons.

É muito comum o uso de hidrogênio para diminuir este tipo de defeito [50], uma vez que, o hidrogênio atua passivando este tipo de ligação. Todavia, segundo nossas estimativas, e como também indicam os próprios espectros de absorção para o infravermelho (*figuras 4.8, 4.9 e 4.10*), apenas ~20% do hidrogênio liga-se a este tipo de sítio, ou seja, passivando bem menos do que se poderia (*e se gostaria*), caso o contrário da predileção do hidrogênio fosse verificada. Eletronicamente o filme deve sofrer uma redução em sua densidade de ligações pendentes, entretanto, ainda muito distante do ponto de torná-lo atraente para aplicações em eletrônica.

Como esperado e visualmente (*em função da transparência das amostras*) constatado, os filmes do anodo são mais isolantes quando comparados a aqueles depositados no catodo (*figuras 4.4 e 4.5*). Isso em razão de uma menor presença de estados π e π^* , respectivamente ligante e antiligante, oriundos de átomos de carbono com hibridização sp^2 , sobretudo quando em estruturas aromáticas como anéis de benzeno [18,26]. De alguma forma, a redução do fluxo de metano, no decorrer das deposições, favorece ainda mais a presença de estruturas alifáticas. Isso talvez se deva em função da alteração no livre caminho médio dos íons presentes no plasma, formados em baixos fluxos e, como conseqüência, a energia com a qual chegam à superfície do filme em

formação, favorecendo, dessa forma, ainda mais os estados σ (sp^3C) em uma amostra já rica nesse tipo de estrutura, como é o caso de amostras do tipo PLC.

4.8 – Sumário do Capítulo

No decorrer deste capítulo, investigamos as propriedades mecânicas, ópticas e estruturais de amostras de carbono amorfo, hidrogenadas, depositadas a partir de gás metano em um processo conhecido como RF – PECVD. Nesta série de deposições, por meio de alterações na capacidade (*velocidade*) de bombeamento, variamos o fluxo do gás precursor (CH_4) que alimenta o sistema durante os processos de confecção das amostras. Todos os demais parâmetros de deposição como tensão de polarização (*bias*), pressão de deposição e temperatura do substrato não foram variados.

Dentro das condições de deposição adotadas, obtivemos amostras amorfas de carbono do tipo DLC (*diamantinas*) e PLC (*poliméricas*), respectivamente oriundas do catodo e anodo do sistema (*câmara*) de deposição. Para ambos os tipos de amostras, observamos a um aumento nas taxas de deposição conforme reduzimos o fluxo de gás metano, atingindo seu máximo (*dentro das condições por nós adotadas, e da geometria de nosso sistema de deposição*) nas proximidades de 3.9 *sccm*. Esse aumento nas taxas de deposição torna-se ainda mais interessante acompanhado do fato de que, pela mesma redução de fluxo, consome-se menos gás para cada *nm* de filme depositado. Atribuímos esse aumento observado para as taxas de deposição ao aumento nos tempos de residência dos radicais iônicos reativos, originários da decomposição da molécula de CH_4 , responsáveis pela constituição da amostra.

Apesar de observarmos reduções ainda maiores no consumo de CH_4 , para fluxos inferiores a 3.9 *sccm*, as taxas de deposição sofrem quedas em seus valores, uma vez que, dentro deste regime de deposição, o equilíbrio dinâmico, responsável pela condição ótima para a taxa de deposição entre a injeção de gás CH_4 no sistema, o aumento de seu grau de dissociação em função da redução nas taxas de bombeamento para fora do sistema (*e conseqüente aumento dos tempos de residência*), resultando na formação dos íons

carbônicos reagentes, que constituirão o filme, e também de íons H^+ , que tanto podem ligar-se às amostras em formação como também formarem moléculas de H_2 , não mais se estabelece, tendo como consequência, a saturação da atmosfera de deposição por gás hidrogênio. Lembrando, mais uma vez, que no decorrer das deposições das amostras, a pressão de deposição foi mantida fixa. Particularmente para nossas condições, é justamente no valor de 3.9 *sccm* de fluxo de CH_4 que se atinge esta a relação de equilíbrio dinâmico, resultando nas melhores (*maiores*) taxas de deposição.

Das deposições no catodo do sistema, com a redução do fluxo do gás precursor (*aumentando com isso os tempos de residência*), resultam amostras mais hidrogenadas e, em princípio, paradoxalmente mais densas e estressadas, uma vez que o hidrogênio ao constituir ligações químicas com carbono, favorece a formação de estruturas terminais, que resultam na constituição de lacunas (*poros*) na estrutura final das amostras depositadas. Estruturas como tais tendem a resultar em filmes menos densos (*índices de refração menores*) e menos estressados, o que não é observado em nossas amostras.

Acreditamos que o aumento nos tempos de residência esteja, de alguma forma (*por algum mecanismo ainda não bem compreendido*), favorecendo a formação de estruturas entrelaçadas de sítios sp^2 (*sp^2 cross-linked structures*), as quais devem estar relacionadas com os aumentos observados tanto para os valores do stress intrínseco, quanto para os valores do índice de refração. Além disso, foi com base no conjunto:

H incorporado +

Intensidade com que se formam as estruturas entrelaçadas

e suas respectivas consequências no resultado final das amostras depositadas, que propusemos os dois regimes, (A) e (B), para melhor explicarmos, e entendermos, o comportamento apresentado pela dureza medida das amostras.

Medidas de Raman, realizadas no visível, mostraram que o tempo de residência, não está influenciando a desordem estrutural das amostras depositadas, todavia, por

meio de variações em seus parâmetros, como a posição do pico G e razão I_D/I_G , podemos notar sua influência no diâmetro dos aglomerados (“clusters”) de sítios sp^2 . Ademais, por meio de tais medidas, associadas ao modelo proposto por Ferrari e Robertson [32,33] para amostras hidrogenadas de carbono, pudemos estimar a quantidade de estados sp^3 presentes em nossas amostras, mesmo sem a realização de espectroscopias específicas para este propósito como NMR e/ou EELS.

Do emprego do regime LB de deposição, vimos resultar uma amostra de a-C:H com características mais gráficas, em relação às demais depositadas no catodo do sistema. Fato este corroborado tanto pelos valores apresentados pelo gap e Raman (*lembrando que estes se relacionam de maneira direta com os sítios (gráficos) sp^2*), como também pelos valores de stress intrínseco e índice de refração (*ambos também apontando para uma estrutura mais rica em sítios sp^2*).

Em relação às amostras depositadas no anodo do sistema, vimos que a redução no fluxo de CH_4 , e o conseqüente aumento nos tempos de residência, resultou em amostras amorfas de carbono tipo PLC praticamente sem stress residual (*com exceção apenas para a amostra depositada em regime LB, onde, o caráter tensivo de stress foi obtido*), mais hidrogenadas e, em decorrência disso, menos densas. E como era de se esperar, estas amostras são mais isolantes (*gap's maiores*) que aquelas depositadas no catodo do sistema, uma vez que contam com um número menor de estruturas aromáticas em suas constituições.

4.9 – Referências

- [1] M.M.M. Bilek and D.R. Mckenzie, Surface and Coatings Technology 200 (2006) 4345.
- [2] Ann Witvrown and Frans Spaepen, J. Appl. Phys. 74 (1993) 7154.
- [3] Claude A. Klein, J. Appl. Phys. 88 (2000) 5487.
- [4] A. Zeinert, H.J. von Bardeleben and R. Bouzerar, Diam. Rel. Mat. 9 (2000) 728.
- [5] R.C. Barklie, Diam. Rel. Mat. 10 (2001) 174.
- [6] M.H. Oliveira Jr, D.S. Silva, A.D.S. Côrtes, M.A.B. Namani and F.C. Marques, Diam. Rel. Mat. 18 (2009) 1028.
- [7] J. Tauc, R. Grigorovici and A. Vancu, Phys. Status Solidi 15 (1966) 627.
- [8] R.G. Lacerda and F.C. Marques, Appl. Phys. Lett. 73 (1998) 617.

- [9] J. Robertson, *Material Science and Engineering R* 37 (2002) 129.
- [10] D. Bhattacharyya, S. Chaudhuri and A.K. Paul, *Vacuum* 43 (1992) 313.
- [11] S. Kassavetis, P. Patsalas, S. Logothetidis, J. Robertson and S. Kennou, *Diam. Rel. Mat.* 16 (2007) 1813.
- [12] T. Schwarz-Selinger, A. von Keudell and W. Jacob, *J. Appl. Phys.* 86 (1999) 3988.
- [13] J. Riestein, R.T. Stief, L. Ley and W. Beyer, *J. Appl. Phys* 84 (1998) 3836.
- [14] T. Ghodselahe and M.A. Vesaghi, *Appl. Surf. Sci.* 254 (2008) 6441.
- [15] M. Pandey, D. Bhattacharyya, K. Ramachandran, N. Venkatramani and A.K. Dua, *J. Alloys and Compounds* 386 (2005) 296.
- [16] Marie-Luce Theye and Valérie Paret, *Carbon* 40 (2002) 1153.
- [17] C. Macchi, S. Mariuzzi, A. Zecca, G.P. Karwasz, R.S. Brusa et. al., *Diam. Rel. Mat.* 15 (2005) 1036.
- [18] J. Robertson and E.P. O'Reilly, *Phys. Rev. B* 35 (1987) 2946.
- [19] W. Jacob and W. Möller, *Appl. Phys. Lett.* 63 (1993) 1771.
- [20] P.J. Fallon, V.S. Veerasamy, C.A. Davis, J. Robertson, G.A.J. Amaratunga, W.I. Milne and J. Koskinen, *Phys. Rev. B* 48 (1993) 4777.
- [21] Y. Lifshitz, S.R. Kasi, J.W. Rabalais and W. Eckstein, *Phys. Rev. B* 41 (1990) 10468.
- [22] J. Robertson, *Radiat. Effect* 142 (1997) 63.
- [23] J. Robertson, *Diam. Rel. Mat.* 3 (1994) 361.
- [24] J. Robertson, *Pure. Appl. Chem.* 66 (1994) 1789.
- [25] Wei Zhang and Yves Catherine, *Surface and Coatings Technology* 47 (1991) 69.
- [26] J. Robertson, *Diam. Rel. Mat.* 4 (1995) 297.
- [27] Rodrigo Gribel Lacerda, *Mudancas estruturais e eletronicas em filmes de carbono amorfo bombardeados por gases nobres*, Tese de Doutorado, Francisco das Chagas Marques (Orientador), IFGW – Unicamp, 2002.
- [28] R.G. Lacerda, C.M. Lapienski, F. Alvarez and F.C. Marques, *J. Vac. Sci. Technol. A* 19 (2001) 971.
- [29] D.G. McCulloch, S. Praver and A. Hoffman, *Phys. Rev. B* 50 (1994) 5905.
- [30] J. Robertson, *Sur. Coat. Technol.* 50 (1992) 185.
- [31] P.C. Kelires, *Phys. Rev. Lett.* 73 (1994) 2460.
- [32] G.A.J. Amaratunga, M. Chhowalla, C.J. Kiely, I. Alexandrou and R.M. Devenish, *Nature (London)* 383 (1996) 321.
- [33] J. Houska, J.E. klemberg-Sapieha and L. Martin, *Sur. & Coat. Techn.* 203 (2009) 3776.
- [34] E. Capelli, C. Scilleta, M. Servidori, V. Valentini and S. Orlando, *Diam. Rel. Mat.* 17 (2008) 1476.
- [35] M. Chhowalla, A.C. Ferrari, J. Robertson and G.A.J. Amaratunga, *Appl. Phys. Lett.* 76 (2000) 1419.
- [36] A.C. Ferrari and J. Robertson, *Phys. Rev. B* 61 (2000) 14095.
- [37] C. Casiraghi, A.C. Ferrari and J. Robertson, *Phys. Rev. B* 72 (2005) 085401.
- [38] J. Schwan, S. Ulrich, V. Batori and H. Ehrhardt, *J. Appl. Phys.* 80 (1996) 440.
- [39] A. Richter, H.J. Scheibe, W. Pompe, K.W. Brzezinka and I. Muhling, *J. of Non-Crystalline Sol.* 88 (1986) 131.
- [40] D. Beeman, J. Silverman, R. Lynds and M.R. Anderson, *Phys. Rev. B* 30 (1984) 870.
- [41] H. Pan, M. Pruski, B.C. Gerstein, F. Li and J.S. Lannin, *Phys. Rev. B* 44 (1991) 6741.
- [72] F. Mauri, B.G. Plommer and S.G. Louie, *Phys. Rev. Lett.* 79 (1997) 2340.
- [43] J. Kulik, Y. Lifshitz, G.D. Lempert, I.W. Rabalais and D. Marton, *J. Appl. Phys.* 76 (1998) 5063.
- [44] S. Waidmann, M. Knupfer, J. Fink, B. Kleinsorge and J. Robertson, *J. Appl. Phys.* 89 (2001) 3783.
- [45] W.J. Ma, A.J. Ruys, R.S. Mason, P.J. Martin, A. Bendavid et. al., *Biomaterials* 28 (2007) 1620.

- [46] F. Balon, V. Stolojan, S.R.P. Silva, M. Michalka and A. Kromba, *Vacuum* 80 (2005) 163.
- [47] M. Lejune, M. Berlahsen and P. Lemoine, *Sol. Stat. Comm.* 135 (2005) 434.
- [48] F.L. Freire, L.G. Jacobsohn, D.F. Franceschini and S.S. Camargo Jr, *J. Vac. Sci. Technol. A* 18 (2000) 2344.
- [49] R. Saleh, L. Munisa and W. beyer, *Appl. Sur. Sci.* 253 (2007) 5334.
- [50] R.C. barklie, *Diam. Rel. Mat.* 10 (2001) 174.
- [51] G. Fusco, A. Tagliaferro, W.I. Milne and J. Robertson, *Diam. Rel. Mat.* 6 (1997) 783.
- [52] H.J. von Bardeleben, J.L. Cantin, A. Zeinert, B. Racine, K. Zellama and P.N. Hai, *Appl. Phys. Lett.* 78 (2001) 2843.
- [53] B.J. Jones, R.C. Barklie, R.U.A. Khan, J.D. Carey and S.R.P. Silva, *Diam. Rel. Mat.* 10 (2001) 993.

Capítulo 5 – Amostras de a-C Depositadas por Sputtering

5.1 – Introdução

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos nas amostras de carbono amorfo (*a-C*) depositadas pela técnica de Sputtering com polarização direta (*ou contínua*), ou seja, DC – Sputtering. Nesse tipo de deposição, um alvo sólido é bombardeado por íons inertes (*em geral de algum elemento nobre*) que, via transferência de momentum, retiram átomos do alvo para, posteriormente, serem depositados em algum substrato. Uma representação esquemática deste tipo de deposição é apresentada na figura 5.1 abaixo.

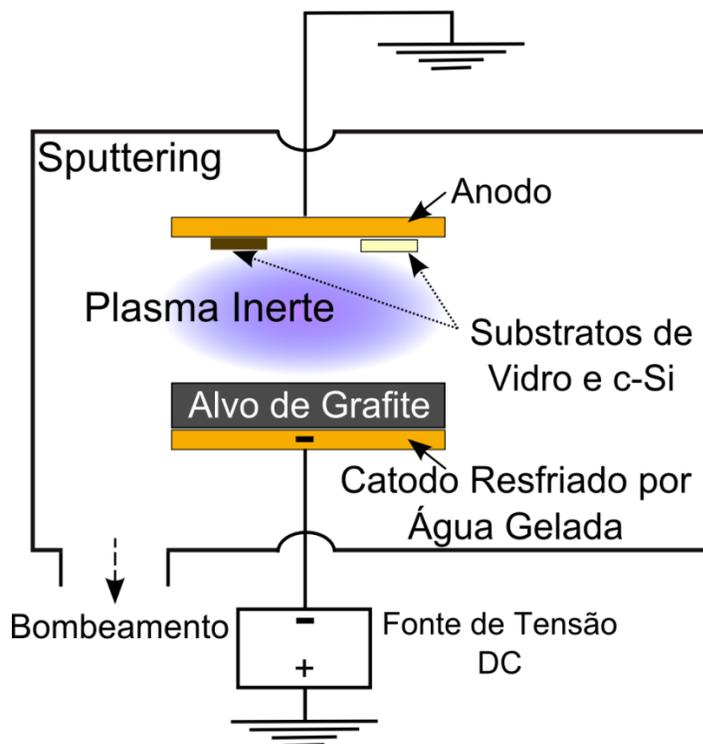


Figura 5.1 – Representação esquemática para um sistema de deposição de amostras via técnica de DC – Sputtering.

As primeiras amostras de a-C depositadas, dentro de condições em que pudéssemos avaliar a influência do fluxo de gás de bombardeio, foram feitas com a utilização de argônio (*mesmo sendo o xenônio nosso gás de interesse*), por motivos puramente econômicos, uma vez que *Ar* é bem mais acessível em termos de custos.

Passada a fase em que operávamos nosso sistema de deposição com a utilização de bombeamento de gases durante os processos, todas as demais amostras, confeccionadas dentro do regime livre de bombeamento (**LB**), foram feitas em atmosfera composta apenas por gás xenônio. Passemos então aos resultados:

5.2 – Resultados Para as Amostras de a-C Obtidas Através de DC – Sputtering

Antes de propriamente apresentarmos os resultados, nas próximas linhas descrevemos novamente os objetivos principais deste projeto:

- a) Desenvolvimento de um material bio/hemocompatível (*fisiologicamente inerte*) à base de carbono que sirva como matriz hospedeira para átomos de xenônio, em especial o isótopo 124 (^{124}Xe), para uma potencial aplicação no tratamento de câncer local, também conhecido por Braquiterapia [1 – 3].
- b) Para a obtenção mais viável de (a), fez-se necessário o desenvolvimento de um sistema, bimodal (*Sputtering e PECVD – ver capítulo 2*), de deposição, no qual, os desperdícios de gases durante todo o processo fossem reduzidos ao máximo. A questão do desperdício foi crucial no decorrer desse projeto em função dos preços (*tanto para o gás de xenônio natural quanto, e sobretudo, para seu isótopo ^{124}Xe*) e de uma potencial aplicação extra acadêmica para tais amostras, ou seja, uma produção em grande escala.
- c) Compreender cientificamente quais características os filmes depositados apresentam, quando adotamos (a) e (b).

A solução por nós encontrada para (b) foi teoricamente simples, porém, instrumentalmente bastante elaborada, isto é: a supressão total do bombeamento de gases durante os processos de deposição. De certa forma esta proposição é, até certo ponto, bastante óbvia, uma vez que é o bombeamento de gases o principal responsável pelo consumo e **desperdício** de gases nos processos de deposição de amostras, tanto em deposições via Sputtering como em PECVD (*ver Capítulo 4*). Contudo, apesar de ser uma

idéia relativamente simples, sua aplicação requer adoção de técnicas não tão simples, como a utilização de fluxômetros de controle preciso, medidores absolutos de pressão que operem como referência (“*feedback*”) para os fluxômetros, aquecimento das paredes do sistema visando a eliminação de agentes contaminantes para a amostra durante sua deposição (“*Baking Process*”), e etc.

Concisamente, as etapas de deposição de uma amostra em regime LB, sempre seguiram a seguinte ordem:

- i) Posicionamento dos substratos no anodo do sistema (*lembrando que para deposições por Sputtering, no catodo coloca-se o alvo – ver figura 5.1*).
- ii) Bombeamento do sistema, acompanhado do aquecimento das paredes do mesmo, buscando além da menor pressão pré-deposição (*pressão de base*), uma atmosfera mais limpa em que fossem reduzidas as probabilidades de contaminação das amostras, principalmente por parte de átomos de oxigênio, oriundos de moléculas de água (*em forma de vapor – ver capítulo 2*) e oxigênio molecular (O_2), ambos presentes na própria atmosfera a que expomos o sistema de deposição ao abrí-lo.
- iii) Atingida a melhor pressão de base possível (*em nosso caso da ordem de 10^{-8} torr para aproximadamente 12 horas de bombeamento*), isolamos o sistema de deposição do sistema de bombeamento e iniciamos o processo de injeção de gás (*argônio ou xenônio, em nosso caso em específico*), até a pressão de deposição desejada. Este gás injetado dará origem ao plasma responsável pelo bombardeio do alvo e, conseqüentemente, pela deposição da amostra.
- iv) Tem-se início o processo de deposição, pela aplicação de uma tensão de polarização ao catodo do sistema (*onde posicionamos o alvo*) e, a partir de então, passamos a monitorar a pressão de deposição. Qualquer alteração na mesma, por parte do consumo do gás constituinte do plasma, via incorporação na amostra, é prontamente seguido de sua reposição, mantendo dessa forma a pressão de deposição constante ao longo de todo o processo.

De modo a quantificarmos o quão significativa é a economia de gases e o quão interessante é o comportamento da taxa de deposição conforme reduzimos o fluxo, na figura 5.2 adiante apresentamos o volume de gás consumido, por nanômetro de filme de a-C depositado, e a taxa de deposição em função do fluxo de argônio aplicado ao sistema. Observa-se que a taxa de deposição aumenta para fluxos menores, atingindo seu máximo para a condição de deposição em regime LB, ou seja, fluxo zero.

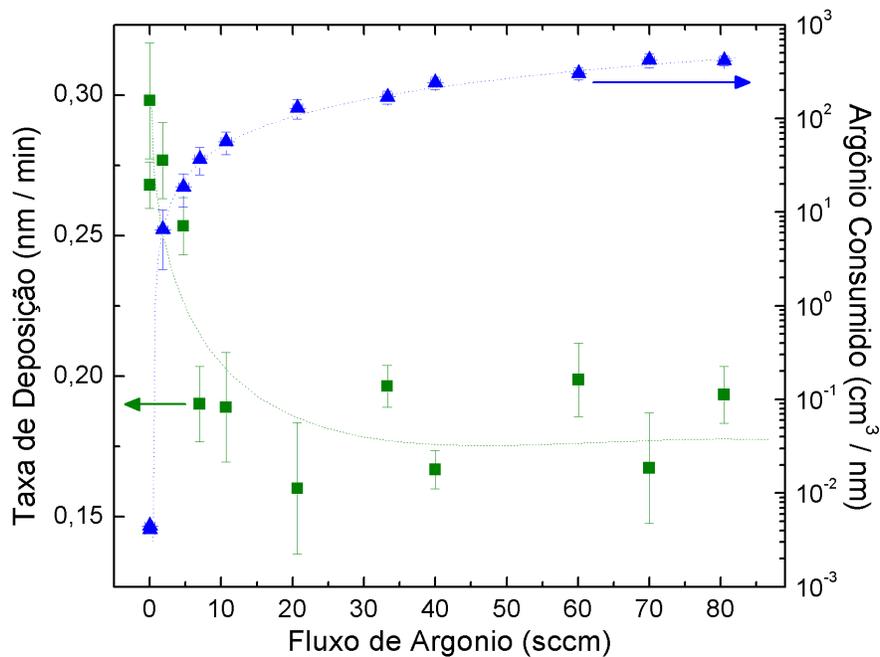


Figura 5.2 – Taxa de deposição e volume de argônio consumido (normalizados pela espessura de cada amostra) em função do fluxo utilizado na deposição de cada amostra de carbono amorfo depositada pela técnica de DC - Sputtering.

Atribuimos o aumento na taxa de deposição, para fluxos menores, ao aumento no tempo de residência, tanto para átomos neutros (Ar e C) como íons (Ar^+ e C^+), que participam de constituição do filme.

Há um trabalho, anterior ao nosso [4], que mostra a influência da redução de fluxos na dinâmica do plasma gerado e, a partir de tal trabalho chega-se à conclusão de que pela redução de fluxos, e o conseqüente aumento nos tempos de residência, também se observa uma maior geração de íons no ambiente de deposição, sejam eles reativos (como C^+) ou inertes (como o Ar^+).

A conseqüência desta maior oferta de “ingredientes” (no caso, íons C^+) associada ao aumento em seu tempo de residência, isto é, maior permanência no ambiente em que se processa o crescimento do filme, é o aumento na taxa de deposição, como o que obtivemos nessa série de amostras de a-C:Ar (ver figura 5.2).

Note que, diferentemente do que acontece nos filmes de a-C:H depositados por RF – PECVD (ver capítulo 4), para estas amostras não hidrogenadas, a maior taxa de deposição coincide com o menor fluxo adotado; isso porque, diferente do que ocorre em gases reativos, a adoção e utilização de gases inertes não geram como subprodutos moléculas responsáveis pela saturação do ambiente de deposição, como o caso do H_2 , por exemplo.

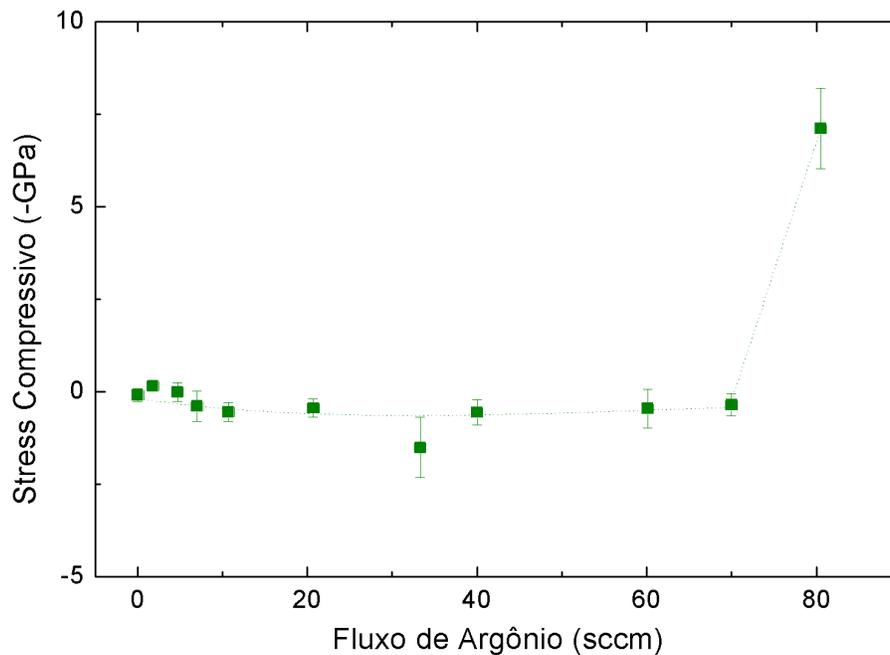


Figura 5.3 – Stress intrínseco (ou residual) em função do fluxo de argônio para amostras depositadas via técnica de DC – Sputtering. Os valores foram calculados com base no modelo de Stoney [12,13] e a linha que liga os pontos serve apenas como guia para os olhos.

Resultado tão interessante quanto o aumento na taxa de deposição, conforme reduzimos o fluxo de argônio, é observado para o consumo de gases que, no caso desta série de amostras, chega a **cinco ordens de grandeza**. Em poucas palavras, pela figura 5.2, concluímos que ao depositar uma amostra com supressão completa de bombeamento, temos um ganho na taxa de deposição de aproximadamente 71% e uma redução no

consumo de gases de **cinco ordens de grandeza**, em relação às amostras confeccionadas com altos fluxos. Com isso, podemos considerar que o item (b),

“... desenvolvimento de um sistema, bimodal (Sputtering e PECVD), de deposição, onde, os desperdícios de gases durante todo o processo fossem reduzidos ao máximo ...”,

foi atingido com sucesso!

Além do aumento na taxa de deposição e na redução do consumo de gases, ao procedermos com deposições a baixos, ou mesmo sem qualquer fluxo de gás, outro aspecto importante e que torna estes filmes de a-C interessantes, e potencialmente candidatos para futuras aplicações, são os baixos valores no stress intrínseco observado para as amostras, como colocado na figura 5.3 anterior.

Como se pode observar (*ver figura 5.3*), com exceção da amostra depositada no maior valor de fluxo, todas as demais, independente do fluxo empregado, apresentaram valores de stress intrínseco, na média, oscilando em torno de zero. Do ponto de vista de aplicações tecnológicas este resultado é muito bem vindo, pois, valores altos de stress, a depender do caráter do stress, representam os seguintes problemas:

A) *“Alto” stress Tensivo*

Stress tensivo é comum aparecer em filmes depositados em temperaturas superiores à ambiente em um substrato com coeficiente de dilatação inferior à do filme. Após o resfriamento da amostra o filme fica tensionado (*stress tensivo*). Entretanto, a origem do stress tensivo depende da estrutura do filme, e é observado geralmente em materiais de baixa qualidade tanto mecânica (*pela presença de lacunas no “esqueleto” do filme, na literatura mais conhecidas como poros, “VOIDS” [5]*) como eletrônica (*pois a presença de poros é favorecida pela presença de elementos contaminantes – e a difusão dos mesmos pelo filme [6 – 10] que, junto com as ligações que não se completam, formam defeitos eletrônicos que em geral atuam como centros de recombinação para portadores*).

B) *“Alto” Stress Compressivo*

De modo contrário ao caso do stress tensivo, stress compressivo ocorre em filmes depositados, em temperaturas acima da ambiente, em um substrato com um coeficiente de dilatação térmica superior ao do filme. Após o resfriamento o filme fica comprimido (*stress compressivo*). Entretanto, a maioria do stress compressivo observado em filmes finos, e particularmente em carbono amorfo, é devido ao stress intrínseco originado pela estrutura do filme durante a deposição. Filmes com stress compressivo são compactos (*densos*), e de qualidade (*sobretudo mecânica*) superior a um filme que apresenta stress do tipo tensivo [11]. Todavia, o problema que encontramos ao lidar com alto stress do tipo compressivo, é a limitação que o mesmo impõe em função da espessura do filme, sendo que, para aqueles mais espessos, o substrato não mais consegue conter a expansão do filme, o que tem como resultado direto a não aderência entre filme e substrato. Nesse caso, dizemos que ocorreu uma “*delaminação*”.

Colocadas tais observações, e voltando ao resultado apresentado pela figura 5.3, vemos que as amostras depositadas pela técnica de Sputtering, dentro das condições por nós empregadas, possuem o atrativo de não apresentarem os problemas associados aos altos valores de stress, seja ele tensivo ou compressivo.

O resultado do stress que vemos na amostra depositada em mais alto fluxo de argônio, muito provavelmente, apresentou tal comportamento em função de algum problema relacionado à qualidade do substrato de Si ($c - Si$) tomado para a confecção da amostra. A técnica utilizada para o cálculo do stress tem como base o modelo de *Stoney* [12,13], que é altamente sensível ao raio de curvatura do substrato, antes e depois das deposições. Dessa forma, um substrato de qualidade inferior, oriundo de um processo de polimento não muito cuidadoso, pode apresentar níveis de irregularidades, em sua superfície, suficientes para levar a resultados inconsistentes, quando da aplicação do modelo de *Stoney*.

Até aqui, podemos então parcialmente concluir que é bastante vantajoso sob os aspectos do aumento na taxa de deposição, economia de gases e estabilidade mecânica,

depositar filmes pelo processo LB via técnica de sputtering. Cabe-nos agora investigar o comportamento da dinâmica de deposição para este tipo de processo, em relação aos parâmetros de deposição como tensão de polarização (*bias*), pressão de deposição e temperatura do substrato. Além, é claro, de que com isso consigamos encontrar a condição (*ou as condições*) em que o filme incorpore mais Xe, de modo específico a atender os objetivos de um material viável para aplicações em braquiterapia.

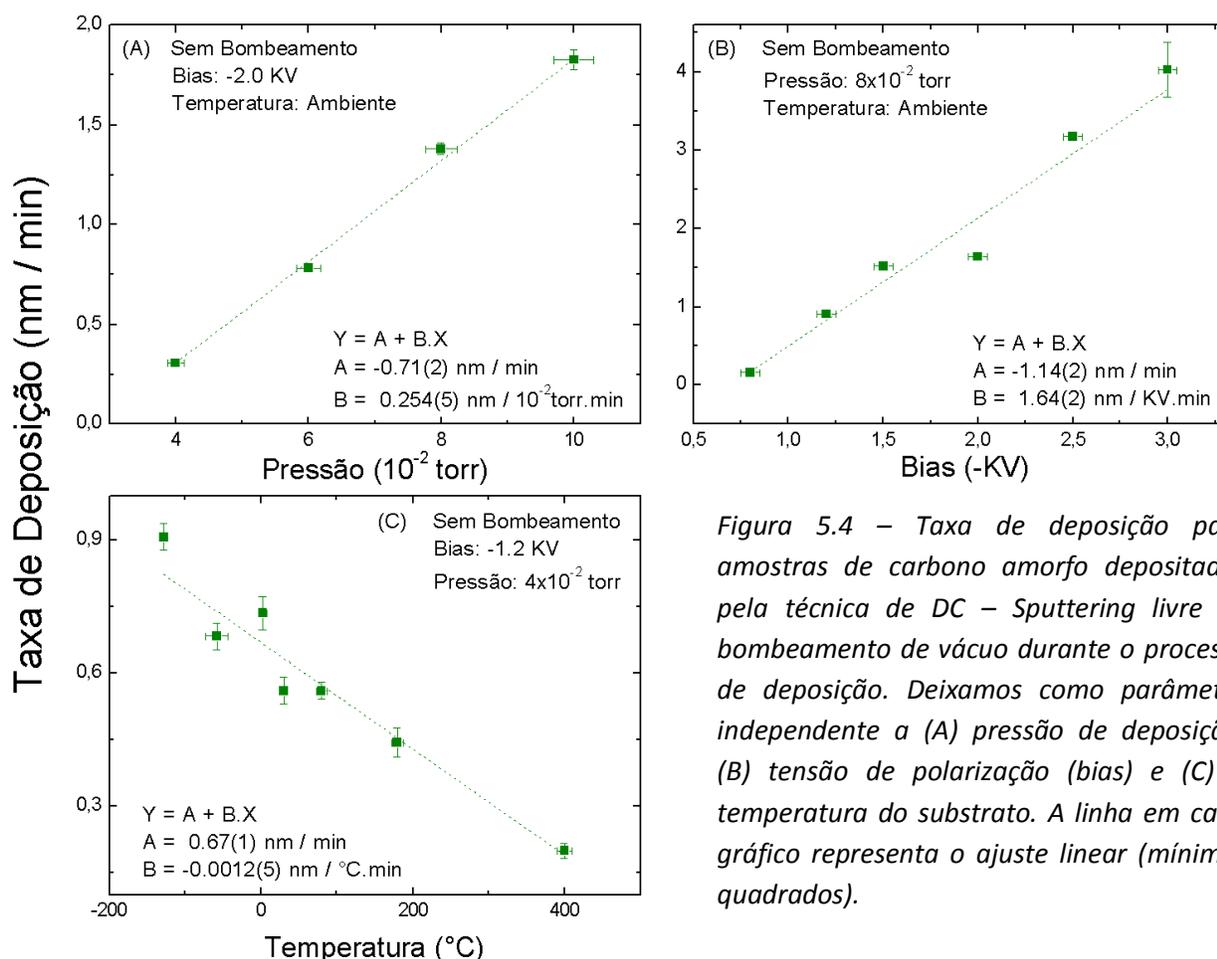


Figura 5.4 – Taxa de deposição para amostras de carbono amorfo depositadas pela técnica de DC – Sputtering livre de bombeamento de vácuo durante o processo de deposição. Deixamos como parâmetro independente a (A) pressão de deposição, (B) tensão de polarização (*bias*) e (C) a temperatura do substrato. A linha em cada gráfico representa o ajuste linear (mínimos quadrados).

Para avaliarmos tais comportamentos, procedemos da seguinte forma: em cada série de filmes confeccionada, deixávamos sempre um parâmetro livre para variar (*independente*), enquanto todos os demais eram mantidos fixos; por exemplo, para avaliarmos a influência do “*bias*” na taxa de deposição, mantínhamos fixas a pressão de

deposição e a temperatura do substrato, variando apenas o próprio “bias”. Os resultados destes testes são apresentados na figura 5.4 acima.

Da *figura 5.4*, constatamos que a taxa de deposição apresenta ganho para os casos em que operamos com: pressões de deposição e “bias” mais altos e em valores mais baixos para a temperatura do substrato. Contudo, para o caso em que variamos as pressões de operação, o aumento observado na taxa de deposição, não deve se manter, indefinidamente, para pressões ainda maiores, pois devemos sempre ter em mente que ao aumentarmos tal parâmetro, estamos também reduzindo o livre caminho médio dos elementos que compõe a atmosfera de deposição. Com isso, acabamos com um meio mais dispersivo não só do ponto de vista energético das partículas (*por meio de espalhamentos inelásticos*), mais também da própria quantidade de íons (*sejam eles C^+ para a formação do filme ou Xe^+ que serão incorporados*) que chegam ao substrato para comporem o filme.

O aumento na taxa para quando aumentamos o “bias” é facilmente compreendido, e explicado, do ponto de vista que, ao procedermos de tal forma, estamos aumentando o campo elétrico aplicado às partículas carregadas do plasma, logo, a força que surge sobre as mesmas, acelerando-as em direção ao alvo polarizado, será mais intensa e, conseqüentemente, a maior transferência de momentum entre alvo e partículas acarretará em um maior número de íons arrancados do alvo, que por sua vez resultará em um maior número de partículas chegando ao substrato.

Antes de passarmos para a série de amostras depositadas em função da temperatura, faz-se importante citar aqui que vários trabalhos são encontrados na literatura para amostras depositadas em eletrodos aquecidos [14 – 18] (*para o caso de temperaturas maiores que a ambiente*) e para eletrodos refrigerados por água gelada, em deposição ditas em “*baixas*” temperaturas. Fazemos, neste ponto, a ressalva de que, em vários casos, deposições por meio de tecnologias de plasma, conduzidas em substratos mantidos abaixo de 250°C (*e em alguns casos abaixo de 500°C [19]*) são consideradas deposições em baixas temperaturas [20]. Poucos resultados [21] se encontram para as

baixas temperaturas em que confeccionamos algumas de nossas amostras ($T < 0$) e que aqui apresentamos.

O que nos possibilitou a confecção de amostras a estas temperaturas foi a configuração em forma de “dedo frio” de nosso porta substratos (ver figura 5.5), apto tanto para as baixas temperaturas (da ordem do nitrogênio líquido) quanto para altas temperaturas (até 600°C) por meio de resistores.



Figura 5.5 – Foto do sistema de deposição por nós desenvolvido (IFGW), para deposições de filmes através de técnicas baseadas em plasma, como Sputternig e PECVD.

Pela aplicação de baixas temperaturas, ao encontrar o substrato em uma temperatura (*estado de agitação térmica*) muito inferior a sua, a partícula estará sujeita a um gradiente de temperatura (*energia*) muito abrupto, aumentando dessa forma, seu tempo de residência na região onde está se formando o filme. E como já explicamos anteriormente, quanto maior o tempo de residência maior a taxa de deposição [4]. Efeito oposto dá-se pela aplicação de altas temperaturas ao substrato, pois, dessa forma, o gradiente de energia térmica entre partícula e substrato não se faz tão efetivo, em relação ao aumento do tempo de residência da partícula (*íon*) na região onde se deposita o filme.

Em resumo, menos íons reagentes (*em comparação à aplicação de baixas temperaturas*) permanecem na região do substrato tempo suficiente para entrarem na composição final do filme antes de serem espalhadas dali, por outra(s) partícula(s) do plasma.

Em função de ser um tema ainda pouco explorado, dedicaremos, a partir deste instante, mais atenção à série confeccionada em função da temperatura do substrato, mesmo porque o aumento no tempo de residência, ocasionado pela redução de temperatura, pode ser interessante do ponto de vista de aumentar a quantidade de Xe incorporado pela amostra, como abordaremos mais à frente.

Visualmente, os filmes oriundos dessas deposições possuem uma aparência opaca, ou seja, não transparente na região do visível. Contudo, de modo a poder determinar com mais pormenores do que simplesmente uma descrição visual, certas características ópticas da amostra, como índice de refração e a energia da banda proibida (*doravante, simplesmente gap óptico*), foram determinadas através de espectroscopia de transmissão no visível. Em razão da semelhança entre tais resultados ópticos, obtidos para toda a série de amostras, escolhemos uma dessas medidas e a apresentamos a seguir, na figura 5.6.

Como pode ser visto da figura 5.6, a transmitância já começa a cair a partir dos comprimentos de onda de aproximadamente 1360 nm , na região do infravermelho, e o máximo da transmissão na região do visível, em torno de 20%, ocorre na borda “alta” do visível, em torno de 700 nm . Já na região de borda “baixa”, claramente podemos ver que toda a energia está sendo absorvida pela amostra. A partir das constantes ópticas, coeficiente de extinção κ e índice de refração n , recuperadas a partir dos dados de transmitância com o auxílio do software PUMA [22] (*cujo código baseia-se no modelo de Kramers – Kronig [23,24]*), pudemos determinar os valores para o coeficiente de absorção do material em função do comprimento de onda, $\alpha(\lambda)$, e, como não poderia deixar de ser, nas regiões onde verificamos queda para os valores da transmitância, observamos ganhos para os valores de α .

Partindo de $\alpha(\lambda)$ ou $\alpha(E)$ podemos estimar o valor para o gap óptico, através de algum modelo como:

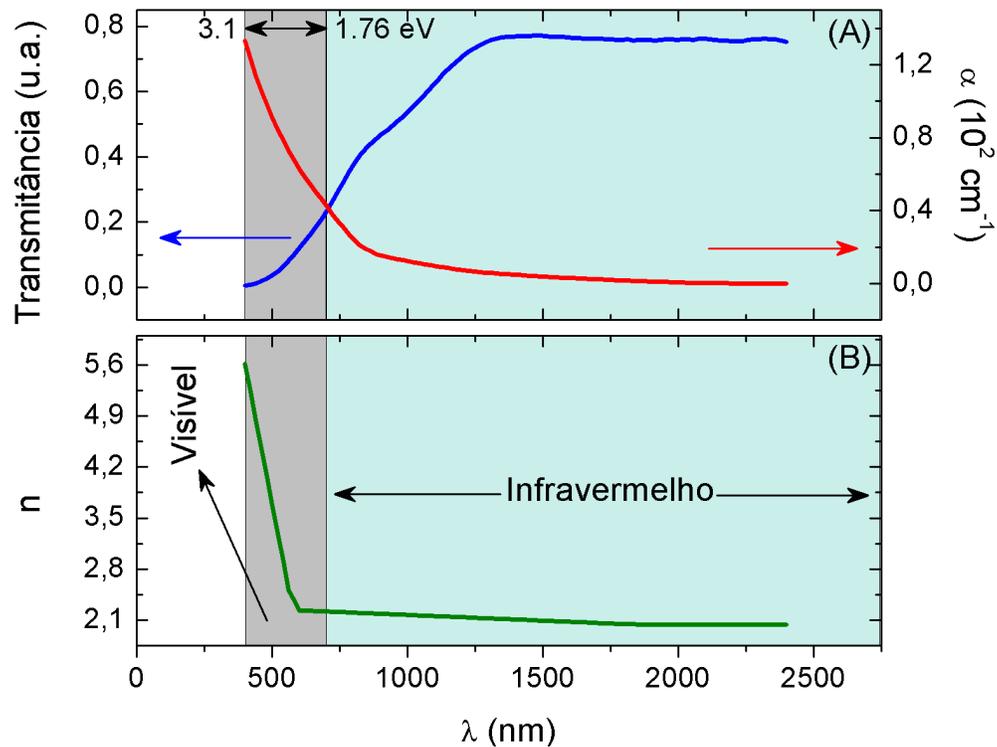


Figura 5.6 – (A) Transmitância e coeficiente de absorção óptica e (B) índice de refração em função do comprimento de onda do fóton aplicado na espectroscopia. O coeficiente de absorção é calculado com base nos valores para o coeficiente de extinção do material que, junto com o índice de refração, têm seus valores recuperados com o auxílio do software PUMA [22].

E_{Tauc} – cujo modelo propõe que a matriz responsável pelo acoplamento entre os estados, final e inicial, do elétron em trânsito, não depende da energia do fóton incidente; além disso, propõe bordas eletrônicas parabólicas para as bandas de valência e condução [25].

Ou ainda, se quisermos algum modelo mais elaborado ou mais realista (*porém ainda pouco utilizado para se estimar o gap*) podemos adotar o modelo de Fahoui – Blommer modificado, E_{FB}^m , cujo gap óptico é obtido diretamente do comportamento do coeficiente de extinção κ , e cujo modelo, apesar de assim como E_{Tauc} propor bordas eletrônicas parabólicas para as bandas de valência e condução, estabelece uma matriz de acoplamento dependente da energia do fóton incidente [26]. Tal proposição faz esse modelo mais realista e em maior conformidade com os princípios quânticos da interação da radiação com a matéria.

Na figura 5.7 abaixo, são apresentados os valores para os gap's ópticos (*através de ambos os modelos acima colocados*) e índice de refração (*avaliado para o comprimento de onda de 632 nm*) em função da temperatura dos substratos para cada uma das deposições conduzidas. Como podemos perceber, tanto o índice de refração como o gap óptico (*avaliado por ambos os métodos*), dentro das barras de incerteza, apresentaram comportamento constante no decorrer de todo o intervalo de temperaturas operado, ou seja, a temperatura não está influenciando estes parâmetros, mesmo em um intervalo de aproximadamente 500°C. Além disso, para o gap óptico, os valores obtidos pelo modelo de *Tauc* se apresentaram, em média, 8.5% maiores em relação àqueles oriundos do modelo de *FB modificado*. Como já exposto, sendo este um modelo mais “refinado”, podemos dizer que, no caso destas amostras, o modelo de *Tauc* está superestimando o gap óptico em quase 10%.

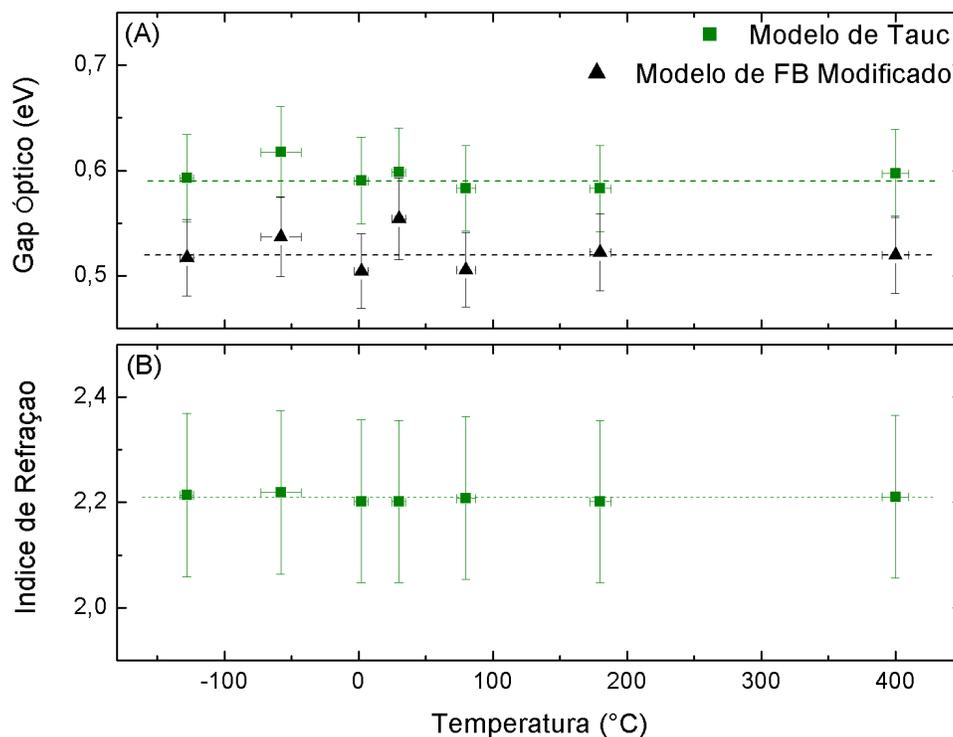


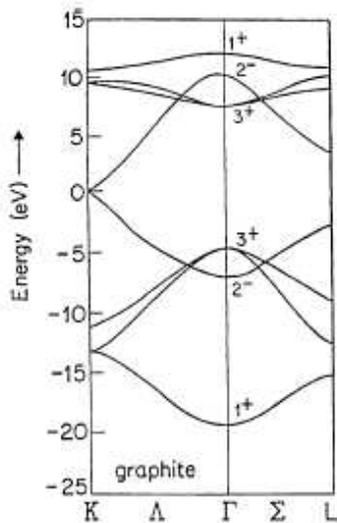
Figura 5.7 – (A) Gap óptico avaliado pelos modelos de *Tauc* e *Fahoui – Blommer modificado* e (B) Índice de refração estimado em função da temperatura de deposição para amostras de a-C:Xe depositadas pela técnica de DC – Sputtering, em regime de deposição livre de bombeamento de vácuo no decorrer do processo.

Após quase 110 anos de pesquisas em filmes amorfos de carbono (*a-C*), aprendemos a classificá-los em quatro grupos distintos, de acordo com suas características mecânicas e optoeletromagnéticas (*ver capítulo 1*), são eles:

- i) a-C do tipo Grafítico ou GLC (*da sigla em inglês Graphite-Like Carbon*).
- ii) a-C do Tipo Diamantino ou DLC (*da sigla em inglês Diamond-Like Carbon*).
- iii) a-C do Tipo Polimérico ou PLC (*da sigla em inglês Polymer-Like Carbon*).
- iv) a-C altamente tetraédrico simplesmente ta-C.

A classificação de uma amostra dentro de cada um desses grupos é feita, basicamente, a partir de características, ou parâmetros, como: a razão entre os sítios híbridos $\frac{sp^3}{sp^2}$, quantidade de hidrogênio na constituição do filme e proporção de ligações como $sp^3C - C$ (*diretamente responsáveis pela dureza apresentada por estes materiais*) [13].

Também, após todos estes anos de pesquisas, hoje sabemos que majoritariamente, porém não absoluta, é a presença de sítios sp^2 que controla as propriedades eletrônicas do material, como seu gap óptico, no qual o tamanho dos aglomerados de estruturas fechadas (*aromáticas*), sobretudo na forma de anéis benzeno, é quem determina tal grandeza (*ver trabalhos de Robertson et. al. [11,27,28]*). De maneira bastante simplificada podemos colocar a seguinte relação:



$$E_{Gap} \propto \frac{1}{\text{Tamanho dos Aglomerados Aromáticos}}$$

Sendo assim, quanto menor for o gap óptico de um material, esperamos que maiores sejam os aglomerados de estruturas aromáticas e, por conseguinte, da presença de sítios híbridos sp^2 .

Tomando por exemplo o cristal de grafite, completamente composto por anéis de benzeno, isto é, 100% de hibridização sp^2 , encontramos um material cujo gap óptico é zero (*ver estrutura de bandas para o grafite apresentada ao lado*

[11,29]) e que, além disso, devido à natureza anisotrópica de suas ligações, seu índice de refração varia substancialmente conforme a orientação do cristal. Na região para $\lambda = 546.1 \text{ nm}$, o índice de refração para o plano basal do grafite (*em cada grafeno que o compõe*) vale 2.15, enquanto ao longo do eixo *c* este valor é igual a 1.81. Todavia, ao deixarmos de lidar com um cristal, ou seja, ao trabalharmos com materiais amorfos, esperamos valores de *n* próximos ao intervalo de 1.81 – 2.15.

Entretanto, na definição deste intervalo de valores, estamos apenas considerando os valores de *n* para cada uma das orientações simétricas distintas em um ***cristal*** de grafite, e não com um fator muito importante e representativo, que temos de considerar quando lidamos com materiais amorfos, que é a influência do potencial de desordem por trás das características do mesmo. Não é tarefa difícil encontrarmos na literatura [29] casos em que amostras de carbono amorfo, do tipo GLC, apresentem seus índices de refração superiores ao intervalo determinado pelo equivalente cristalino, uma vez que, nessas amostras, o potencial de desordem contribui de forma a aumentar a densidade eletrônica do material e, conseqüentemente, também contribuindo com valores para *n* acima de 2.15.

Por estes argumentos, associados aos valores por nós encontrados (*ver figuras 5.6 (B) e 5.7 (B)*), podemos afirmar estarmos lidando com uma série de amostras confeccionadas do tipo GLC, com a presença de um potencial interno de desordem que atua, entre outras coisas, tornando-as eletronicamente mais densas. Apesar de pequeno, as amostras não se mostram com gap zero, e isso possivelmente ocorre em razão da presença, mesmo em pequeno número, de átomos de carbono na forma híbrida sp^3 , que favorecem estruturas semicondutoras [11,29].

Assim como observamos na figura 5.3, também aqui (*figura 5.8*) vemos filmes de a-C muito pouco estressados, e o pouco stress intrínseco que se observa, é de caráter compressivo. Ou seja, pouca influência (*ou quase nenhuma*) se nota no stress das amostras ocasionado pela temperatura de deposição. Lembrando, mais uma vez, que baixos valores de stress (*pelo menos para nossos propósitos*) são muito bem recebidos,

pois nos possibilitam a confecção de amostras mais espessas sem termos de nos preocuparmos com a não aderência entre filme e o substrato onde é depositado.

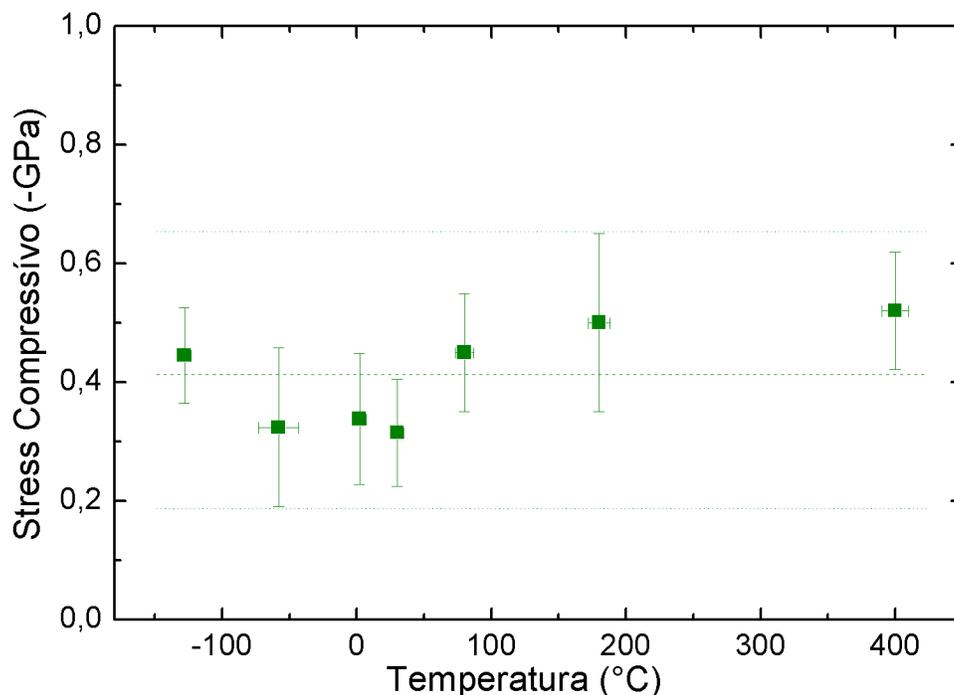


Figura 5.8 – Stress intrínseco em função da temperatura de deposição (substrato) para amostras de carbono amorfo depositadas em atmosfera gasosa de Xe via técnica de DC – Sputtering livre de bombeamento de vácuo durante o processo de deposição. Os cálculos foram baseados no modelo de Stoney [12,13].

Mas, e o que acontece em relação à incorporação de Xe pelas amostras neste tipo de deposição?

Para respondermos esta questão, medidas de RBS foram tomadas nas amostras e, como podemos ver da figura 5.9 à frente, é observado um aumento na quantidade de Xe incorporado pelas amostras de a-C para todas as amostras depositadas em baixas temperaturas.

Mais uma vez, atribuímos este comportamento ao tempo de residência (*redução da mobilidade*), nesse caso, dos íons Xe^+ (e mesmo de átomos neutros de Xe) presentes na região onde se forma o filme. As três amostras de a-C, que apresentam os maiores valores de Xe incorporado, correspondem às seguintes temperaturas de deposição:

Mistura água + gelo → ± 5°C

Gelo seco → -58°C

Nitrogênio Líquido → -120°C

Estas temperaturas, de fato, representam a temperatura de equilíbrio entre o porta – amostras (aquecido em razão do bombardeio por íons gerado pelo plasma) e os agentes utilizados para reduzir as temperaturas (gelo comum, gelo seco e nitrogênio líquido).

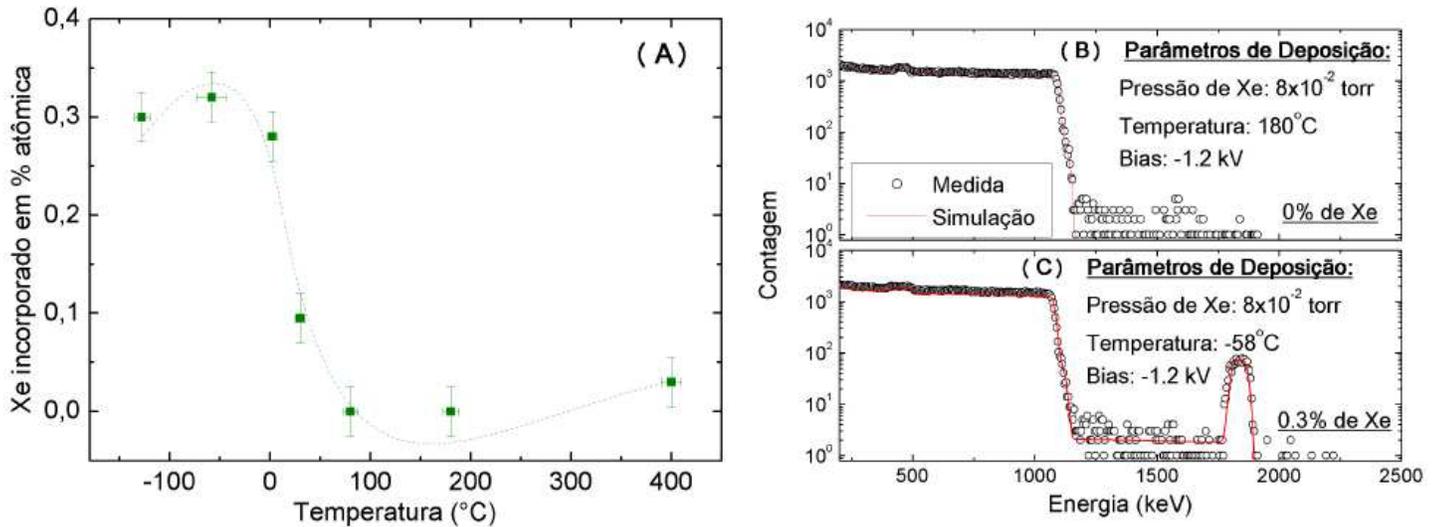


Figura 5.9 – (A) Proporção de Xe atômico incorporado nas amostras de carbono amorfo depositadas em atmosfera de Xe, via DC – Sputtering livre de bombeamento de vácuo durante o processo de deposição, em função da temperatura de deposição (substrato). Nas figuras (B) e (C) são representados os perfis de RBS para duas amostras de a-C:Xe em que, respectivamente, não observamos incorporação de Xe e cuja quantidade incorporada é de 0.3%.

Além de observarmos o aumento na quantidade de Xe incorporado nessas amostras é interessante notar que, apesar do largo intervalo de diferença entre as temperaturas das amostras, considerando as barras de erro dos resultados, os valores não se alteram. Ou seja, o aumento da incorporação de Xe na amostra depositada em -120°C é praticamente o mesmo que se observa quando o fazemos em -58°C e quase também o mesmo que nas proximidades de 0°C.

Sendo assim, se o objetivo for tão somente a incorporação de Xe nas amostras, não precisamos recorrer para deposições em temperaturas tão extremas, sabendo-se que resultado semelhante pode ser atingido com uma simples mistura de água e gelo como fonte de controle de temperatura.

Este aumento na quantidade de Xe incorporado em função das baixas temperaturas de deposição é muito bom para nossos objetivos. Contudo, os valores observados ainda são muito baixos e insuficientes para os propósitos de uma futura aplicação em tratamento de câncer local, pelo fato de que, com tais valores não seriam atingidos os níveis necessários de atividade radiológica, após transmutação de ^{124}Xe para ^{125}I (ver capítulo 6). Em razão disso, fez-se necessária a busca de outras condições de deposição que permitam maiores incorporações de Xe por nossa matriz de a-C. Para este fim, vários testes de deposição foram realizados, sempre sem bombeamento de gases, e o melhor resultado obtido foi de uma incorporação de 3.6% de Xe, como apresenta o perfil de RBS da figura 5.10.

O resultado mostrado (figura 5.10) foi conseguido dentro dos seguintes parâmetros de deposição: -4.8 kV de bias, 2×10^{-2} torr de uma atmosfera composta apenas por gás Xe e substrato mantido em temperatura ambiente. Note que a largura associada ao sinal do Xe é a mesma que para o sinal do carbono (*o filme em si*). Isso significa que o Xe está distribuído ao longo de toda a amostra, porém, de maneira não uniforme, como pode ser verificado através da forma não simétrica do sinal. A maior concentração de Xe é verificada logo nas primeiras camadas, em uma região que equivale aproximadamente a $\frac{1}{3}$ do filme.

A partir de tal resultado, vemos que o caminho para a obtenção de amostras de a-C com altos valores de Xe incorporado, dentro da modalidade de deposição DC - Sputtering, é aquele que aponta para ambientes de deposição estabelecidos por altas polarizações (*íons mais energéticos*) e baixas pressões de deposição (*atmosferas de deposição que permitam maiores valores para o livre caminho médio dos íons, ou seja, menos dispersivas*).

É importantíssimo de se ressaltar que valores de Xe semelhantes, ou superiores, a este, por nós obtidos, são também conseguidos apenas por técnicas de implantação (*e não incorporação como em nosso caso*), ou seja, por técnicas que se utilizam de um canhão de íons, que em geral operam em energias da ordem de dezenas ou mesmo

milhares de eV's, em processos altamente dispendiosos do ponto de vista do consumo de gases, uma vez que operam somente em regimes com bombeamento de vácuo [30 – 32], isto é, com fluxos contínuos de gases da ordem de vários *sccm*.

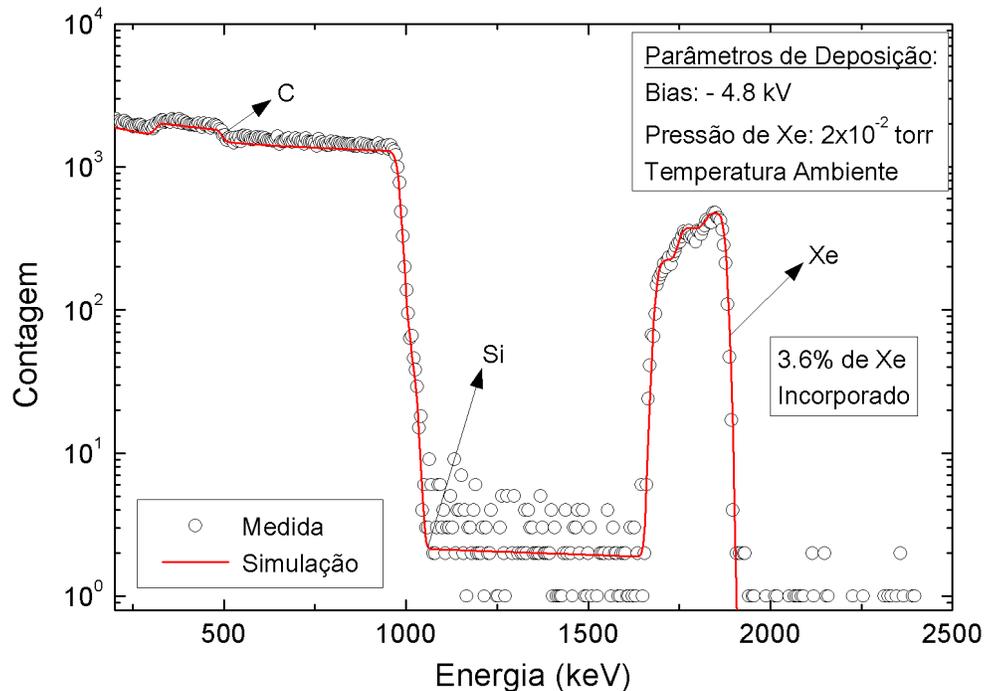


Figura 5.10 – Perfil de RBS para a amostra de carbono amorfo depositada via técnica de DC – Sputtering livre de bombeamento de vácuo durante o processo de deposição. Pelo espalhamento observamos uma importante incorporação de 3.6% de Xe na amostra, quando aplicados os parâmetros de deposição como colocados na figura.

Outra desvantagem associada às técnicas de implantação, é que como o Xe, ou qualquer outro elemento utilizado no bombardeio da amostra, é inserido nas amostras via “força bruta”, mudanças estruturais danosas (além do aumento do potencial de desordem da mesma) podem ser ocasionadas como, por exemplo, a formação de lacunas e ligações pendentes. Sendo assim, podemos dizer que a amostra após o processo de implantação não é mais a mesma que aquela anterior a este processo [30].

Associando agora os resultados obtidos, mostrados na figura 5.9(A) e 5.10, esperamos aumentar ainda mais a quantidade de Xe incorporado em nossas matrizes (amostras) de a-C, ao procedermos com deposições nas condições de “bias” e pressão

conforme adotadas para a amostra da figura 5.10, todavia, em condições de baixas temperaturas para o substrato.

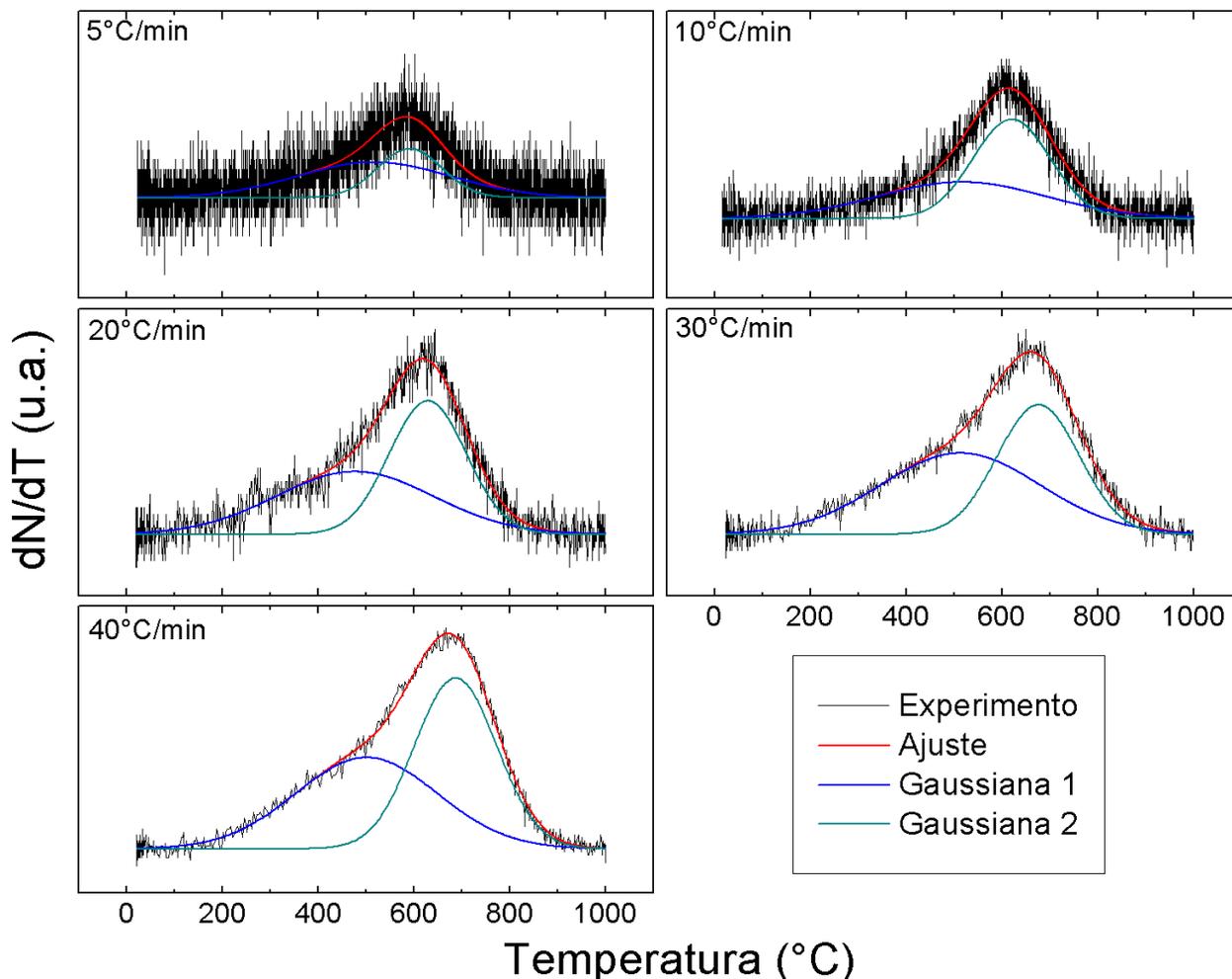


Figura 5.11 – Termogramas (perfis de efusão térmica) para átomos de ^{133}Xe aprisionados em uma matriz amorfa de carbono com características gráficas. Cada termograma é realizado em uma rampa, ou taxa de aquecimento, distinta.

Pensando em uma futura aplicação desse material no tratamento de câncer local, é fundamental determinarmos os parâmetros termodinâmicos apresentados pelo Xe quando aprisionado em uma matriz de carbono amorfo, como as quais estamos propondo nesse trabalho. E para a obtenção de tais parâmetros, medidas de efusão térmica foram realizadas na amostra que mais incorporou Xe (cujo perfil de RBS está representado na

figura 5.10 acima), variando a taxa de aquecimento. Os termogramas, para cada taxa de aquecimento, são apresentados na figura 5.11 anterior.

Observa-se que dos termogramas apresentados, principalmente para as taxas de aquecimento acima de 20°C/min, são observados perfis assimétricos de efusão. Tal assimetria guarda em si a informação de que, pelo menos, mais de um regime de efusão (*limitado por difusão*) deve estar ocorrendo para o Xe, ao deixar a matriz de a-C. Da figura 5.11, dentro dos citados termogramas, conseguimos com clareza identificar, pelo menos, dois regimes, estando cada um deles representando por uma gaussiana, sendo:

Gaussiana 1 – Representando as efusões de Xe em baixas temperaturas e,

Gaussiana 2 – Representando as efusões de Xe em altas temperaturas.

Através apenas dos resultados obtidos pelas medidas de efusão térmica, não é possível determinar qual o mecanismo responsável por cada um dos regimes de efusão do Xe observados em nossa amostra. Uma das hipóteses, que acreditamos poder explicar tais regimes de efusão, é a maneira pela qual estes átomos de Xe estão se distribuindo ao serem incorporados na amostra de a-C, ou seja, os distintos regimes de efusão mostrados na figura 5.11 podem ter como origem átomos de Xe tanto individualmente dispersos na matriz amorfa de carbono como átomos de Xe espalhados em forma de aglomerados (*“clusters”*) dentro da mesma matriz. Para que tal hipótese possa ser confirmada, ou refutada, outros tipos de investigação, como medidas do espalhamento de raios-X através de técnicas como XANES, EXAFS e SAXS, por exemplo, necessitam ser realizadas.

Por estarmos lidando com uma matriz amorfa, existe ainda a possibilidade de que outros regimes (*ou bandas*) de efusão possam estar presentes dentro dessa dinâmica com que o Xe deixa a matriz, contudo, como pode ser avaliado em cada um dos termogramas apresentados, não há margem para que os possamos propor, em função de uma falta de resolução mais fina (*precisa*) no espectro geral.

Outro aspecto importante a ser extraído da figura 5.11 é a termoestabilidade da amostra, isto é: – A partir de qual temperatura o Xe começa a deixar (*efundir-se*) a matriz?

A se pensar, novamente, em futuras aplicações em braquiterapia, talvez seja este o mais importante parâmetro termodinâmico a ser determinado, uma vez que e, sobretudo, após ser ativado, não queremos nenhum elemento radioativo se difundindo pelos tecidos e órgãos de um paciente.

Difícil é determinar exatamente em que temperatura o Xe começa a efundir-se, em função do próprio limite operacional do espectrômetro de massa, entretanto, ao invés de determinarmos exatamente onde isso ocorre, podemos estabelecer uma temperatura, em que, para valores inferiores a ela, não observemos efusões. Fazendo isso, é possível determinarmos o valor de $\sim(100 - 150)^{\circ}\text{C}$ como a temperatura de termoestabilidade para nossa matriz de a-C, e que, para nossos propósitos almejados, representa um limite operacional suficiente.

Na figura 5.12 à frente, mostramos, em função de cada taxa de aquecimento adotada, os valores para a temperatura onde ocorre o máximo da efusão (*e que chamamos de temperatura máxima T_M*), e também a largura de linha à meia altura da efusão (*FWHM*). Note que, conforme aumentamos a taxa com que fornecemos energia (*temperatura*) ao meio, no caso a matriz contendo Xe, os valores em que T_M 's são observados, aumentam de maneira linear, ao passo que, à exceção da amostra para a taxa de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, todas as demais mantiveram praticamente constantes seus valores para *FWHM* em torno de 280°C . Com isso, temos que as diferentes taxas aplicadas em nossas amostras não estão afetando os intervalos de temperaturas em que ocorrem as efusões do Xe. Contudo, elas deslocam os máximos (*e também as bandas como um todo*) no qual os mesmos deixam as matrizes.

A discrepância apresentada para o valor de *FWHM* da amostra em $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, está mais associada à qualidade do sinal da espectroscopia do que a algum motivo físico em especial. A quantidade de dados tomada para cada $^{\circ}\text{C}$ variado, dentro desta taxa, foi excessivamente grande e, como podemos notar, de seu termograma na figura 5.11, exagerada a ponto de esconder, ou não resolver, outras bandas de efusão, como fazem

com clareza, os termogramas tomados a partir de $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Tudo isso, em menor escala, também se aplica à taxa de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

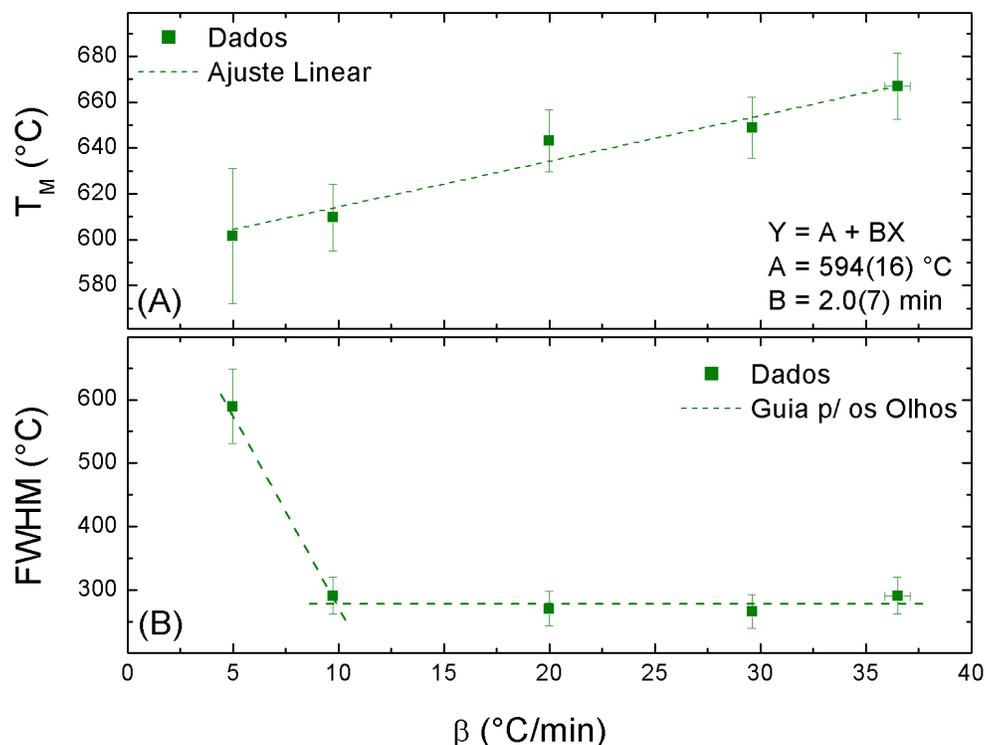


Figura 5.12 – (A) Temperatura em que observamos a máxima taxa com que o ^{133}Xe se efunde da matriz de a-C e (B) largura do espectro a meia altura. Ambos os parâmetros são apresentados em função da taxa de aquecimento aplicada.

Realizar medidas de efusão é determinar os parâmetros termodinâmicos de um sistema no equilíbrio, a partir do monitoramento da dinâmica com que este sistema se desloca para fora do equilíbrio ao ser perturbado, por exemplo, pelo fornecimento externo de energia (*nesse caso, em forma de calor*). Naturalmente, toda amostra amorfa possui um potencial de desordem associado que, em menor ou maior escala, interfere em suas características (*propriedades físicas – vide caso do valor para o índice de refração anteriormente colocado no capítulo 4*) [33].

Estando uma amostra em seu equilíbrio, sempre que de alguma maneira tentamos tirá-la desse estado, a mesma responde com uma sucessão de mudanças internas (*incluindo aqui seu potencial de desordem no caso dos amorfos*) que, em seu conjunto

global, atua para manter o sistema no equilíbrio. Ao fornecermos energia, a uma menor taxa, estamos também permitindo que o sistema tenha um tempo maior de promover suas mudanças internas (*reorganizações*) em busca da manutenção do equilíbrio, fato oposto ao que ocorre quando aplicamos, ao mesmo, altas taxas de energia. Dessa forma, quanto menos tempo o sistema tiver para buscar um ponto ótimo para seus parâmetros, maior será o ganho em seu potencial de desordem.

Provavelmente, este potencial de desordem deve estar contribuindo, de maneira aditiva, com as barreiras de difusão, que devem ser superadas pelo Xe antes de se efundir da matriz. Explicando dessa forma, o comportamento mostrado pela figura 5.12(A), em que os valores de T_M 's deslocam-se para temperaturas ainda maiores, quando ao sistema aplicamos maiores taxas de energia.

Ainda nesse cenário, poderíamos colocar a situação da seguinte maneira:

“O caminho a ser percorrido é mais difícil e custoso (T_M 's mais altos) em uma estrada mais sinuosa (*maior potencial de desordem do sistema*)”.

Podemos fazer uso do modelo da efusão limitada por difusão (*ver Apêndice V*) [34,35], e de seu seguinte resultado:

$$\ln \left[\frac{d^2 \beta}{\pi^2 k T_M^2} \right] = \ln \left[\frac{D_m}{E_D} \right] = \ln \left[\frac{D_0}{E_D} \right] - \frac{E_D}{k T_M} \quad (1)$$

onde d é a espessura da amostra, β é a taxa de aquecimento, k é a constante de Boltzmann, T_M é a temperatura onde ocorre o máximo de efusão, D_m é o coeficiente de difusão térmica no meio, D_0 é o fator pré-exponencial e E_D é a energia livre de difusão.

A partir dos resultados apresentados na figura 5.12(A), e da linearização a seguir colocada (*equação 2 obtida a partir da eq.1*), determinamos a energia livre de difusão do Xe em uma matriz de carbono amorfo do tipo grafítico, como o faz a figura 5.13 adiante.

$$\ln \left[\frac{D_m}{E_D} \right] \text{ vs. } \frac{1}{k T_M} \Rightarrow \begin{cases} E_D = -ca \\ D_0 = -ca \cdot e^{cl} \end{cases}, \text{ onde } \begin{cases} ca \text{ é o coeficiente angular} \\ cl \text{ é o coeficiente linear} \end{cases} \quad (2)$$

Como já observado para polímeros [36], o movimento difusivo de moléculas pelo meio, relaciona-se aos movimentos relativos de todos os elementos que compõe o próprio meio. Dessa forma, e a se estender essa idéia para os demais materiais, que não apenas poliméricos, esperamos uma grande influência da polarizabilidade, e de outros fatores que a ela influenciam, sobre os parâmetros difusivos e termodinâmicos de um material.

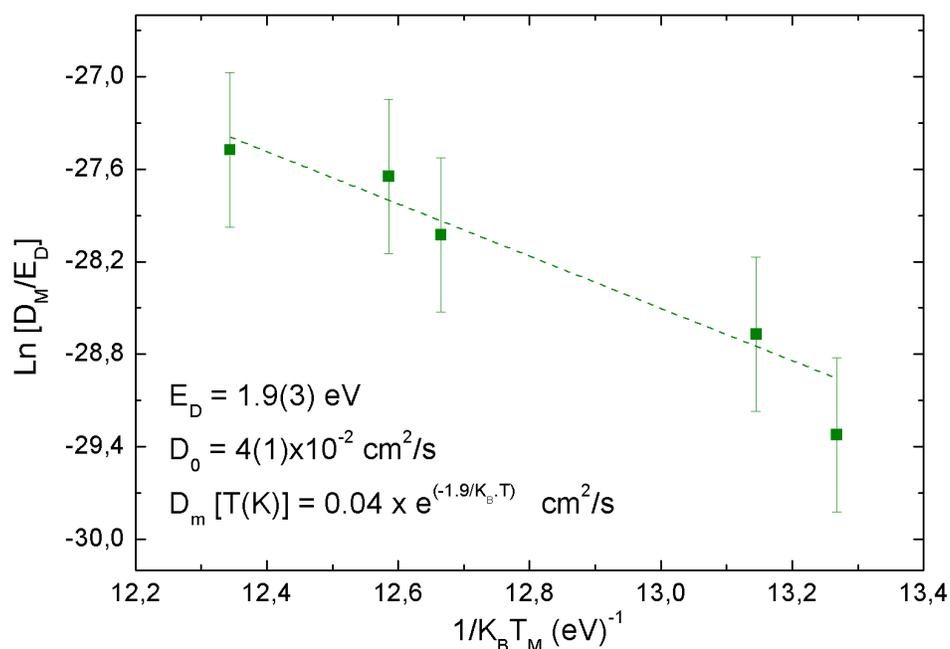


Figura 5.13 – Linearização baseada no modelo de difusão (equações 1 e 2 acima) que, a partir dos resultados de efusão térmica (figura 5.11), permite a obtenção dos parâmetros do ^{133}Xe difundindo-se por uma matriz amorfa de carbono do tipo GLC.

Dentro desses parâmetros que influenciam a polarizabilidade de um material, colocamos como exemplo a densidade do meio [37,38], assim como o seu stress intrínseco, seja ele tensivo ou compressivo.

Para contextualizarmos o valor acima obtido para a energia livre de difusão E_D (ver figura 5.13), comparamos abaixo nosso resultado com um encontrado na literatura em que o Xe é implantado em uma matriz de *Ti*, através de um acelerador iônico operando em uma energia de 800 keV à temperatura ambiente. Para mais detalhes, ver referência 39.

Xe implantado em Ti $\rightarrow E_D = 2.2$ (eV)

Observa-se assim, uma maior “*dificuldade*” de difusão de átomos de Xe em uma matriz de Ti, em relação a nossa amostra carbônica tipo GLC.

Colocando essa comparação em números temos que a energia livre de difusão para o Xe em uma matriz de Ti é, aproximadamente, 15% maior em relação a nossa matriz de a-C grafitica, ou seja, as barreiras potenciais impostas pela configuração da rede de Ti à difusão do Xe são maiores, ou mais energéticas.

Fatores outros, que direta ou indiretamente influenciam na densidade, terão também conseqüências sobre os parâmetros termodinâmicos de um material, e dentre estes, citamos alguns como ligações pendentes (“*Dangling Bonds*”), impurezas, lacunas, desordem topológica e estrutural, etc. E como sabemos, filmes amorfs de carbono caracterizam-se por apresentar todos estes tipos de “*defeitos*” [9,40 – 43], resultando em um material mais poroso, e por conseqüência menos denso do que sua contra parte cristalina, logo, menos estáveis do ponto de vista de equilíbrio termodinâmico [6]. Entretanto, se assim como em nosso caso houver o interesse na quantidade de Xe (*ou outro elemento*) presente na amostra, a presença de lacunas favorecerá tal cenário, acomodando este elemento em seu interior. Ou seja, apesar de não favorecer, em termos termodinâmicos, para o equilíbrio da amostra, estruturas como as lacunas acabam contribuindo para o aumento da quantidade de átomos aprisionados pela mesma.

5.3 – Sumário do Capítulo

No decorrer deste capítulo investigamos algumas das propriedades de amostras amorfs de carbono depositadas via técnica de DC – Sputtering. Para tal, procedemos com a confecção das amostras utilizando dois gases inertes distintos para a composição do plasma responsável pelo processo de bombardeamento do alvo de grafite, são eles: Argônio e Xenônio.

Por ser mais barato que o Xe, utilizamos o Ar nas investigações da influência do fluxo de gás responsável pelo plasma de bombardeio, na taxa de deposição das amostras

e também no volume de gás necessário, ou utilizado (*especificamente para nossas condições de deposição adotadas e geometria do sistema*), na composição de cada *nm* de amostra depositada.

Como pudemos ver a partir de nossas amostras de a-C:Ar depositadas via sputtering, diferentemente do que aconteceu nas amostras de a-C:H depositadas pela técnicas de PECVD (*figura 4.2 – Capítulo 4*), ocorre um casamento “perfeito”, entre a taxa de deposição com o volume de gás consumido por *nm* de amostras, quando é estabelecido o regime LB de deposição. Isto é, nessa ocasião obtemos a melhor taxa de deposição com o menor consumo de gás.

A partir desta conclusão, e deste resultado ótimo atingido pelo regime LB de deposições, passamos às deposições de amostras de carbono com a utilização de xenônio natural gasoso, variando o “bias”, pressão de deposição e temperatura do substrato (*aproveitando a geometria propícia de nosso sistema*). Lembrando que todas as amostras de a-C:Xe foram depositadas em regime LB.

Por meio da variação desses parâmetros de deposição, conseguimos estabelecer que as melhores taxas de deposição para as amostras de carbono (*obviamente dentro dos intervalos dos parâmetros por nós adotados*) são alcançadas dentro das seguintes condições:

- a) Altos valores para o “bias”,
- b) Altos valores para a pressão de deposição e,
- c) Baixas temperaturas para o substrato.

Além disso, também se pode concluir que, dentre os parâmetros analisados, o que mais sensibiliza a taxa de deposição é o “bias”.

Dos resultados apresentados por nossas amostras para o stress intrínseco (*ou residual*), gap óptico e índice de refração, vimos que das deposições resultaram filmes amorfos com gap's inferiores a 1 eV, stress próximo a zero e índice de refração da ordem de 2.2. Estes valores são condizentes com amostras amorfas de carbono tipo GLC, onde,

por meio da presença de alguns sítios de sp^3C , que ao atuarem distorcendo e tencionando os planos de grafite formados, contribuem para a presença de um potencial de desordem.

Além de, via variação dos parâmetros de deposição, investigar as melhores condições para deposição de nossas amostras, também era de fundamental importância dentro das propostas deste trabalho, encontrar as condições em que fossem possíveis as maiores incorporações de átomos de Xe nos filmes depositados. Pois, aproveitando da habilidade bio/hemocompatível das amostras de carbono, poderíamos utilizá-lo como um “Drug-Deliver” para isótopos radiofármacos, como o ^{125}I , assim como o fazem algumas cerâmicas, atualmente utilizadas na confecção de agulhas (ou sementes – ver capítulo 6) utilizadas em tratamentos de braquiterapia.

Por meio de retroespalhamento *Rutherford (RBS)* quantificamos a quantidade de Xe incorporado por nossas amostras de a-C durante as deposições, em várias condições e, através das mesmas, chegamos aos seguintes regimes, que favorecem a incorporação de Xe, são eles:

- 1) Aplicação de altos campos elétricos (*bias*),
- 2) Atmosferas de deposição com maiores livre caminhos médios (*baixas pressão de deposição*) e,
- 3) Deposições com os substratos em baixas temperaturas.

Não obstante à capacidade de hospedar átomos de Xe em seu volume (“Bulk”), ainda mais visando uma aplicação terapêutica, espera-se que o material seja suficientemente termoestável, tanto para não comprometer a segurança clínica de um paciente após o processo de implantação *in vivo*, como para também garantir suas próprias características (*principalmente mecânicas*) no decorrer dos processos responsáveis por sua ativação, via bombardeio de nêutrons térmicos (*mais detalhes a respeito são apresentados no capítulo 6*).

Dessa forma, a fim de determinarmos a termoestabilidade do filme de a-C:Xe confeccionado (*com a maior quantia de Xe incorporado*), foram realizadas medidas de efusão térmica, as quais, para este tipo de amostra, mostram termoestabilidade suficiente para aplicações em braquiterapia. Ainda através deste tipo de técnica, por meio de seus termogramas para diferentes taxas de aquecimento, conseguimos determinar não só o coeficiente de difusão térmica, como também o valor de 1.9 eV para a energia livre de difusão do Xe, incorporado em uma matriz amorfa de carbono tipo GLC.

5.4 – Referências

- [1] Korb L. J. and Brawer M. K., *Rev. Urol.* 3(1): 51 – 60, 2001.
- [2] Greven K., Peteret D., Vermorken J. B. and Lanciano R., *Hematology/oncology Clinics of North America* 13: 275 – 303, 1999.
- [3] National Institutes of Health Consensus Conference, *Cervical Cancer* 1996; 14(1) April 1 – 3.
- [4] Wei Zhang and Yves Catherine, *Surface and Coatings Technology* 47 (1991) 69.
- [5] M.M.M. Bilek and D.R. Mckenzie, *Surface and Coatings Technology* 200 (2006) 4345.
- [6] Ch. Wild and P. Koidl, *App. Phys. Lett.* 51 (1987) 1506.
- [7] X. Jiang, W. Beyer and K. Reichelt, *J. Appl. Phys.* 68 (1990) 1378.
- [8] F.L. Freire, L.G. Jacobsohn, D.F. Franceschini and S.S. Camargo Jr., *J. Vac. Sci. Technol. A* 18 (2000) 2344.
- [9] S.E. Rodil, W. Beyer, J. Robertson and W.I. Milne, *Diam. Rel. Mat.* 12 (2003) 921.
- [10] S.S. Camargo Jr., M.N.P. Carreño and I. Pereyra, *J. of Non-Crystalline Sol.* 338 – 340 (2004) 70.
- [11] J. Robertson, *Material Science and Engeneering R* 37 (2002) 129.
- [12] Ann Witvrown and Frans Spaepen, *J. Appl. Phys.* 74 (1993) 7154.
- [13] Claude A. Klein, *J. Appl. Phys.* 88 (2000) 5487.
- [14] M. Shinohara, K. Cho, Y. Matsuda, T. Inayoshi, et. al., *J. Vac. Sci. Technol. A* 27 (2009) 813.
- [15] V.J. Benavides, C.D. Salazar, M.E. Espitia, D.M. Devia and A. Devia, *Physica Scripta T131* (2008) 014021.
- [16] G. Lazar, B. Bouchet-Fabre, K. Zellama, M.Clim, D. Ballutaud and C. Godet, *J. Appl. Phys.* 104 (2008) 073534.
- [17] C. Scilleta, S. Orlando, M. Servidori, E. Cappelli, G. Conte and P. Ascarelli, *Appl. Phys. A – Mat. Sci. & Proc.* 93 (2008) 783.
- [18] D.W.M. Lau, A. Moafi, M.B. Taylor, J.G. Partridge, D.G. McCulloch, R.C. Pawles and D.R. McKenzie, *Carbon* 47 (2009) 3263.
- [19] F. Piazza, J.A. González, R. Velázquez, J. De Jesús. S.A. Rosario and G. Morell, *Diam. Rel. Mat.* 15 (2006) 109.
- [20] D.Banerjee, A. Jha and K.K. Chattopadhyay, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* 41(7) (2009) 1174.
- [21] N.V. Krainyukova, *Low Temperature Physics* 33 (2007) 569.
- [22] I. Chambouleyron, S.D. Ventura, E.G. Birgin and J.M. Martínez, *J. Appl. Phys.* 92 (2002) 3093.
- [23] G. Arfken, *Mathematical Methods for Physicists* (Academic Press, Orlando 1985).
- [24] John David Jackson (1999), *Classical Electrodynamics*. Wiley. pp. 332-333.
- [25] J. Tauc, R. Grigorovici and A. Vancu, *Phys. Status Solidi* 15 (1966) 627.

- [26] N. Laidani, R. Bartali, M. Anderle and P. Cheyssac, *J. Phys.: Condens. Matter* 20 (2008) 015216.
- [27] J. Robertson, *Adv. Phys.* 35 (1986) 317.
- [28] J. Robertson and E.P. O'Reilly, *Phys. Rev. B* 35 (1987) 2946.
- [29] J. Robertson, *Prog. Solid State Chem.* 21 (1991) 199.
- [30] D.G. McCulloch, S. Prawer and A. Hoffman, *Phys. Rev. B* 50 (1994) 5905.
- [31] R.P. Doerner, D.G. Whyte and D.M. Goebel, *J. Appl. Phys.* 93 (2003) 5816.
- [32] R.G. Lacerda, M.C. dos Santos, L.R. Tessler, F. Alvarez and F.C. Marques, *Phys. Rev. B* 68 (2003) 054104.
- [33] L.A. Pétermann, *Prog. Surf. Sci.* 3 (1972) 1.
- [34] W. Beyer, *Physica B* 170 (1991) 105.
- [35] W. Beyer and Wagner, *J. Appl. Phys.* 53 (1982) 8745.
- [36] A.S. Michaels and H.J. Bixler, *J. Polym. Sci.* 50 (1961) 413.
- [37] H. Yasuda, *Plasma Polymerization* (Academic, New York, 1985).
- [38] J.C. Angus and F. Jansen, *J. Vac. Sci. Technol. A* 6 (1988) 1778.
- [39] S. Gavarini, N. Toulhoat, C. Peaucelle, P. Martin et. al., *J. Nuclear Materials* 362 (2007) 364.
- [40] R. C. Barklie, *Diam. Rel. Mat.* 10 (2001) 174.
- [41] J. Robertson, *Phys. Stat. Sol. (a)* 2 (2001) 177.
- [42] L.G. Jacobsohn, G. Capote, M.E.H. Maia da Costa, D.F. Franceschini and F.L. Freire Jr., *Diam. Rel. Mat.* 11 (2002) 1946.
- [43] H.J. von Bardeleben, J.L. Cantin, A. Zeinert, B. Racine, K. Zellama and P.N. Hai, *Appl. Phys. Lett.* 78 (2001) 2843.

Capítulo 6 – A Braquiterapia e os Resultados de Ativação por Nêutrons

6.1 – O que é Braquiterapia

Ao ser diagnosticada uma neoplasia (*tecido tumoral*), como a de próstata, por exemplo, dentre as terapias existentes para o seu tratamento, há a braquiterapia, prostatectomia (*remoção*) radical, radioterapias por meio de fontes extracorpóreas e crioterapia [1 – 4]. Com o passar dos anos, cada um destes tratamentos tem sido analisado e aceito com diferentes graus de entusiasmo. Antes do surgimento do teste conhecido como nível de *PSA* (*PSA level - do inglês prostate-specific antigen. Para maiores detalhes consultar [1]*) era muito complicado, e difícil, de se determinar qual seria a técnica mais efetiva e melhor aceita para cada paciente, ficando assim a escolha a cargo de conjecturas técnicas e clínicas possíveis, ou então, da preferência do médico responsável pela condução do tratamento. Contudo, pós-advento do *PSA* e a partir de estudos e trabalhos realizados, a braquiterapia tem se mostrado como uma das mais eficientes técnicas à disposição para o combate deste tipo de câncer [1,5,6].

Desde sua implantação em centros de oncologia, a terapia localizada, principalmente a de próstata, guiada por sistema de mapeamento por ultra-som, vem se tornando uma das principais técnicas de tratamento optada por pacientes com o diagnóstico de neoplasias localizadas [1]. Um estudo realizado e publicado em 1999 [7], já apontava que este tipo de tratamento pode, em muitos casos, substituir tratamentos mais agressivos (*como a prostatectomia, por exemplo*), uma vez detectado o neoplasma, garantindo, desta forma, uma melhor qualidade de vida ao paciente sob tratamento.

Este tipo de tratamento utiliza como fontes de radiação vários núcleos radioativos, e dentre estes destacamos o iodo (^{125}I) e o paládio (^{103}Pd), para o caso de implantes permanentes. Estas fontes, quando implantadas de maneira adequada, conseguem confinar a radiação na região afetada pelo tumor, limitando-se nas bordas da região

doente, reduzindo, deste modo, drasticamente as complicações relacionadas ao tratamento, em função da menor exposição de outros órgãos e/ou tecidos sadios à radiação (ver figura 6.1).

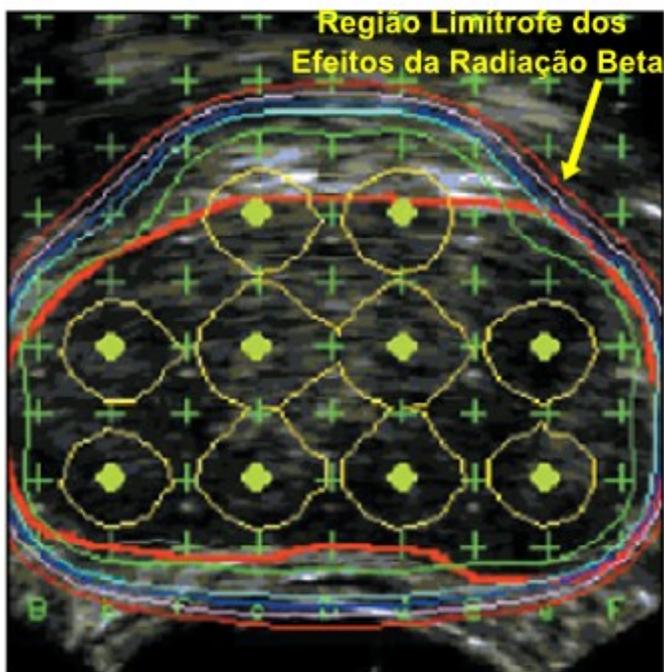


Figura 6.1 – Secção transversal da próstata adquirida por meio de ultra-sonografia. Sobreposta a ela é mostrado o implante das sementes radioativas e suas respectivas curvas de isodoses [1].

Por se tratar de uma técnica localizada de aplicação da radiação, a braquiterapia permite a administração de doses aproximadamente 50% a 60% maiores, em relação àquelas empregadas nas técnicas convencionais como terapias por feixes externos de radiação (*EBRT do inglês External Beam Radiotherapy*), também denominadas de teleterapia. Além disso, este tipo de tratamento não demanda muito tempo para o paciente, sendo o mesmo liberado em um intervalo de tempo médio que pode variar de 1 a 2 dias [1,2].

A técnica de braquiterapia, por implante de sementes radioativas, pode ser dividida em dois tipos:

- i) Implantes permanentes: No qual as sementes contendo os isótopos radioativos, como ^{125}I ou ^{103}Pd , permanecem no corpo do paciente, uma vez

implantadas. Estas fontes radioativas são preparadas em forma de pequenas cápsulas cilíndricas de titânio (ver figura 6.2) e inseridas na região doente por meio de agulhas – guia (ver figura 6.3(A) e 6.4). O titânio é utilizado por ser um material biocompatível [2].

- ii) Implantes temporários: No qual a radiação é entregue na região doente por meio de catéteres, tipicamente usando como fonte o isótopo 192 do irídio (^{192}Ir). Contudo, dependendo da dose, e da taxa de radiação, a ser empregada na região de tratamento, também se pode utilizar como fonte os isótopos ^{137}Cs e ^{60}Co [8]. Esta técnica é chamada de temporária, pois a fonte de radiação é retirada do paciente ao final de cada aplicação.

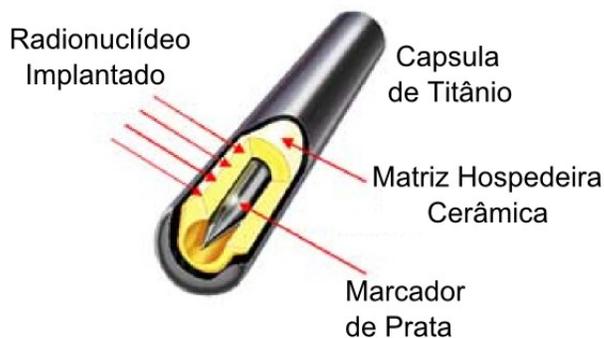


Figura 6.2 – Modelo atual de agulhas (ou sementes) utilizadas em tratamentos de combate aos tumores localizados, também conhecidos como Braquiterapia. A capsula de titânio é utilizada em função do Ti ser um material biocompatível.

As doses a serem aplicadas são determinadas a partir de fatores como: estágio do tumor, condições clínicas do paciente (ou seja, a que doses pode o mesmo ser submetido sem comprometimento maior de um estado já debilitado), avaliação médica por parte de outras terapias que já podem estar em andamento, uma vez que a braquiterapia pode ser administrada sozinha (*monoterapia*), ou em combinação com outras fontes externas de radiação como EBRT. Contudo as doses podem ser classificadas em:

- i) *Doses Baixas (LDR – Low Dose Rate)*: de 0.1 – 1.0 Gy/hr, em tratamentos com implantes permanentes ou temporários.

- ii) *Doses Médias*: de 1.0 – 20 Gy/hr, em tratamento com implantes temporários e com administração de doses contínuas.
- iii) *Doses Altas (HDR – High Dose Rate)*: > 20 Gy/hr, em tratamentos temporários, e em geral, aplicados em conjunto com EBRT [1,2,4].

Obs.: $1 \text{ Gy (Gray)} = 1 \frac{\text{J}}{\text{kg}} = 1 \frac{\text{m}^2}{\text{s}^2}$

Unidade oficial de dose absorvida.

Como o interesse deste trabalho relaciona-se diretamente ao primeiro tipo de implante, passaremos, a partir deste ponto, a apresentar mais detalhes do processo de *implante permanente*.

A braquiterapia por *implante permanente* é composta por um processo de quatro passos:

- i) Avaliação pré-tratamento do paciente,
- ii) Determinação do volume da próstata por meio de ultra-sonografia seguida pelo planejamento da implantação das sementes,
- iii) Inserção das sementes radioativas e
- iv) Acompanhamento pós-procedimento de inserção. No qual se avalia a qualidade do implante e a resposta por parte da região doente.

A seleção de isótopos, no caso entre ^{125}I e ^{103}Pd , ambos fontes de baixas energias, que são implantados em tratamentos de próstata, para que decaiam até seus respectivos estados inertes, é feita através de critérios que estabelecem qual a melhor dose a ser entregue na região doente. Estes isótopos têm as seguintes características:

^{125}I : meia vida de 60 dias e dose absorvida de 8 – 10 cGy (centigrays) por hora.

^{103}Pd : meia vida de 17 dias e dose absorvida de 20 – 24 cGy por hora.

O processo de implantação das sementes radioativas é auxiliado por softwares que, em tempo real, sobrepõem à imagem da secção transversal da próstata, obtida previamente por meio de ultra-sonografia, as curvas planares de isodoses resultantes (ver

figura 6.1). As sementes são implantadas, de acordo com o planejamento prévio, de modo a cobrir, de maneira adequada, todo o volume do neoplasma, e de maneira a também preservar as regiões sadias.

Para a obtenção da imagem da próstata, faz-se necessário a colocação do equipamento de ultra-som, responsável pela captura da estrutura, no reto do paciente (*TRUS do inglês Transrectal Ultrasound*) e ajustado até a obtenção de uma imagem com qualidades clínicas suficientes para o prosseguimento do processo.

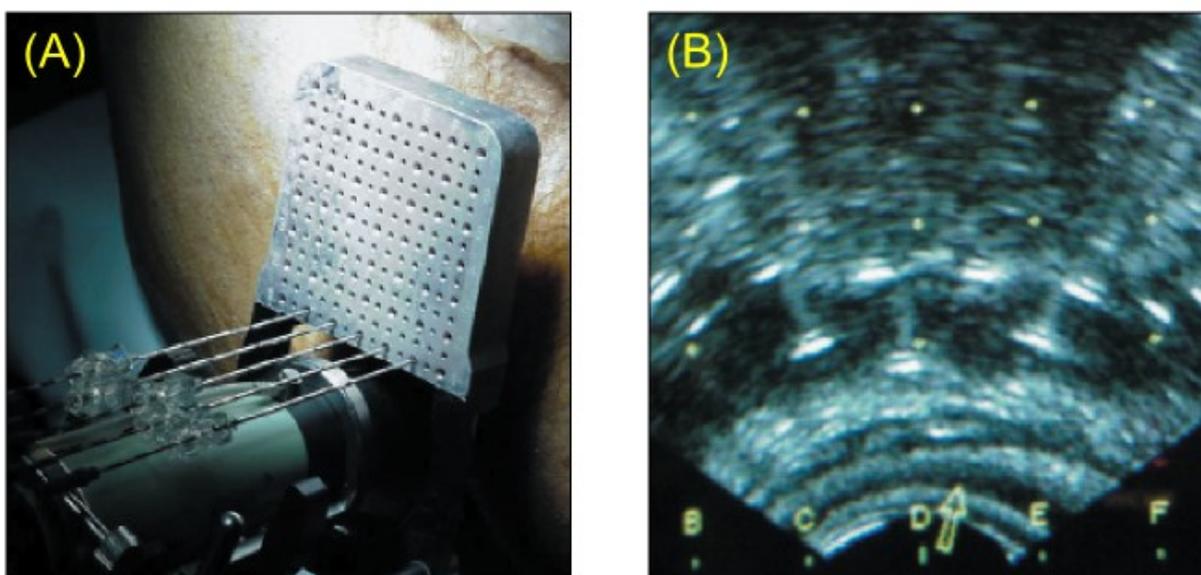
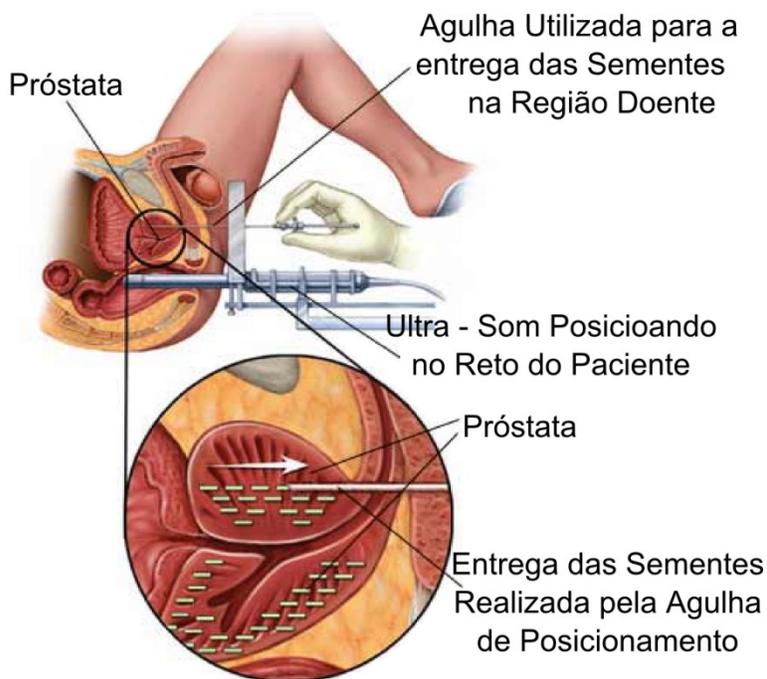


Figura 6.3 – (A) O conjunto posterior de agulhas é introduzido primeiro e permanece nesta posição, imobilizando a próstata, até que todas as outras sementes radioativas tenham sido introduzidas, e (B) Imagem gerada por ultra-sonografia mostrando o conjunto posterior de agulhas usado para a estabilização da próstata durante o procedimento [1].

Acompanhando o processo em tempo real de implantação das sementes, através de um mapa de posição, obtido por meio do casamento das imagens de ultra-sonografia com o software específico que gera as curvas de isodoses, as sementes são introduzidas, uma a uma, começando com a posição mais “profunda” da próstata. A agulha que leva a semente até esta posição (*agulha-guia*) é mantida até que todas as outras sejam implantadas, estabilizando assim a posição da próstata durante o tratamento, ver figuras

6.3 e 6.4. Isto é importante, pois, na maioria dos homens, a próstata é um órgão muito móvel e maleável.

Figura 6.4 – Representação esquemática do processo de inserção das sementes radioativas em braquiterapia de próstata. Figura extraída e adaptada para o português do seguinte sítio eletrônico: http://www.riversideonline.com/health_reference/Cancer/CA00087.cfm



Todo este processo é realizado com o paciente sedado por meio de anestesia geral, aplicada na espinha (*spinal anesthesia*) e colocado na posição de litotomia dorsal.

O processo de avaliação da qualidade do implante das sementes radioativas, começa com uma avaliação dosimétrica obtida através de uma técnica conhecida como “3 dimensional CT-based analysis” (*para maior detalhe ver [1]*). Um exemplo de imagem gerada por esta técnica é mostrada na figura 6.5 à frente.

Como pode ser observado, praticamente todo o procedimento é fundamentado em análises de imagens da região doente, desde o planejamento pré-cirúrgico, até o acompanhamento da evolução do quadro clínico do paciente pós-implantação. Devido a isso, é comum encontrarmos o termo tratamento baseado em imagem (*Image Based Treatment*) para este tipo de terapia. Esta análise baseada em imagem de alta definição clínica, obtida nos dias atuais, é essencial para aperfeiçoar o processo de implantação das

fontes de radiação, sejam elas permanentes ou temporárias, além de determinar, para cada paciente, qual a melhor dose a ser administrada.

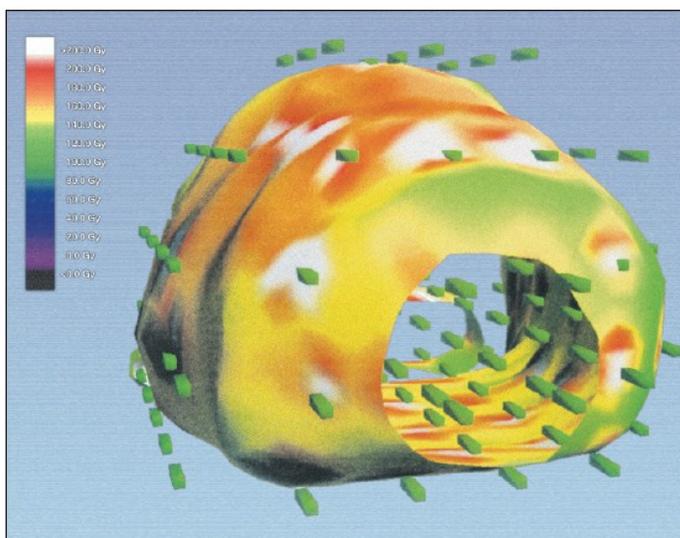


Figura 6.5 – Mapa de isodoses em três dimensões mostrando as doses de radiação projetadas na superfície da próstata. A barra à esquerda acima, mostra o grau da radiação associado a cada cor. No sentido de cima para baixo (branco → preto) a escala do grau de radiação é decrescente [1].

Dentre as técnicas mais modernas de aquisição de imagem, podemos destacar a tomografia por raios-X (*CT – Computed Tomography*), ultra-sonografia (*US - Ultrasound*) e imagem por ressonância magnética (*MRI – Magnetic Resonance Imaging*), sendo estas, às vezes, utilizadas em associação para a obtenção de resultados mais acurados por meio de comparações [2].

MRI tem se mostrado superior às demais técnicas devido a sua maior capacidade em especificar o tamanho, localização e a extensão do tumor, devido a sua versatilidade e capacidade de diferenciação entre tecidos doentes e saudáveis [9,10].

O acompanhamento pós-implantação das sementes é realizado por meio do teste do nível de *PSA*; este método tem se mostrado o mais sensível para avaliação do “*status*” da doença, e também para determinar a eficácia de outra técnica qualquer, específica para este mesmo fim.

Os efeitos colaterais mais comuns descritos por pacientes submetidos à terapia por braquiterapia permanente são irritação e/ou obstrução urinária (*que pode ter seus sintomas estendidos de algumas semanas até meses, dependendo do paciente e também da qualidade da aplicação*). Alguns médicos especialistas em braquiterapia têm proposto

que, os sintomas de obstrução urinária observados imediatamente após o processo de implante das sementes, estão primariamente mais relacionados aos traumas mecânicos, advindos do processo de implantação, que aos efeitos da radiação propriamente [1]. Os efeitos provocados pela radiação podem apresentar sintomas semelhantes, contudo, costumam aparecer somente vários dias após o processo de implante. Em média estes sintomas atingem seu ponto de máximo em torno de 7 – 10 dias para o ^{103}Pd enquanto para o ^{125}I este período fica em torno de 14 – 21 dias [1].

6.2 – A Transmutação e a Determinação da Atividade

Em braquiterapia faz-se necessário que as sementes utilizadas possuam as seguintes características [11]:

- i) A radiação emitida deve ter energia relativamente baixa ($< 50 \text{ keV}$) e pouca penetrabilidade na matéria (*radiação β , por exemplo*), caso contrário, os tecidos e órgãos sadios adjacente podem ser comprometidos pela radiação.
- ii) A semente deve possuir um marcador radiopaco (*usualmente um material com baixa secção de choque para nêutrons térmicos – em geral se emprega a prata para tal fim*) que a torne visível quando implantada no interior do corpo do paciente. Isso permite seu correto posicionamento nas áreas afetadas, por meio de alguma técnica de imagem, como acima mencionadas (*ver figura 6.3(B)*) e permitindo o cálculo correto da dose de radiação a ser aplicada no neoplasma.

Em alguns casos, a matriz que acomoda o material radioativo pode trazer algum tipo de reação alérgica Assim, a mesma tem de ser encapsulada (*escondida*) por algum material impermeável e fisiologicamente inerte. É muito comum encontramos o titânio cumprindo este papel (*ver figura 6.2*).

Atualmente as sementes utilizadas possuem diâmetros e comprimentos que variam, respectivamente, de (0.5 – 0.8) mm e (3 – 5) mm.

O ^{125}I [12] possui uma meia vida de aproximadamente 60 *dias* decaindo, por captura eletrônica, no ^{125}Te (*ver figura 6.6*). Neste processo de decaimento, 7% da energia é liberada na forma de radiação β de 35.5 *keV*, enquanto o restante é internamente convertido em raios-X com energias entre 27.2 e 31.9 *keV*. É em razão desta ordem de grandeza para a emissão de energias β , que o ^{125}I é um dos radioisótopos mais usados em tratamentos oncológicos.

É pela associação de todas estas premissas, necessárias para uma semente braquiterápica, aliadas à vocação natural do ^{125}I para com este tipo de aplicação radioterápica, que propomos nossas amostras confeccionadas de carbono amorfo (*a-C*) dopadas com Xe (*e em especial com ^{124}Xe por motivos que ficarão mais claros à frente*) como uma alternativa às atuais sementes de braquiterapia. Esta proposta baseia-se em nas seguintes características:

- 1) Sendo o *a-C* um material fisiologicamente inerte (*bio/hemocompatível*) [13,14] ele pode tanto cumprir a função de ocultar o material marcador radiopaco (*em geral metálico – ver figura 6.1*), como também servir de matriz hospedeira ao nuclídeo radioativo (^{125}I), assim como a seu predecessor inerte (^{124}Xe).
- 2) Como mostrado no capítulo anterior (*capítulo 5*), *a-C* é um material termoestável para o Xe, dentro dos limites operacionais de temperatura em que se administra o uso da braquiterapia.
- 3) Por ser um material há décadas estudado [15,16] a maioria de suas características físico-químicas já estão muito bem estabelecidas, dando ao *a-C* maiores embasamento e segurança em suas aplicações.
- 4) O isótopo ^{124}Xe implantado na matriz de *a-C*, assim como a própria matriz, são naturalmente estáveis, isto é, não apresentam atividades radioativas durante o manuseio das amostras. Todavia, via incidências de nêutrons térmicos, podemos transmutar o ^{124}Xe para ^{125}Xe , que por sua vez, por captura de elétrons, decai para ^{125}I (*ver figura 6.6*) que, como posto acima, é naturalmente apto para aplicações em radioterapias localizadas.

Capítulo 6 – Braquiterapia e os Resultados de Ativação por Nêutrons

Por todos estes motivos, acreditamos na viabilidade deste material também para este campo de aplicação e, a partir de agora, passamos a descrever os resultados obtidos para testes de ativação por nêutrons térmicos em amostras de a-C:Xe. Lembramos aqui que, por ainda se tratar de testes iniciais, e também em função dos elevadíssimos preços praticados para o gás puro de ^{124}Xe (chegando em algumas cotações a $\frac{\text{US\$ } 20.000,00}{\text{litro}}$), utilizamos na confecção das amostras o gás de Xe natural, cuja abundância de ^{124}Xe é de 0.1%, como mostrado na tabela VI.1 abaixo.

Tabela VI.1 – Dados e informações nucleares para alguns isótopos de xenônio, silício e carbono.

Isótopo	Abundância (%)	Seção de Choque (barns)	Nuclídeo Ativado	Meia Vida	Modo de Decaimento	Energia γ de Decaimento em keV (intensidade em %)	Nuclídeo "Filho"
^{124}Xe	0.1	165	^{125}Xe	16.9 h	CE	188 (55), 243 (29), 55 (6)	^{125}I
^{126}Xe	0.09	3.5	^{127}Xe	36.4 d	CE	203 (68), 172 (26), 375 (17)	^{127}I
^{128}Xe	1.91	8	$^{129\text{m}}\text{Xe}$	8.89 d	TI	40 (8), 197 (5)	^{129}Xe
^{129}Xe	26.4	21	^{130}Xe	Estável	-	-	-
^{130}Xe	4.1	0.45	$^{131\text{m}}\text{Xe}$	11.9 d	TI	164 (2)	^{131}Xe
^{130}Xe	4.1	26	^{131}Xe	Estável	-	-	-
^{131}Xe	21.2	85	^{132}Xe	Estável	-	-	-
^{132}Xe	26.9	0.05	$^{133\text{m}}\text{Xe}$	2.19 d	TI	233 (10)	^{133}Xe
^{132}Xe	26.9	0.45	^{133}Xe	5.24 d	TI	233 (10)	^{133}Xe
^{134}Xe	10.4	0.27	^{135}Xe	9.14 h	β^-	250 (90), 608 (3)	^{135}Cs
^{136}Xe	8.9	0.26	^{137}Xe	3.81 m	β^-	455 (31), 849 (1)	^{137}Cs
^{12}C	98.9	0.004	^{13}C	Estável	-	-	-
^{13}C	1.1	0.001	^{14}C	5.7 anos	β^-	-	^{14}N
^{28}Si	92.2	0.177	^{29}Si	Estável	-	-	-
^{29}Si	4.7	0.101	^{30}Si	Estável	-	-	-
^{30}Si	3.1	0.107	^{31}Si	2.62 h	β^-	1266 (0.07)	^{31}P

Legenda: h – horas, d – dias, m – minutos, a – anos, CE – Captura Eletrônica, TI – Transição Isomérica (transição entre estados dentro do mesmo núcleo com emissão de fótons com altas energias, ou seja, emissão do tipo γ)

Seis amostras de carbono amorfo, com Xe incorporado, foram ativadas por nêutrons térmicos. As massas dessas amostras foram determinadas a partir do valor apresentado por suas densidades e seus respectivos volumes. Quatro amostras foram irradiadas pelo reator TRIGA MAR – I do CDTN/CNEN em Belo Horizonte, operando a 100 kW, a um fluxo de nêutrons térmicos de $6.4 \times 10^{11} \text{ nêutrons/s.cm}^2$ [17]. Os tempos de

irradiação foram de 2, 4 e 8 horas. Após a irradiação, as amostras foram caracterizadas por espectrometria gama, por meio de um detector de germânio hiper-puro com 15% de eficiência nominal e 1.85 keV de largura de pico (*FWHM*), para picos de 1332 keV do ^{60}Co . A energia de calibração e a curva de eficiência para várias distâncias foram construídas utilizando-se diversas fontes como ^{60}Co , ^{65}Zn , ^{100}Cd , dentre outras. As amostras irradiadas foram medidas às distâncias de 5 e 10 cm em relação ao detector. Na tabela VI.2 apresentamos alguns dados relacionados às amostras.

Tabela VI.2 – Especificações para as amostras de $\alpha\text{-C:Xe}$ submetidas a ativação por bombardeamento de nêutrons térmicos e posteriormente à espectrometria gama. Na mesma são fornecidos, para cada amostra, as massas estimados dos substratos e amostras ($M_{\text{c-si}}$ e $M_{\alpha\text{-c}}$), tempo de irradiação (t_i), fluxo de nêutrons adotado (Φ), distância amostra-detector (d) e tempo de contagem (t_c).

Amostra	$M_{\text{Si}} (\pm 1 \text{ mg})$	$M_{\alpha\text{-c}} (\pm 0.2 \text{ ng})$	t_i (horas)	Φ (n.cm^{-2})	d (cm)	t_c (min)
1	23	4.3	8	1.47×10^{15}	5	30
2	22	4.1	-	-	-	-
3	23	4.3	2	3.69×10^{14}	-	-
4	31	5.8	-	-	-	-
5	25	4.7	4	7.37×10^{14}	10	120
6	19	3.6	8	1.47×10^{15}	10	120

O software *Genie 2000* (Canberra Ltda.) foi utilizado para a aquisição dos dados coletados pelo detector gama. Através de uma biblioteca de dados, relativos aos picos gama, os radioisótopos foram identificados. A área relativa a cada pico detectado foi usada, por meio da equação 1 [18], para a determinação da atividade de cada isótopo (equação 2) e, conseqüentemente, também para a determinação da concentração de ^{124}Xe e xenônio natural no filme depositado.

$$N = \frac{A}{K e^{-\lambda t_d} (1 - e^{-\lambda t_i}) (1 - e^{-\lambda t_c})}, \text{ sendo } K = \frac{z \theta \sigma \varphi}{\lambda} \quad (1)$$

No qual N denota o número de isótopos, A é a área do pico relacionado ao isótopo sob estudo, z é a eficiência do detector, θ é a abundância natural do isótopo, σ é a secção de choque do isótopo, λ é a constante de decaimento do nuclídeo ativado, φ é o fluxo de

nêutrons, e t_i , t_d e t_c são, respectivamente, os tempos de irradiação, decaimento e contagem.

Após confirmarmos a concentração de ^{124}Xe nos filmes de carbono pós procedimento de ativação, calculamos a atividade de uma semente hipotética com $20\ \mu\text{m}$ de espessura e irradiada com um fluxo de $10^{13}\ \text{nêutrons}/\text{s} \cdot \text{cm}^2$. Nesse modelo, ao invés do gás natural, como utilizado na confecção de nossas amostras, utilizamos um gás puro (100% de abundância) de ^{124}Xe . Para o calculo em específico da atividade, utilizamos a equação 2 [19], levando-se em conta a atividade do ^{125}Xe , produzido a partir da ativação do ^{124}Xe , e do ^{125}I , resultante do decaimento do ^{125}Xe .

$$A_i(t) = A_0^{Xe} \frac{\lambda_i}{\lambda_{Xe} - \lambda_i} e^{-\lambda_{Xe}t} \{1 - e^{-(\lambda_i - \lambda_{Xe})t}\} + A_0^I e^{-\lambda_i t} \quad (2)$$

Nesta equação são considerados o tempo de decaimento (t) após a ativação e as constantes de decaimento do ^{125}I (λ_I) e ^{125}Xe (λ_{Xe}).

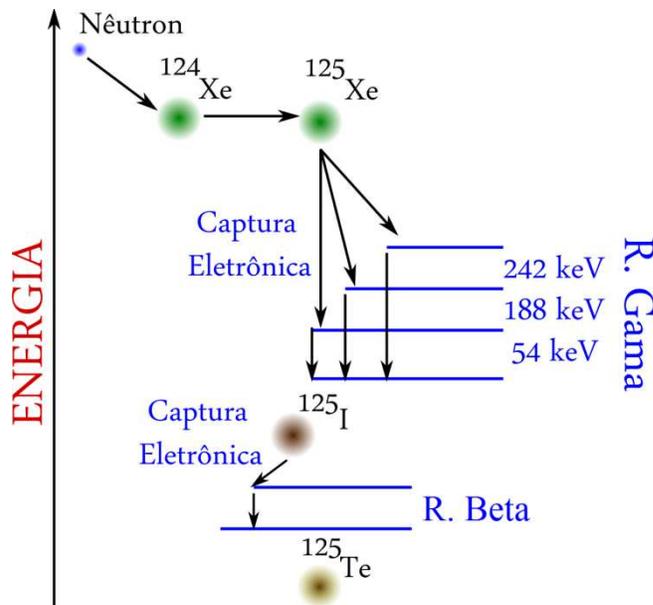


Figura 6.6 – Representação esquemática do decaimento do ^{124}Xe , após ser irradiado por nêutrons térmicos, mostrando as linhas de emissão gama, ao decair por captura eletrônica para o ^{125}I .

Os resultados foram comparados com o software ChainSolver [20]. As informações acerca dos isótopos e radioisótopos, utilizados nesse estudo, podem ser encontradas em diversas fontes [12]. O ^{125}Xe (meia vida de 16.9 horas) produzido por captura de nêutrons pelo ^{124}Xe (secção de choque de 165 barns) decai por captura eletrônica no ^{125}I . Os

principais picos de emissão gama, neste processo de decaimento do ^{125}Xe para ^{125}I , estão sítos em 55keV (6%), 188keV (55%) e 242keV (29%). Contudo, o primeiro pico não foi detectado (*vide figura 6.7*) devido à baixa intensidade e, principalmente, devido à interferência de emissões de raios-X, derivadas da transição eletrônica dos isótopos após os decaimentos.

6.3 – Resultados de Ativação em Amostra de $\alpha\text{-C:Xe}$ *

Na figura 6.7, são mostrados os espectros gama das amostras 1,5 e 6 (*vide tabela VI.2*). Os picos em 188 e 242keV foram facilmente detectados e seus valores estão entre aqueles usualmente descritos na literatura. O pico em 250keV (90%) associado ao ^{135}Xe (*abundância de 10.4%* - *vide Tabela VI.1*) também foi detectado. Este isótopo tem como origem a ativação por nêutrons térmicos do ^{134}Xe (*secção de choque de 0.27 barns*). Os demais isótopos de Xe não foram detectados devido a um ou à combinação dos seguintes fatores:

- i) Nuclídeos ativados estáveis ou com meias vidas muito longas,
- ii) Picos gama com intensidades inferiores ao limite de detecção do equipamento,
- iii) Baixa abundância isotópica dos nuclídeos alvo.

O ^{14}C , produzido a partir do ^{13}C , não pode ser detectado, pois é um emissor beta puro e também por possuir uma secção de choque muito baixa (0.001 barns). O ^{31}Si , produzido a partir do ^{30}Si (*abundância de 3.1%* e *secção de choque de 0.107 barns*), também não foi detectado em razão de sua baixa intensidade de sinal para o pico gama (0.07%). A diferença na radiação de fundo observada no gráfico da figura 6.7 deve-se, sobretudo, ao tempo de contagem gama e o tempo de irradiação das amostras.

* *Tanto a ativação como as medidas de atividade, por espectroscopia gama, foram realizadas no CDTN / MG, pelo Professor Maurício V. B. Pinheiro e Ms. Rafael G. F. Gonçalves, em amostras de carbono amorfo dopadas com Xe ($\alpha\text{-C:Xe}$) e depositadas sobre substratos de silício.*

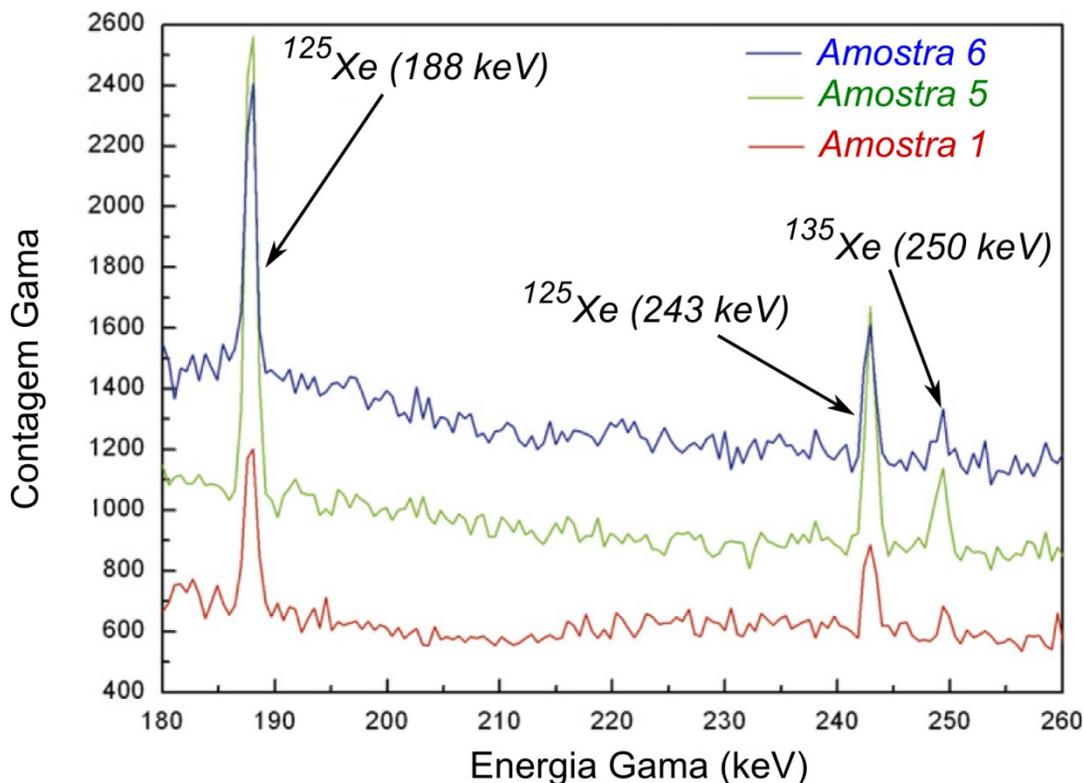


Figura 6.7 – Espectro gama tomado para as amostras 1,5 e 6 (mais detalhes ver tabela VI.2) mostrando os picos em 188 e 241 keV para o ^{125}Xe , ativado a partir do isótopo estável ^{124}Xe , e em 250 keV para o ^{135}Xe , ativado a partir do isótopo ^{134}Xe .

Pelo uso da equação 1, obtivemos as seguintes concentrações isotópicas nas amostras 5 e 6, como mostra a tabela VI.3.

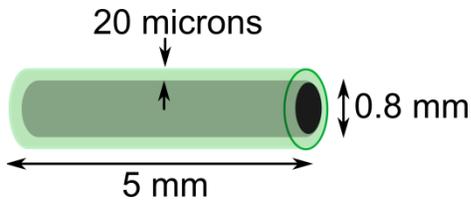
Tabela VI.3 – Concentrações para os isótopos ^{124}Xe e ^{134}Xe , assim como para o Xe natural, obtidas a partir de espectroscopia gama.

Amostra	^{124}Xe (em % atômica)	^{134}Xe (em % atômica)	Xe Natural (em % atômica)
5	$6.3(3) \times 10^{-3}$	0.6(6)	6.3(3)
6	$4.3(3) \times 10^{-3}$	0.42(6)	4.3(3)

Estes valores estão em concordância com os valores esperados [21].

6.4 – Modelo Para uma Semente Comercial

Seguindo a concentração de Xe encontrada em nossas amostras, construímos o modelo teórico para uma semente braquiterápica como abaixo se descreve.



Um filme de $a\text{-C:}^{124}\text{Xe}$, com espessura de $20\ \mu\text{m}$, depositado sobre um substrato cilíndrico (*metálico*) com dimensões de $0.8\ \text{mm}$ de diâmetro e $5\ \text{mm}$ de comprimento (*ver figura ao lado*) e dopado com 5% do isótopo ^{124}Xe . O tempo de irradiação e a dose de nêutrons térmicos adotados foram de respectivamente 44 horas e $10^{13}\ \left(\frac{\text{neutrões}}{\text{cm}^2\cdot\text{s}}\right)$. As atividades, em função dos tempos para o ^{125}Xe e ^{125}I após a irradiação, são mostradas na figura 6.8 abaixo. Levando em consideração as meias vidas de 16.9 horas e 60 dias para, respectivamente, o ^{125}Xe e ^{125}I , a partir da figura 6.8 podemos notar que passados 7 dias (~ 10 meias vidas do ^{125}Xe) após a irradiação, a atividade do ^{125}Xe cai a $\frac{1}{1000}$ de seu valor inicial, enquanto a atividade do ^{125}I aumenta consideravelmente, alcançando valores próximos à atividade necessária em uma aplicação braquiterápica, ou seja, próximo a $1\ \text{mCi}$.

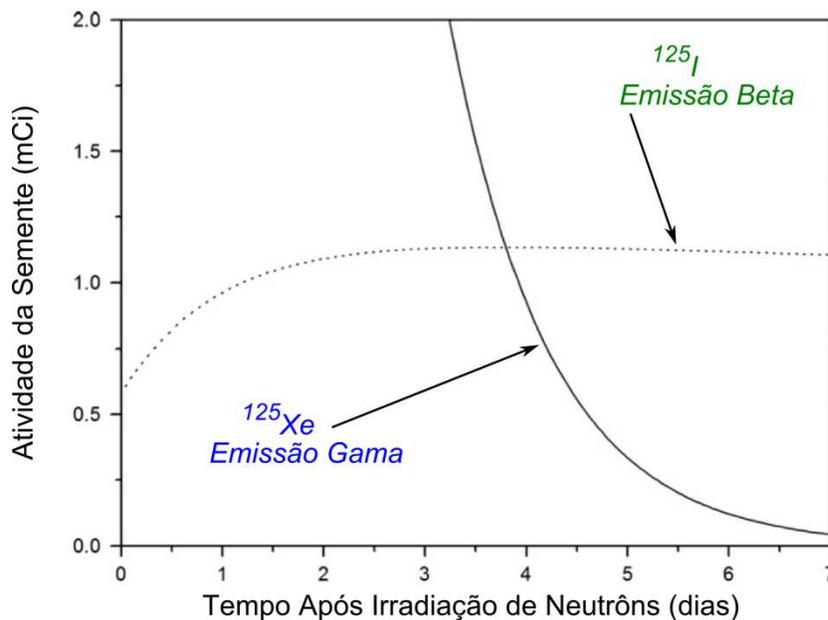


Figura 6.8 – Atividade de uma semente braquiterápica de $a\text{-C}$ com incorporação de 5% de ^{124}Xe e após um processo de 44 horas de irradiação por nêutrons térmicos.

Aqui fazemos um parêntese para lembrar que, assim como o “becquerel - Bq”, o curie (Ci) é a unidade específica para a atividade de fontes radioativas. Define-se o Ci da seguinte maneira:

$$1\ \text{Ci} = 3.7 \times 10^{10}\ \text{decaimentos nucleares por segundo.}$$

enquanto,

$1 \text{ Bq} = 1 \text{ decaimento nuclear por segundo.}$

A atividade do ^{125}I calculada para nosso modelo teórico de semente braquiterápica, usando a equação 2, foi de $1.10(1) \text{ mCi}$. Através de cálculos utilizando o software *ChainSolver*, a atividade encontrada foi de $1.06(1) \text{ mCi}$. Baseado nestes valores, podemos afirmar que tal modelo produz uma atividade suficiente para ser utilizada em tratamentos de neoplasias por braquiterapia.

6.5 – Vantagens da Nova Técnica

Atualmente, os métodos de fabricação de sementes (*ou agulhas*) braquiterápicas possuem altos custos, pois utilizam radioisótopos que têm de ser preparados com antecedência (*incluindo várias etapas de separação química e ativação*). Pelo manuseio do material já radioativo, o local onde são preparadas as sementes tem de estar dentro das normas do programa de proteção radiológica, encarecendo ainda mais os custos de produção.

Dentro deste cenário, tanto pelo material assim como pelo método que propomos, encontramos as seguintes vantagens, listadas abaixo:

- i) A semente produzida (*antes da ativação com nêutrons*) é estável, ou seja, não apresenta atividade radioativa.
- ii) Em razão de (i), no processo de produção da semente, podemos eliminar a necessidade de um local com proteção e isolamento radiológico, simplificando e reduzindo os custos de produção.
- iii) Também em razão de (i), as sementes podem ser estocadas por longos períodos. Lembrando também neste caso que, para o Xe, nosso filme de a-C é termoestável (*ver Capítulo 5*).

- iv) O carbono, utilizado na confecção da matriz, é mais barato que as usuais cerâmicas utilizadas na hospedagem do ^{125}I (ver figura 6.2), ou de outro radionuclídeo.
- v) Em função da matriz de a-C ser um material fisiologicamente inerte (*biocompatível*), podemos, em princípio, abrir mão do encapsulamento de titânio.
- vi) Após ser ativado via nêutrons térmicos, o material necessita de um período de 7 dias para atingir a atividade radiológica correta (ver figura 6.8). Período suficiente para transporte das sementes ativadas e preparação do paciente.

6.6 – Sumário do Capítulo

Iniciamos este capítulo abordando, e dando alguns detalhes, sobre a terapia de Braquiterapia, que se baseia em uma técnica localizada de entrega de radiação, aplicada no tratamento de tecidos cancerígenos (*neoplasmas*).

A grande vantagem da braquiterapia sobre as demais técnicas, baseadas em fontes extracorpóreas de radiação (*EBRT*), é que a mesma não compromete, no decorrer do tratamento, os demais órgãos e/ou tecidos saudáveis (*evitando, por exemplo, a queda dos cabelos e vários outros efeitos colaterais*); promovendo, dessa forma, uma melhor qualidade de vida ao paciente.

O tratamento por braquiterapia já vem sendo adotado há um bom tempo em tratamentos oncológicos, e o mesmo se dá por meio do implante, na região doente, de agulhas (*ou sementes*) com atividades radiológicas, atualmente confeccionadas em material cerâmico, que serve como matriz hospedeira para radionuclídeos como ^{125}I e ^{103}Pd . Além da cerâmica, são também necessários um marcador radiopaco (*necessário para a visualização de semente no decorrer de sua implantação, em geral metálico*) e uma cápsula composta por material biocompatível (*em geral, titânio*).

Alicerçados na capacidade bio/hemocompatível de amostras amorfas de carbono, e na capacidade de transmutação de núcleos de ^{125}Xe para ^{125}I (*via captura*

eletrônica) é que propomos, fundamentados em testes de ativação por nêutrons térmicos e posterior medições da atividade radioativa (*via espectrometria gama*), as amostras de a-C:Xe como potenciais candidatas à substituição, ou como material alternativo, às já usadas sementes baseadas em material cerâmico, como colocado acima.

Dentre algumas das vantagens que as sementes baseadas em a-C:Xe (*listadas ao final do capítulo*) têm sobre as tradicionais sementes cerâmicas, destacamos aqui apenas duas, porém, de grande importância e apelo, que são: a não necessidade de um local com proteção e controle radiológico durante o processo de confecção de tais sementes e, em função de serem estáveis (*i.e. não apresentarem atividade*), até o processo de ativação (*via bombardeio de nêutrons térmicos*), a possibilidade de estocagem das mesmas.

6.7 – Referências

- [1] H.G.O Sandberg, T.G. Backlung, R. Osterbacka, et al.; Adv. Mater. 16(13): 1112-+ (2004).
- [2] A. Matsuda; J. Non-Crystalline Sol. 338 – 40 (2004) 1 –12.
- [3] D. Caputo, G. de Cesare, F. Lemmi, et al.; J. Non-Crystalline Sol.338 – 40 (2004) 762 – 765.
- [4] B. Rong, J.N. Burghartz, L.K. Nanver, et al; IEEE Elec. Dev. Lett. 25(4): 176 – 178 (2004).
- [5] L. Sirleto, M. Iodice, I. Rendina, et al, Optical Engineering 42(12): 3417 –3418 (2003).
- [6] U. Dutta, P. Chatterjee; J. Appl. Phys. 96(4): 2261 – 2271 (2004).
- [7] G. Ganguly, D.E. Carlson, S.S. Hegedus, et al; Appl. Phys. Lett. 85(3): 479 – 481 (2004).
- [8] S.Y. Myong, S.S. Kim, K.S. Lim; Appl. Phys. Lett. 84(26): 5416 – 5418 (2004).
- [9] W. Riess, T.A. Beierlein, H. Riel; Phys. Stat. Sol. (a) 201(6): 1360 – 1371 (2004).
- [10] S. Tardon, M. Rosch, R. Bruggemann, et al; J. Non-Crystalline Solids 338 – 40: 291 – 294 (2004).
- [11] T. Solberg, J. DeMarco, G. Hugo and R. Wallace, J. Appl. Clinical Medical 3 (2002) 2.
- [12] National Nuclear Data Center, Brookhaven National Laboratory, www.nndc.bnl.gov/chart
- [13] Ritwik Kumar Roy and Kwang-Ryeol Lee, J. Biomed. Mater. Res. Part. B: Appl. Biomater. 83B (2007) 72.
- [14] C. Popov, S. Bliznakov and S. Boycheva, Diam. Rel. Mat. 17 (2008) 882.
- [15] J. Robertson, Materials Science and Engineering R 37 (2002) 129.
- [16] W. Jacob and W. Moller, Appl. Phys. Lett. 63 (1993) 1771.
- [17] Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN), Manual de Operação do Reator TRIGA IPR-R1 (MO/TRIGA IPR-R1), 2000.
- [18] S.J. Parry, Viridian Publishing, 2003.
- [19] M. Dekker, Fundamentals of Nuclear Science and Engineering, 2002.
- [20] Research Center for Atomic Reactor, I AEA 1404 Code, A Tool to Calculate Nuclear Transmutation in Neutron Flux, Chainsolver Romanov, E.G., 2003.
- [21] R.G. Lacerda, M.C. dos Santos, L.R. Tessler, P. Hammer, F. Alvarez and F.C. Marques, Phys. Rev. B 68 (2003) 054104.

Capítulo 7 – Sumário Geral dos Resultados Obtidos

7.1 – Os Resultados

Neste capítulo são listados os principais resultados e conclusões obtidos ao final desse trabalho de doutorado.

OS PRINCIPAIS RESULTADOS DESTE TRABALHO FORAM:

- (1) Projeto e construção de um sistema de deposição de filmes finos pelas técnicas de “*Sputtering*” e PECVD (*Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*). Para a deposição de filmes puros (*não contaminados*) foi necessário o uso de sistema de bombeamento de gás livre de óleo, para o qual foi utilizado um conjunto de 3 bombas de vácuo para os diferentes níveis de pressão: (A) Uma bomba de diafragma para iniciar o bombeamento do sistema, (B) uma bomba Turbomolecular sem óleo para atingirmos pressão abaixo de 10^{-6} torr e (C) uma bomba criogênica para atingirmos cerca de 10^{-8} torr, que foi a pressão de base adotada.
- (2) Projeto e construção de um sistema de efusão de gases. Tal sistema permite o estudo de efusões até 1100 °C e utiliza um quadrupolo de massa que pode acompanhar, em tempo real, elementos e moléculas cujas massas atômicas estão situas no intervalo de 1 – 200 *u. m. a* (*unidade de massa atômica*).
- (3) Deposição de filmes de carbono amorfo (*a-C*) livre de bombeamento de gases durante os processos, permitindo, desta forma, a deposição destes com um consumo extremamente reduzido de gases, sejam eles reativos (*como o CH₄, por exemplo*) ou inertes (*como o Ar ou Xe, por exemplo*). Uma redução da ordem de **5 ordens de grandeza** foi obtida em amostras depositadas livre de bombeamento por “*sputtering*”, quando comparadas com deposições convencionais.

- (4) Utilizando condições estabelecidas neste projeto, foi obtida uma incorporação de até 3.6% de xenônio em matrizes de carbono amorfo sem uso de técnicas de implantação convencionais, que requerem alto consumo gás. As deposições livres de bombeamento também permitiram a incorporação de xenônio utilizando uma quantidade extremamente reduzida de gás xenônio. Desta forma, apesar do alto custo do isótopo do xenônio ^{124}Xe , o processo estabelecido neste projeto potencializa seu uso na fabricação de sementes braquiterápicas sem comprometer o custo final das sementes, pelo menos no que diz respeito ao emprego do gás de ^{124}Xe .
- (5) Foram realizados vários estudos nos filmes de carbono amorfo puro ou com incorporação de xenônio para observações das propriedades vibracionais, optoeletrônicas e termomecânicas, tais como: espalhamentos Raman e Rutherford (*RBS*), espectroscopia de transmissão no UV – visível, dureza, stress intrínseco, espectroscopia de efusão de gases, infravermelho, ativação com nêutrons e medidas de contagem gama.
- (6) O estudo de efusão de xenônio permitiu, pela primeira vez, determinarmos o coeficiente e a energia livre de difusão de átomos de Xe em matrizes amorfas de carbono do tipo GLC.
- (7) Os estudos de ativação por bombardeio de nêutrons térmicos em amostras de $\alpha\text{-C:Xe}$ permitiram verificar que de fato o ^{124}Xe é ativado para ^{125}Xe , seguido de transmutação por captura eletrônica para o radionuclídeo ^{125}I , o qual, por sua vez decai para isótopo estável ^{125}Te , emitindo radiação do tipo beta com meia vida (60 dias) e energia adequadas para uso em braquiterapia.
- (8) Um projeto de semente braquiterápica foi proposto para atender as necessidades de radiação para o tratamento anticancerígeno por braquiterapia.

Capítulo 8 – Perspectivas Futuras

8.1 – Amostras de PECVD

Como tentamos deixar claro ao longo desse trabalho, existe uma nítida vantagem ao procedermos com deposições em regimes livre de bombeamento, pois, ao mesmo tempo em que observamos ganhos para as taxas de deposição, fornecendo amostras mais espessas em menos tempo de trabalho (*i.e.*, *menos gasto de energia para manter o sistema em funcionamento com suas bombas mecânicas e fontes de tensão*), também temos a necessidade de uma quantia menor de gás precursor por *nm* de amostra depositada. Todavia, é justamente quando tentamos aperfeiçoar, ainda mais, essa relação entre a taxa de deposição e o gás precursor consumido, que esbarramos no maior problema relacionado às deposições em regime livre de bombeamento (**LB**) para técnicas como RF/DC PECVD, que é a saturação da atmosfera de deposição por parte do gás hidrogênio.

A solução para este problema está em qualquer técnica, ou dispositivo, que evite a saturação da atmosfera por gás H_2 , e é nessa linha de investigação que este trabalho de doutoramento deixa em aberto o seguinte desafio futuro:

- i) Desenvolvimento de um sistema de bombeamento seletivo para o gás H_2 , formado da dissociação de gases precursores como metano, eteno, acetileno, benzeno, etc., na confecção de filmes amorfos de carbono, ou ainda, oriundo da dissociação de gases como a silana ou a germana, para possível utilização de tal técnica de deposição em regime LB, na confecção de amostras amorfas de silício ou germânio, respectivamente.

Uma vez superado o desafio apresentado em (i),

- ii) Assim como foi feito para as amostras de a-C depositadas por sputtering, conduzir um estudo da incorporação de xenônio nas amostras de a-C:H, depositadas por PECVD em regime LB, variando parâmetros como:
- 1) Bias,
 - 2) Pressão de deposição,
 - 3) Temperatura dos substratos,
 - 4) Gases precursores e,
 - 5) Proporção molar dos agentes na mistura (*gás precursor + Xe*), etc.

Tudo isso visando aperfeiçoar a incorporação de Xe nas amostras de a-C:H para potenciais aplicações em braquiterapia e no desenvolvimento de novos radiofármacos, uma vez que, baseado na *bio/hemocompatibilidade* dos filmes de a-C:H, podemos imaginá-los como “*veículo de transporte*” (“*Drug Deliver*”) para outros tipos de isótopos, que não apenas o ¹²⁵I.

Do ponto de vista acadêmico, pode-se investigar, por meio de outras técnicas além daquelas empregadas nesse trabalho, as propriedades físicas das amostras oriundas de deposições por meio de RF e DC PECVD operando em regime LB, como:

- a) EPR,
- b) NMR e/ou EELS,

Caracterizações de superfície como:

- c) XPS,
- d) XANES & EXAFS,
- e) HIDROFOBIA E HIDROFILIA.

E microscopias como:

- f) STM e/ou AFM.

8.2 – Amostras de Sputtering

Ao longo de todo este projeto, baseados nas necessidades de trabalho com gases extremamente raros e, por conseqüência direta, caros (como o caso de um gás de ^{124}Xe , que representa apenas 0.1% de abundância do Xe natural, e por isso apenas 1 litro seu, em forma de gás, pode chegar ao valor altíssimo de US\$ 20.000,00), houve a necessidade de desenvolvimento de todo um sistema que fosse capaz de minimizar ao máximo o desperdício de gases no decorrer dos processos de confecção das amostras. Isso foi feito ao desenvolvermos um sistema em dimensões reduzidas e capaz de operar em regimes de deposição com completa supressão de bombeamento de gases no decorrer dos processos. Não obstante ao fato de operar nesse tipo de regime, não usual no meio dos que trabalham com deposição ou crescimento de materiais, ainda tínhamos de buscar dentro do mesmo, condições que favorecesse a incorporação de Xe por parte das matrizes amorfas de carbono, adotadas em função de suas habilidades *bio/hemocompatíveis*.

Como mostrado no capítulo 5, as condições (*dentro de um regime LB*) que favorecem a incorporação de Xe, por parte de matrizes baseadas em carbono, são altos bias, baixas pressões de deposição e baixas temperatura do substrato. Todavia, a amostra em que mais conseguimos incorporar Xe, das três condições ótimas apresentadas, só não foi adotada, em sua confecção, o substrato em baixas temperaturas. Sabendo disso, e associado ao resultado mostrado por medidas de RBS, apontando para as baixas temperaturas do substrato como um fator favorável para a incorporação do Xe, que deixamos aqui, como desafio ou perspectiva de um futuro trabalho, nessa linha de incorporação de Xe por matrizes de a-C, via deposição por sputtering, a seguinte sugestão:

Adotar, em um mesmo processo de deposição, todas as condições que favorecem a incorporação de Xe, ou seja, em uma deposição por sputtering adotar alto bias, baixas pressões de deposição (*para atmosferas compostas apenas por gás de Xe*), e baixas temperaturas para o substrato. Uma vez aplicadas estas condições, investigar e buscar os limites máximos de incorporação de Xe nas matrizes de a-C.

Determinadas as condições ótimas para a confecção de uma matriz de a-C:Xe, partir para a deposição destas mesmas, porém, fazendo uso do gás de ^{124}Xe puro, isto é, depositando amostras de a-C: ^{124}Xe , e nestas determinar:

- a) A quantidade de ^{124}Xe incorporada por meio de RBS,
- b) Sua termoestabilidade por meio de medidas de efusão térmica,
- c) O modo pelo qual os átomos de ^{124}Xe estão sendo incorporados pela matriz amorfa de carbono (*isto é, distribuídos espacialmente de maneira individual ou em forma de aglomerados, "Clusters"*), por meio de medidas de XANES, EXAFS e SAXS, por exemplo, e
- d) Ativá-las, via bombardeamento de nêutrons térmicos, para determinação de sua atividade e real aplicabilidade em um tratamento braquiterápico.

Apêndice I - Espectroscopia no Visível e Ultravioleta

A(I).1 – Introdução

Propriedades ópticas de um sólido fornecem uma importante ferramenta na investigação de propriedades físicas como a estrutura das bandas energéticas, níveis de impurezas, éxcitons, estados localizados, vibrações da rede (*fônons*) além de certas excitações magnéticas. Para tais experimentos, estamos sempre medindo algum observável (*quantidade física mensurável*) tal como refletividade, transmissividade, absorção, elipsometria ou espalhamento de radiação para, a partir destes dados, recuperamos ou deduzimos propriedades que não medimos diretamente como a função dielétrica $\epsilon(\omega)$, condutividade óptica $\sigma(\omega)$ ou alguma frequência fundamental de excitação. A recuperação de tais funções, dependentes da frequência, faz-se importante pelo fato destas estarem diretamente relacionadas às estruturas de bandas energéticas do material, possibilitando, dessa forma, obtermos o valor para o gap, ou energia da banda proibida, para os sólidos, sejam eles cristalinos ou amorfos.

A questão central agora é: Como relacionar estes observáveis medidos com as estruturas de bandas energéticas (*gap*) que estamos interessados em investigar para os sólidos?

Passamos a esta relação a partir de agora.

A(I).2 – Teoria

De onde surgem $\epsilon(\omega)$ e $\sigma(\omega)$? – Lembrando apenas que ω é a frequência angular tal que $\omega = 2\pi f$.

As funções, dielétrica e condutividade, em suas formas completas (*ou seja, complexas*), são introduzidas à partir das equações de Maxwell; fazendo a hipótese de que a densidade de cargas é zero e operando no CGS temos:

$$\nabla \times \vec{H} - \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} = \frac{4\pi}{c} \vec{J} \quad (1)$$

$$\nabla \times \vec{E} + \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} = 0 \quad (2)$$

$$\nabla \cdot \vec{D} = 0 \quad (3)$$

$$\nabla \cdot \vec{B} = 0 \quad (4)$$

As relações constitutivas são:

$$\vec{D} = \varepsilon \vec{E} \quad (5)$$

$$\vec{B} = \mu \vec{H} \quad (6)$$

$$\vec{J} = \sigma \vec{E} \quad (7)$$

Onde ε , μ e σ são respectivamente as funções dielétrica, permissividade magnética e condutividade elétrica.

A equação 5 define a quantidade ε a partir da qual desenvolveremos o conceito de função dielétrica.

Levando as relações constitutivas nas equações de Maxwell, obteremos as equações de onda para os campos \vec{E} e \vec{H} como se segue:

$$\nabla^2 \vec{E} = \frac{\mu\varepsilon}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} + \frac{4\pi\mu\sigma}{c^2} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \quad (8)$$

$$\nabla^2 \vec{H} = \frac{\mu\varepsilon}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{H}}{\partial t^2} + \frac{4\pi\mu\sigma}{c^2} \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} \quad (9)$$

Propondo uma solução periódica para o campo tal qual:

$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{i(\vec{K} \cdot \vec{r} - \omega t)} \quad (10)$$

A partir da equação 8 chegamos à seguinte relação, para a constante complexa de propagação \vec{K} :

$$-K^2 = -\frac{\varepsilon\mu\omega^2}{c^2} - \frac{4\pi\sigma\mu\omega}{c^2}i \quad (11)$$

A parte real da relação acima pode ser identificada como o vetor de onda da radiação enquanto a parte imaginária relaciona-se à atenuação da onda dentro do sólido.

Para o caso onde não ocorra atenuação da onda, a parte imaginária será zero, logo:

$$K_{Sem_Atenuação} = \frac{\omega}{c}\sqrt{\varepsilon\mu} \quad (12)$$

Contudo, para um meio onde a radiação sofra atenuações:

$$K_{Com_Atenuação} = \frac{\omega}{c}\sqrt{\varepsilon_{complexo}\mu} \quad (13)$$

Onde:

$$\varepsilon_{complexo} = \varepsilon + \frac{4\pi\sigma i}{\omega} = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 \quad (14)$$

Em posse da equação 14 acima, podemos definir a função condutividade complexa como:

$$\varepsilon_{complexo} = \frac{4\pi i}{\omega} \left[\sigma + \frac{\varepsilon\omega}{4\pi i} \right] = \frac{4\pi i}{\omega} \sigma_{complexo} \quad (15)$$

Ou seja:

$$\sigma_{complexo} = \sigma + \frac{\varepsilon\omega}{4\pi i} \quad (16)$$

Agora que temos definidas as funções, dielétrica e condutividade complexas, os próximos passos serão relacioná-las aos observáveis medidos em laboratório (*como a refletividade ou transmissividade (transmitância), por exemplo*) e às propriedades desejadas dos sólidos, como a banda proibida.

A(I).3 – Obtendo a Refletividade

Ao relacionarmos as funções com a refletividade medida de um sólido é conveniente introduzirmos o índice de refração complexo, como apresentamos abaixo:

$$N_{\text{complexo}} = \sqrt{\mu \varepsilon_{\text{complexo}}} = n + ik \quad (17)$$

As quantidades n e k são chamadas de constantes ópticas de um sólido, onde n é o índice de refração e k é definido como o coeficiente de extinção que assume valor zero para materiais onde não ocorram perdas.

Assumindo a hipótese de materiais não magnéticos, à partir desse ponto, podemos tomar $\mu = 1$ e obtermos as importantes relações que se seguem:

$$\varepsilon_{\text{complexo}} = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 = (n + ik)^2 \quad (18)$$

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2 \quad (19)$$

$$\varepsilon_2 = 2nk \quad (20)$$

Onde todas as quantidades (ε_1 , ε_2 , n e k) são dependentes da frequência ω .

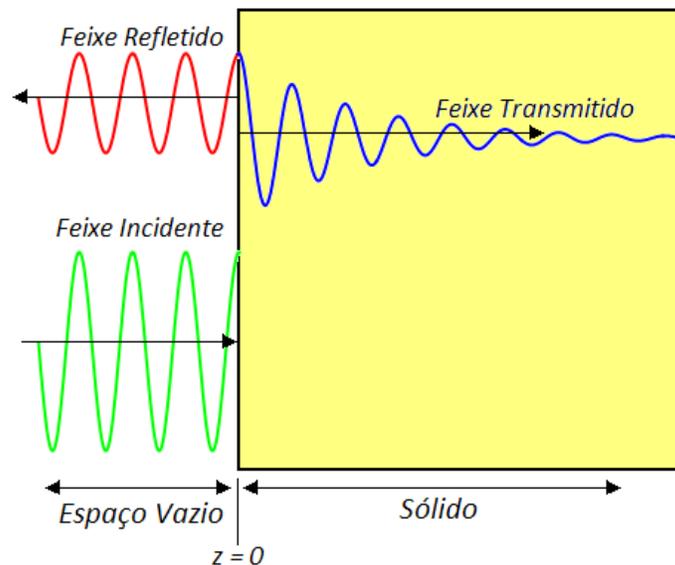


Figura A1.1 – Representação esquemática para uma onda que incide normal à superfície de um sólido para posteriormente ser decomposta em um feixe transmitido e refletido.

Como na maioria dos experimentos de refletividade ou transmissividade, supomos aqui uma incidência normal da radiação no sólido, como mostra a figura A1.1 e, além disso, também assumimos a hipótese de que o sólido é espesso o suficiente para que reflexões a partir de sua extremidade não irradiada possam ser desprezadas.

Procedendo dessa forma a onda que se propaga no interior do sólido é dada por (problema em 1-D):

$$E_{sólido} = E_0 e^{i(Kz - \omega t)} \quad (21)$$

Onde a constante complexa de propagação é dada por $K = \frac{\omega}{c} N_{complexo}$.

De outra forma, para a região fora do sólido, temos que a onda total é a soma das contribuições da onda incidente e espalhada, como escrito a seguir:

$$E_{fora_sólido} = E_1 e^{i\left(\frac{\omega z}{c} - \omega t\right)} + E_2 e^{i\left(\frac{-\omega z}{c} - \omega t\right)} \quad (22)$$

Das equações acima (21 e 22), a imposição da continuidade da onda através da superfície do sólido (região de transição – ver figura A1.1) requer que:

$$E_0 = E_1 + E_2 \quad (23)$$

A segunda relação que obteremos entre os campos elétricos vem da imposição de continuidade tangencial para o campo magnético (\vec{H}) através da superfície. A partir da equação de Maxwell (equação 2) e lembrando que nossos campos se propagam em apenas uma direção (definimos a direção x), temos:

$$\left. \frac{\partial E_{sólido}}{\partial z} \right|_{z=0} = \left. \frac{\partial E_{fora_sólido}}{\partial z} \right|_{z=0} \Rightarrow E_0 K = E_1 \frac{\omega}{c} - E_2 \frac{\omega}{c} = E_0 \frac{\omega}{c} N_{complexo} \quad (24)$$

Ou

$$E_1 - E_2 = E_0 N_{complexo} \quad (25)$$

A refletividade para incidência normal de radiação é definida como a razão entre a intensidade de radiação refletida pela incidida e sendo:

$$I = |E|^2 \quad (26)$$

Obtemos que a Refletividade será dada por:

$$R = \left| \frac{E_2}{E_1} \right|^2 \quad (27)$$

Isolando E_2 e E_1 em termos de E_0 e $N_{complexo}$ a partir das relações 24 e 25 acima, reescrevemos a refletividade como:

$$R = \left| \frac{1 - N_{complexo}}{1 + N_{complexo}} \right|^2 = \frac{(1-n)^2 + k^2}{(1+n)^2 + k^2} \quad (28)$$

Onde R é um número menor que a unidade.

Com isso, conseguimos relacionar nossas constantes ópticas a uma grandeza medida, ou seja, a um observável. De 28 é fácil ver que, uma vez que possuímos os valores para as constantes ópticas podemos calcular R , no entanto, é possível obtermos as constantes ópticas tendo apenas valores de R ?

Refazendo a pergunta: Como podemos obter o valor de duas grandezas “independentes” a partir de apenas uma equação que relacione estas grandezas com R medido?

Esse problema é resolvido por duas maneiras:

- i) Tomando medidas da refletividade para duas condições diferentes somos então capazes de resolver o sistema acima, uma vez que, teremos duas grandezas a serem determinadas (n e k) à partir de duas equações, respectivamente para R_1 e R_2 .
- ii) Ao nos limitarmos a apenas uma medida de refletividade, sendo esta com um ângulo incidente de radiação normal à superfície do sólido para várias frequências, podemos determinar tanto n como k . Isso é possível, pois, as partes real e imaginária de uma função física complexa não são independentes, e em função dessa causalidade, $n(\omega)$ e $k(\omega)$ relacionam-se através das relações de *Kramers – Kronig* [1,2].

Sendo assim, pela aplicação das relações de *Kramers – Kronig* a um conjunto de medidas de R , para várias frequências, somos capazes de obter as funções dielétricas ϵ_1 e

ε_2 dependentes da frequência, ou então as constantes ópticas n e k também dependentes da frequência.

A(I).4 – E Como, Agora, Obtemos a Energia da Banda Proibida Para o Sólido?

Partindo da equação 10, e lembrando que a intensidade de um campo elétrico é dada por:

$$I = E \cdot E^* = |E|^2 \quad (29)$$

Onde E^* representa o complexo conjugado de E .

Temos que a intensidade de uma onda se propagando através de um sólido, em função da frequência da radiação é:

$$I(f) = I_0(f)e^{2i(Kz-\omega t)} \quad (30)$$

Expressando K por

$$K = \frac{\omega}{c} N_{complexo} = \frac{\omega}{c} (n - ik) \quad (31)$$

E o levando à equação 30, após algumas manipulações algébricas, chegamos à seguinte expressão:

$$I(f) = \left\{ I_0(\omega) \cdot e^{\frac{2\omega}{c}(nz-ct)i} \right\} \cdot \underbrace{e^{-\frac{2\omega k}{c}z}}_{\text{"Damping"}} \quad (32)$$

Note que a intensidade da onda no material decairá exponencialmente de acordo com o termo de amortecimento (*"Damping"*) discriminado acima, ou seja, esse é o termo responsável pela absorção da radiação pelo sólido. Logo, podemos definir o coeficiente de absorção do material em função da frequência (ou comprimento de onda) como segue:

$$\alpha = \frac{2\omega k}{c} \quad (33)$$

Lembrando apenas que $k = k(\omega)$.

Ainda pelas igualdades $\omega = 2\pi f$ e $c = \lambda f$, onde f e c são a frequência radial e velocidade da luz, respectivamente, podemos também escrever α como:

$$\alpha = \frac{4\pi f k}{c} = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (34)$$

Eis nosso coeficiente de absorção para um material em função do seu coeficiente de extinção κ e do comprimento de onda λ da radiação que incide sobre o mesmo.

A(I).5 – Sumário

Com isso, vimos que à partir de medidas para a refletividade em função da frequência da radiação incidente, normal à superfície de um sólido, somos capazes de obter as constantes ópticas do material (n e k – índice de refração e coeficiente de extinção respectivamente) e, conseqüentemente, o seu coeficiente de absorção em função da frequência da radiação aplicada ou incidida.

Em posse dos valores de $\alpha(\omega)$ para um material, é muito comum o apresentarmos em função da energia da radiação incidente. Isso é facilmente feito lembrando que:

$$E_{energia} = \hbar\omega = hf \quad (35)$$

Finalmente a energia da banda proibida é obtida por alguns meios, dentre eles, citamos os seguintes:

- a) E_{04} – Energia na qual o coeficiente de absorção vale 10^4 cm^{-1} [3 – 6].
- b) E_{03} – Energia na qual o coeficiente de absorção vale 10^3 cm^{-1} [5].
- c) E_{Tauc} – Nesse caso, obtemos o valor para a energia da banda proibida a partir do modelo que propõe $E\sqrt{\epsilon_2}$ como uma função de E , construída sobre as seguintes hipóteses:
 - i) Comportamento parabólico para as bordas das bandas de valência e condução.
 - ii) A matriz momento dipolar que acopla o elétron na transição entre as bandas de valência e condução

$$\sum |P_{v,c}|^2 \delta(E_c - E_v - E) \quad (36)$$

Não depende da energia do fóton incidente. Os índices v e s referem-se respectivamente às bandas de valência e condução.

Com isso, a energia da banda proibida (E_g) surge a partir da extrapolação do modelo a seguir (equação 37) para quando a absorção é nula.

$$E\sqrt{\varepsilon_2} = \Phi(E - E_g) \quad (37)$$

Onde Φ é uma constante que depende da matriz momento dipolar (equação 36) para cada material.

Pela manipulação das equações 20 e 33 obtemos:

$$\varepsilon_2 = \frac{nc\alpha}{\omega} \quad (38)$$

Que ao ser levado para a equação 37, após algumas manipulações, resulta na seguinte relação:

$$\sqrt{nE\alpha} = \Phi(E - E_g) \quad (39)$$

Onde Φ continua tendo a mesma dependência como colocado acima. O modelo acima descrito é conhecido como modelo de *Tauc* em homenagem a J. Tauc por sua proposição em 1966 [7].

A(I).6 – Exemplos

Na figura AI.2(a) a seguir, apresentamos o comportamento do coeficiente de absorção, em função da energia do fóton incidente, obtido a partir de medidas de reflexão para uma amostra de carbono amorfo.

Por ela, obtemos os valores de E_{04} e E_{03} a partir dos pontos em que o coeficiente de absorção vale, respectivamente, 10^4 e 10^3 cm^{-1} .

Uma vez obtida a curva de $\alpha(E)$, por meio da aplicação da linearização proposta pelo modelo de Tauc (equação 39) ajustada para a região linear da curva, obtêm-se o valor para E_{Tauc} (banda proibida) através da extrapolação da reta ajustada para quando $\alpha(E) = 0$, como mostrado na figura A1.2(b) abaixo.

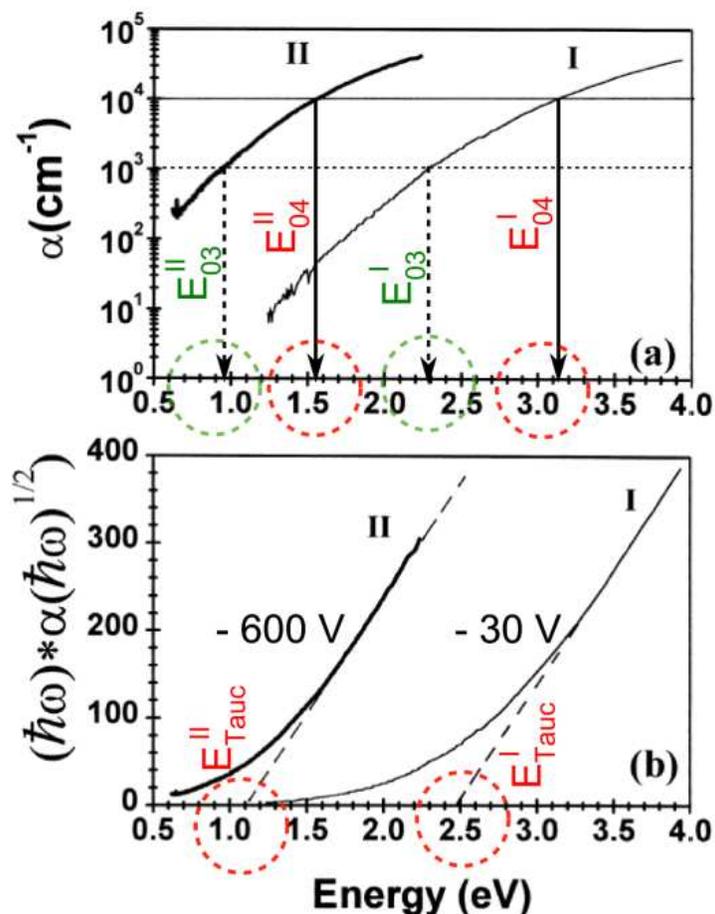


Figura A1.2 – (a) Coeficiente de absorção (B) e parametrização de acordo com o modelo de Tauc em função da energia da onda incidente na amostra (para duas amostras de a-C depositadas em -30 V e -600V de bias). Por (A) somos capazes de obter os valores de E_{04} e E_{03} relacionados ao gap da amostra, enquanto, em (B) o mesmo é obtido por meio da extrapolação para $\alpha(E) = 0$ da reta que melhor ajusta a parte linear da curva. Dados retirados da referência 6.

Para finalizar, citamos aqui que, além dos modelos para obtenção da energia da banda proibida de um material, abordados neste apêndice, existem vários outros que também são encontrados na literatura, e dentre eles citamos alguns como: Modelos de Tauc – Lorentz [8], Farouhi – Bloomer [9], Farouhi – Bloomer modificado [10], e etc.

A(I).7 – Referências

- [1] G. Arfken , *Mathematical Methods for Physicists* (Academic Press, Orlando 1985).
- [2] John David Jackson (1999), *Classical Electrodynamics*. Wiley. pp. 332-333.
- [3] J. Robertson and E.P. O’Reilly, *Phys. Rev. B* 35 (1987) 2946.
- [4] A. Zeinert, H.J. von Bardeleben and R. Bouzerar, *Diam. Rel. Mat.* 9 (2000) 728.
- [5] R.C. Barklie, *Diam. Rel. Mat.* 10 (2001) 174.
- [6] Marie-Luce Theye and Valérie Paret, *Carbon* 40 (2002) 1153.
- [7] J. Tauc, R. Grigorovici and A. Vancu, *Phys. Status Solidi* 15 (1966) 627.
- [8] G.E. Jellison and F.A. Modine, *Appl. Phys. Lett.* 39 (1996) 627.
- [9] A.R. Farouhi and I. Bloomer, *Phys. Rev. B* 34 (1986) 7018.
- [10] N. Laidani, R. Bartali, G. Gottardi, M. Anderle and P Cheyssac, *J. Phys.: Condens. Matter* 20 (2008) 015216.

Apêndice II – Espectroscopia no Infravermelho (IR)

A(II).1 – Introdução

IR é umas das técnicas de investigação estrutural de materiais mais utilizada por físicos, químicos e pesquisadores de materiais, de uma forma geral. De maneira bastante simplificada, tal técnica consiste na medida de absorção de energias, cujas frequências situam-se dentro da faixa do infravermelho, por parte de alguma amostra posicionada entre a fonte de IR e um detector. O principal objetivo deste tipo de espectroscopia é a determinação dos grupos químicos funcionais, que absorvem em frequências características, presentes na amostra que pode ser tanto gasosa, líquida ou sólida.

A(II).2 – O Espectro de IR

A radiação de IR esta limitada entre o vermelho, para altas frequências, e a região de microondas para baixas frequências, em termos de comprimento de onda (λ) compreende a região do espectro eletromagnético que vai de 0.78 – 1000 μm .

Comumente, os espectros de absorção são apresentados em função não do comprimento de onda, mas sim do número de onda (ν), que nada mais é que o inverso de λ . Dessa forma ν é diretamente proporcional à frequência de radiação e, conseqüentemente, à energia de absorção como mostra a equação abaixo.

$$E = hc\nu \quad (1)$$

Dividimos o espectro de IR em três regiões distintas: O IR próximo, central e distante (*near, mid e far em inglês*). A grande maioria das análises realizadas são feitas dentro da região central do infravermelho, ou seja, na região entre 400 – 4000 cm^{-1} .

A(II).3 – A Absorção no IR

Para temperaturas acima do zero absoluto, todos os átomos constituintes de uma molécula estão em contínua vibração, em relação uns aos outros. Quando uma frequência de vibração molecular específica equivale-se à frequência de IR direcionada sobre a amostra, a molécula absorve parte desta radiação.

Existem dois tipos de vibração para qual uma molécula está sujeita, são elas: variando o comprimento ou o ângulo de suas ligações em oscilações conhecidas respectivamente como “Stretching” e “Bending”.

Uma molécula consiste de maneira geral de n átomos que possuem $3n$ graus de liberdade para se movimentar. Considerando uma molécula não linear (como a água, por exemplo), desse total de $3n$ graus, três são translacionais nas direções dos eixos cartesianos (x, y, z), três rotacionais em torno também dos eixos cartesianos escolhidos, restando assim $3n-6$ graus de liberdade puramente vibracionais. No caso de uma molécula linear (como o CO_2 , por exemplo) temos os mesmos três graus translacionais, contudo, em função da simetria da molécula, apenas dois graus rotacionais distintos, resultando dessa forma em $3n-5$ graus vibracionais. Resumidamente:

Molécula	Graus de liberdade Vibracionais
Linear	$3n-5$
Não Linear	$3n-6$

Dessa forma, se tomamos como exemplo com a molécula do propano (C_3H_8) com seus 27 graus de liberdade vibracionais, devemos esperar, então, um espectro de IR com 27 bandas de absorção?

A resposta a esta questão é que nem sempre todos os modos fundamentais de vibração são ativos para IR, o que ocasiona em um número menor de bandas observadas em relação

àquelas previstas matematicamente pelas expressões acima. Um modo de vibração é dito ativo para IR quando provoca alteração no momento de dipolo da molécula.

Novamente tomando a molécula de água como exemplo, lembrando que a mesma é uma molécula não linear, obtemos três modos fundamentais de vibração sendo, dois *stretching* e um *bending*, artisticamente representados na figura All.1 abaixo.

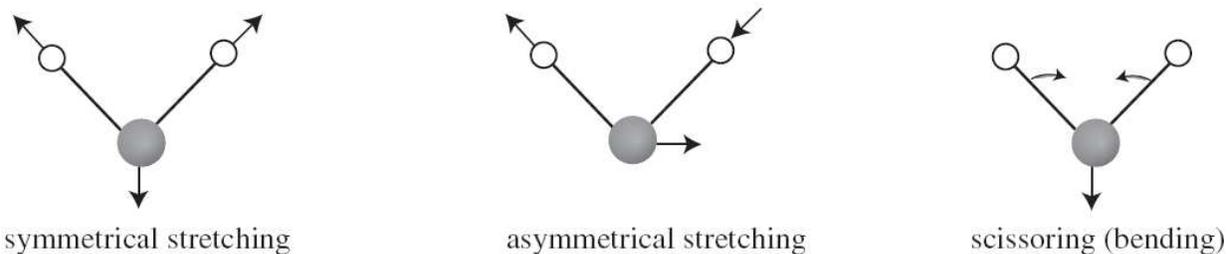


Figura All.1 – Modos normais de vibração, “Stretching” e “Bending”, para uma molécula de água.

Já o dióxido de carbono, com o mesmo número de átomos da molécula de água, no entanto, tendo uma configuração linear, apresenta quatro modos fundamentais de vibração, dois *stretching* e dois *bending*, como colocado na figura All.2 a seguir.

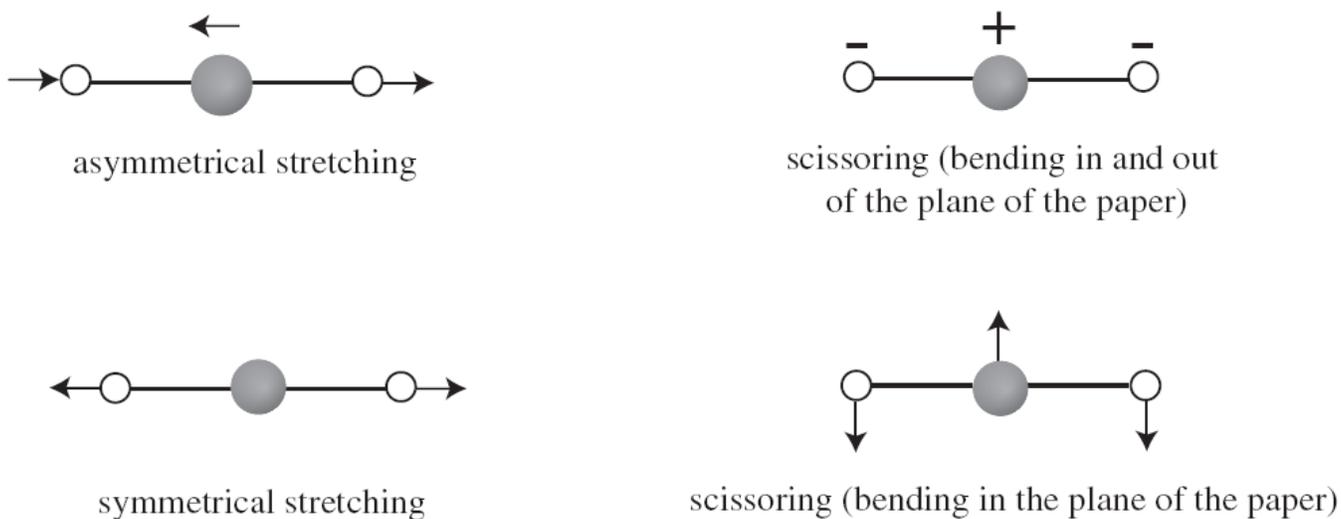


Figura All.2 – Modos normais de vibração, “Stretching” e “Bending”, para uma molécula de dióxido de carbono.

Os dois modos *bending* de oscilação (*scissoring modes*) são equivalentes, a menos da direção em que realizam seus movimentos, dessa forma dizemos que estes modos de vibração

são degenerados, ou seja, possuem a mesma frequência (*ou energia*) característica em 666 cm^{-1} . Dentre os quatro modos, aquele que apresenta a mais intensa banda de absorção é o modo de *stretching* antissimétrico, que ocorre em 2350 cm^{-1} , enquanto o modo simétrico é inativo para IR, uma vez que, suas vibrações não resultam em alteração no momento de dipolo da molécula (*razões por trás disso envolvem os mecanismos pelo qual os fótons transferem energia para a molécula, assunto que não trataremos aqui por fugir ao escopo de uma introdução à técnica de IR*).

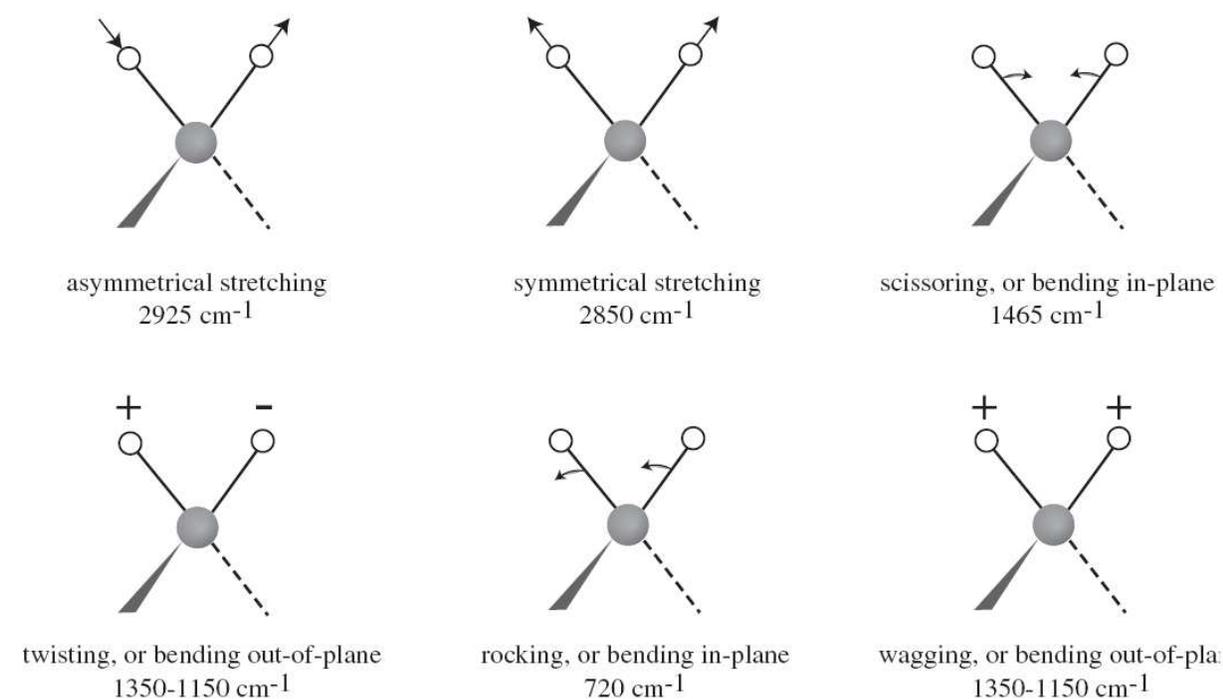


Figura AII.3 – Modos normais de vibração, “Stretching” e “Bending”, para o grupo do radical orgânico – CH_2 .

O resultado final que obtemos assim, para o dióxido de carbono, é que apesar de possuir quatro modos fundamentais de vibração, apenas duas bandas de absorção em IR são observadas em função de degenerescências e não alterações no momento de dipolo por parte das oscilações. Este é um exemplo de que nem todas as vibrações previstas matematicamente resultam em absorções.

Além de degenerescências e vibrações não ativas em IR, outras razões que fazem o número de bandas poder ser menor que o número de modos fundamentais de vibração, são

eles: Incapacidade técnica do equipamento em resolver duas bandas cujas freqüências específicas sejam muito próximas, absorções muito fracas para serem observadas, ou ainda, freqüências específicas de absorção que não se situam dentro do espectro de IR em que operamos, ou seja, fora da região de $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$.

Na figura AII.3 anterior, apresentamos os modos de vibração de um importante grupo orgânico, $-\text{CH}_2$. Note que neste caso, a regra de $3n-6$ não se aplica, pelo fato de não se tratar de uma molécula e sim de somente uma parte de molécula (*radical*). Note também que as vibrações do tipo *bending* ocorrem em energias menores, em relação às do tipo *stretching*.

Ambos os tipos de modos de vibração podem ser previstos matematicamente, com o auxílio de computadores e certas técnicas de avaliação, ou então de maneira simplificada obtendo resultados aproximados, porém, muito úteis. Adiante, apresentamos de maneira a exemplificar, de forma concisa, a física por trás dos modos de vibração tipo *stretching*. Simplificada, porém muito útil na compreensão e análise de um espectro de IR.

A(II).4 – O “Stretching”

Este tipo de vibração pode ser aproximada pela lei de *Hooke* para um sistema composto por duas massas (*dois átomos*) unidas por uma mola (*nesse caso representando a ligação química entre os dois átomos*) em um sistema historicamente conhecido como *massa – mola*.

De acordo com a lei de *Hooke*, a freqüência com a qual um sistema massa-mola oscila em torno de uma posição de equilíbrio é dada por:

$$f = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (2)$$

Onde k é a constante da mola e m a massa oscilante.

No modelo clássico de oscilador harmônico, temos:

$$E = \frac{1}{2} k \Delta x^2 = hf \quad (3)$$

Onde Δx é o deslocamento da mola a partir de sua posição de equilíbrio e h é a constante de *Plank*.

O que a equação acima nos diz é que a energia de um oscilador harmônico depende de o quanto conseguimos comprimir ou estender a mola, que pode ser assumir qualquer valor. Se esse simples modelo se aplicasse às moléculas, esperaríamos que as mesmas absorvessem energia para qualquer valor de f e, conseqüentemente, de λ , o que anos de experiências tem mostrado que não ocorre.

Chamamos o modelo acima de clássico, porém, isso não é de fato totalmente correto, uma vez que a correlação entre a energia e freqüência é feita pela constante h de *Plank*, o que dá ao modelo um caráter também quântico.

O fato é que, para moléculas, além de quântico, o sistema é discreto, ou seja, os estados do sistema não oscilam para quaisquer valores de freqüência. Dessa forma, e de acordo com as leis da mecânica quântica, reescrevemos a equação acima da seguinte forma:

$$E = \left(n + \frac{1}{2}\right) hf \quad (4)$$

Onde n é o numero quântico do sistema e assume apenas valores inteiros e positivos. Sendo assim:

$$n = (0,1,2,3, \dots) \Rightarrow E = (1,3,5,7, \dots) \frac{hf}{2} \quad (5)$$

Note que de acordo com esta regra de seleção, transições entre estados adjacentes de energia, ocorrerão com absorção ou emissão de uma quantidade hf de energia, contudo, essa regra não é inflexível e eventualmente observamos transições entre estados não adjacentes com emissão ou absorção de valores inteiros, e maiores do que um, de energias, ou seja, valores como $2hf$, $3hf$, etc. Para tais transições, as bandas de absorção observadas em um espectro de IR são comumente chamadas de “*Overtone*”, e possuem intensidades inferiores às apresentadas pelos modos fundamentais de vibração.

Mas uma molécula não é simplesmente duas massas ligadas por uma mola, e uma ligação química não pode ser comprimida além de um determinado ponto. Na verdade, uma molécula é mais realisticamente representada por um oscilador não harmônico. Como pode ser visto pela figura All.4 a seguir, conforme se aumentam as distâncias interatômicas, a energia do sistema atinge um valor máximo, e o espaçamento entre os níveis de energia permitidos, tornam-se cada vez menores. Isso faz com que as transições permitidas entre estados, assim como os *overtones*, aconteçam em freqüências menores no espectro.

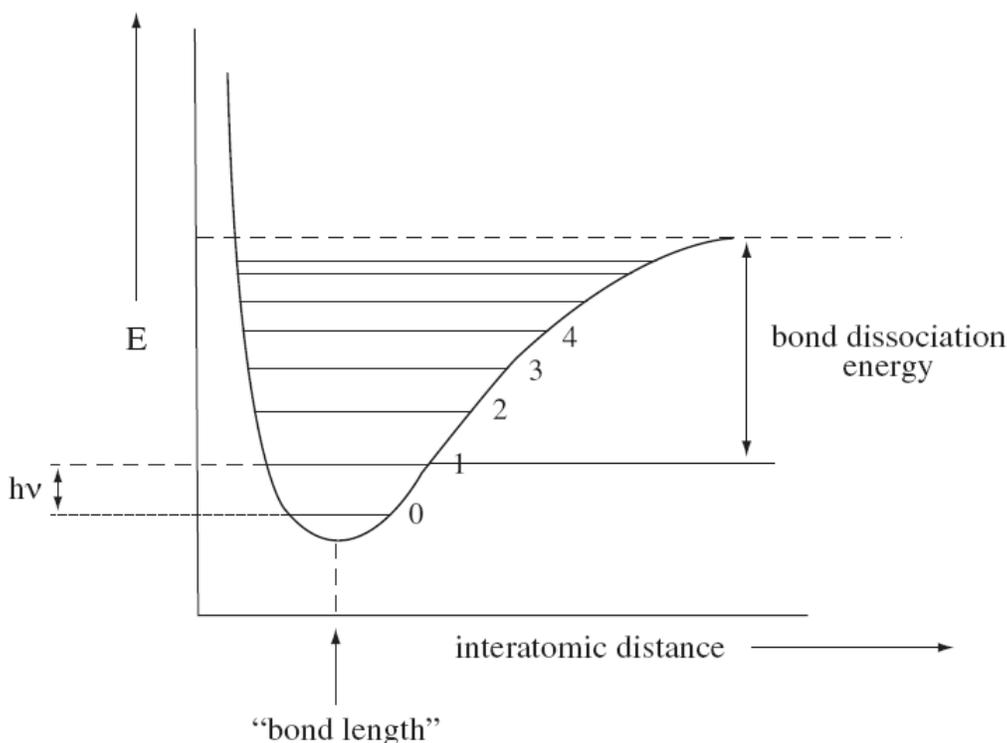


Figura All.4 – Curva de energia para um oscilador não harmônico. Na figura, os números representam os estados de energia vibracionais permitidos para as ligações químicas.

Para o caso de uma molécula diatômica, de acordo com a lei de *Hooke* podemos derivar a seguinte expressão:

$$\nu = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\bar{f} \frac{(M_1 + M_2)}{M_1 \cdot M_2}} \quad (6)$$

Onde ν é freqüência vibracional dada em cm^{-1} , $M_{1,2}$ são as massas dos átomos 1 e 2, c é a velocidade da luz em $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$ e \bar{f} é a constante de força de uma ligação em $\text{dyne} \cdot \text{cm}^{-1}$.

Apêndice II – Espectroscopia no Infravermelho

A relação acima mostra como se relacionam a força de uma ligação e as massas envolvidas com a frequência vibracional (*número de onda*) em que a molécula irá absorver em um espectro de IR.

Sendo assim, notamos que quanto mais forte for uma ligação química (*Polarizabilidades menores*), mais alto será o valor de ν em que observaremos a banda de absorção. Relação inversa será observada para as massas envolvidas, ou seja, ao aumentarmos os valores para as mesmas, podemos esperar uma redução no valor de ν para o qual esperamos encontrar uma banda de absorção de IR. Valores de \bar{f} são apresentados na tabela AII.1 abaixo:

Tabela AII.1 – Valores para a constante de força de acordo com o tipo de ligação química realizada.

Tipo de Ligação	Valor de \bar{f} em 10^5 (dyne.cm ⁻¹)
Simples	5
Dupla	10
Tripla	15

A fim de exemplificarmos o bom poder de previsão do modelo acima, apresentamos alguns valores preditos pelo mesmo, para alguns grupos de ligações.

Tabela AII.2 – Valores estimados para a frequência de vibração de certos grupos, a partir do modelo proposto pela equação 6 e valores de \bar{f} como constam na tabela AII.1.

Grupos	ν (cm ⁻¹)
C-C, C-O, C-N	800 – 1300
C=C, C=O, C=N, N=O	1500 – 1900
C≡C, C≡N	2000 – 2300
C-H, N-H, O-H	2700 – 3800

A(II).5 – Por que Este Modelo é Simplificado?

Embora muito bom do ponto de vista da compreensão física do fenômeno de vibração, oscilações para uma molécula de dois átomos, em uma molécula ainda maior, não podem ser tratadas de maneira isolada, deixando de lado o restante da molécula. Nesse tipo de sistemas, duas ligações químicas oscilantes podem estar dividindo o mesmo átomo, em uma situação conhecida como *acoplamento*. Enquanto uma ligação se contrai a outra pode também se contrair, em um *stretching* simétrico, ou se expandir em um *stretching* assimétrico. E como já vimos há alguns parágrafos atrás, o acoplamento cria bandas distintas de absorção e não uma degenerescência de estados, como poderia ser imaginado, a partir de dois átomos idênticos em uma ligação vibrando com a mesma constante de força.

Um exemplo deste tipo de acoplamento é o grupo terminal $-\text{CH}_2$, que apresenta para os modos fundamentais de vibração *stretching* simétrico e assimétrico os respectivos valores de 2850 cm^{-1} e 2925 cm^{-1} .

A(II).6 – Analisando um Espectro de Absorção

A maioria dos espectrômetros utilizados para IR, sejam os modelos dispersivos ou interferométricos, apresentam ao final, um espectro do percentual de radiação transmitida (*transmitância*) em função do número de onda (*freqüência de vibração*). Já a partir deste tipo de espectro, identificando as freqüências onde ocorrem as absorções podemos determinar, de maneira qualitativa, quais grupos funcionais estão presentes em nossa amostra.

Ao trabalharmos com filmes finos de materiais, em 100% dos casos, os depositamos sobre algum substrato que, muitas vezes, pode apresentar alguma absorção na região de IR em que operamos e que, obviamente, é uma banda de absorção que não nos interessa. Para nos livrarmos dessa(s) banda(s) espúria(s), simplesmente tomamos o sinal de IR do substrato isoladamente, e por fim removemos sua contribuição ao espectro da amostra mais substrato, por meio de uma simples subtração de sinais, resultando assim, em um espectro “limpo” para a amostra que desejamos prosseguir com nossas análises. Cabe lembrar aqui que a maioria dos

modernos espectrômetros de IR já fornece um espectro limpo. A subtração de sinais é conduzida pelo próprio equipamento (*uma vez que o mesmo já esteja calibrado*).

A intensidade de uma banda de absorção depende basicamente de dois fatores:

- i) A variação do momento de dipolo de uma molécula ou grupo funcional.
- ii) A quantidade de grupos funcionais presentes na amostras sob análise.

Com isso em mente, é lógico esperarmos que amostras mais espessas apresentem um sinal mais intenso, pelo simples fato de conterem mais material absorvendo. Contudo, a fim de futuras comparações com outros resultados de IR, realizados por outros grupos de pesquisa, é interessante se trabalhar com alguma grandeza que não dependa da espessura, mas sim, somente do tipo de amostra, ou mais especificamente, dos grupos funcionais contidos na mesma. A essa grandeza, damos o nome de coeficiente de absorção, e sua definição segue abaixo.

Partindo da teoria de interação da radiação com a matéria temos que a transmissão é dada por:

$$T(\nu) = T_0(\nu)e^{\alpha \cdot d} \quad (7)$$

Onde T_0 é o sinal total transmitido, ou seja, para quando não ocorre absorção. α é o coeficiente de absorção do material e d é a espessura do material (*amostra*) em análise.

Aplicando logaritmo a ambos os lados da equação acima e após alguns manejos chegamos a:

$$\alpha = \left(\frac{1}{d}\right) \text{Ln} \left[\frac{T_0(\nu)}{T(\nu)} \right] \quad (8)$$

A equação acima é conhecida com lei de “*Lambert – Beer*” [1]. Note que α já é uma grandeza normalizada pela espessura, possibilitando assim comparações entre amostras dos mais diversos valores de d .

A(II).7 – E Como Obtemos $T_0(\nu)$?

Como já colocado, na maioria das ocasiões, os espectrômetros nos fornecem um gráfico do percentual da radiação transmitida (*transmitância*) em função do número de onda. Um exemplo de espectro é mostrado na figura AII.5(A – linha preta) a seguir, para uma amostra de carbeto de silício hidrogenado, $\alpha\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}\text{:H}$.

Este sinal, tendo a equação 8 em mente, representa o termo $T(\nu)$. Necessitamos agora do termo $T_0(\nu)$, que representa o sinal sem as bandas de absorção para o espectro. Passamos, a partir desse ponto, a denominar tal termo por linha de base.

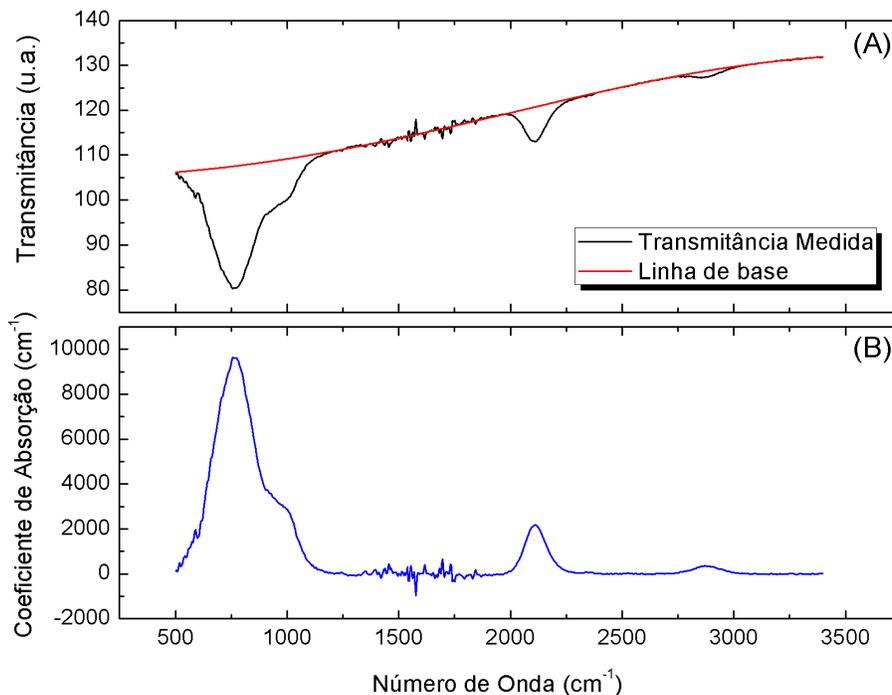


Figura AII.5 – (A) Transmitância medida e linha de base e (B) coeficiente de absorção em função do número de onda para uma amostra amorfa de carbeto de silício hidrogenado – $\alpha\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}\text{:H}$.

É muito comum tal sinal ser chamado de “Background”, assim como também é comum encontrarmos o termo “Background” associado ao sinal do substrato. Com o propósito de evitarmos confusões e distinguirmos cada sinal, destinamos o termo “Background” apenas ao sinal do substrato isolado, que pode apresentar banda de absorção, enquanto ao sem absorção destinamos o nome de linha de base.

O processo de obtenção de $T_0(\nu)$, passa pelo ajuste de uma função, em geral periódica e não linear, pelos pontos do espectro de $T(\nu)$ que não se localizam em nenhuma banda de absorção. Encontramos várias dessas funções em trabalhos publicados em IR [1,2], e a seguir apresentamos duas delas:

$$T_0(\nu) = \frac{\tau}{[(1-\rho)^2 + 4\rho \sin^2(2\pi n d \nu)]} \quad (9)$$

Onde n é o índice de refração do material, τ e ρ são parâmetros de ajustes que dependem de n e d (*espessura da amostra*).

$$T_0(\nu) = \frac{1}{A + B \cos(C\nu)} \quad (10)$$

Onde A , B e C são parâmetros de ajuste.

Após procedermos com essa regressão não linear, de uma das funções apresentadas acima, ou uma combinação entre elas, pelos pontos fora das zonas de absorção da figura AII.5(A – linha preta) acima, obtemos um ajuste da linha de base como mostrado na figura AII.5(A – linha vermelha).

Enfim, em posse de $T(\nu)$, $T_0(\nu)$ e tendo em mãos o valor de d para a amostra, pela equação 8, obtemos o coeficiente de absorção (*ver figura AII.5(B)*) dentro do espectro de IR em que estamos operando.

Assim, a partir do espectro do coeficiente de absorção, podemos realizar tantas análises qualitativas como quantitativa.

Qualitativamente, identificando as frequências vibracionais, e por consequência os grupos funcionais presentes, onde exista a ocorrência de bandas de absorção, e as identificando por meio de buscas em bibliotecas de dados (*“Handbooks”*) de absorção em IR para os mais diversos materiais já catalogados [3 – 7].

Quantitativamente, analisando a composição por grupos funcionais possíveis de presença em cada uma das bandas exibidas pelo espectro, através do processo de desconstrução de sinais. Contudo, tal processo é muitas vezes delicado e controverso, uma vez

que, a se depender da banda que estamos analisando, a quantidade de grupos funcionais que podem estar contribuindo com o sinal de absorção é muito grande. Um exemplo de tal cenário é a região do *stretching* das ligações entre carbono e hidrogênio. A se considerar as hibridizações possíveis do carbono, a quantidade de hidrogênios que podem se ligar a um átomo de carbono e ainda as oscilações simétricas e assimétricas ativas para IR, chegamos a um número de até nove grupos funcionais [1] que podem estar contribuindo (*de maneira gaussiana*) com o sinal medido.

Associe agora, a um sinal de absorção que não resolve as contribuições individualmente, nove centros funcionais contribuindo com um sinal (*usualmente representado por uma curva gaussiana*). Tem-se aqui um cenário altamente degenerado de soluções matemáticas ao sistema, ou seja, por meio de mais de um conjunto de valores para posição do pico, largura de linha e intensidade para cada gaussiana, encontramos um ajuste que modela, com boa precisão, o sinal original de absorção.

Na tentativa de se “*driblar*” tal degenerescência de soluções, o que se adota muitas vezes é a vinculação da intensidade e até mesmo a presença de certos centros, ou grupos funcionais, a algumas propriedades do material, obtidas por outras técnicas de análises, como por exemplo:

- a) A baixa presença de grupos –CH em filmes de carbono amorfo (*a-C*) poliméricos, uma vez que, a presença em quantidades relevantes, conferiria ao filme alto valor para parâmetros com dureza e stress intrínseco do material, o que não é observado [8].
- b) Ou então, para o caso de filmes de silício amorfo hidrogenado, também a presença em quantidades relevantes de grupos como $-SiH_2$, para amostras em que “*voids*”, observados por espalhamentos de raios-x a baixos ângulos (*SAXS, do inglês: Small Angle Xray Scattering*) se fazem presentes em tamanho e quantidade [9,10].

Além desses vínculos, o que também pode ser feito, é a associação de mais de um grupo funcional a uma mesma gaussiana, para quando estes grupos apresentam suas frequências características próximas e/ou muitos próximas, impossibilitando, com isso, por parte do instrumento, a resolução destes sinais.

A(II).8 – Referências

- [1] J. Riestein, R.T. Stief, L. Ley and W. Beyer, *J. Appl. Phys* 84 (1998) 3836.
- [2] M. Lejune, S. Charvet, A. Zeinert and M. Benlahsen, *J. Appl. Phys.* 103 (2008) 013507.
- [3] C.N.R. Rao, *Chemical Application of Infrared Spectroscopy* (Academic Boston, 1963).
- [4] L.J. Bellamy, *Advances in Infrared Group Frequencies* (Methuen, London, 1968).
- [5] G. Socrates, *Infrared Characteristic Group Frequencies* (Wiley, New York, 1980).
- [6] J.W. Robinson, *Practical Handbook of Spectroscopy* (CRC, Boston, 1991).
- [7] H.A. Szymanski, *Infrared Band Handbook* (Plenum, New York, 1963).
- [8] J. Robertson, *Materials Science and Engineering R* 37 (2002) 129.
- [9] R.R. Koropecski, F. Alvarez and R. Arce, *J. Appl. Phys.* 69 (1991) 7805.
- [10] V. Mastelaro, A.M. Flank, M.C.A. Fantini, D.R.S. Bittencourt, M.N.P. Carreño and I. Pereyra, *J. Appl. Phys.* 79 (1996) 1324.

Apêndice III – Espectroscopia por Espalhamento Inelástico de Fótons – RAMAN

AIII.1 – Introdução

Espalhamento RAMAN é uma técnica não destrutiva largamente utilizada na caracterização composicional, temperatura das amostras (*via relação de Boltzmann*) e na verificação do grau de desordem [1,2] através da análise da interação entre fótons incidentes com os modos energéticos dos fônons (*vibrações da rede*) dos materiais.

Neste tipo de espectrometria, o campo elétrico oscilante de um fóton incidente interage com um elétron promovendo uma transição para um estado virtual, ou real, de maior energia. Nesse estado, por meio de interação com fônons do material (*via acoplamento elétron-fônon*), o elétron excitado volta para seu estado de energia original.

No decorrer do processo, energia é trocada entre fótons e elétrons, ou seja, ao deixar o material após a interação, o fóton emerge com uma energia diferente da original. Isso caracteriza um espalhamento inelástico.

A(III).2 – Teoria

Ao atingir um meio não homogêneo, uma onda eletromagnética (*OEM*) induz a formação de um momento de dipolo, pelo tempo de duração dessa interação, e de acordo com a teoria eletromagnética, esse dipolo induzido é dado por:

$$P_{ind} = \alpha E \tag{1}$$

Onde α é uma grandeza física chama de “*polarizabilidade*” do material que, por sua vez, depende da natureza do material e de suas ligações químicas, e E é o módulo do vetor campo elétrico da OEM.

Para uma OEM incidente, E também pode ser expresso como:

$$E(t) = E_0 \cos(2\pi f_0 t) \quad (2)$$

Onde E_0 é a amplitude de oscilação do campo elétrico e f_0 é a frequência (em Hz) com que oscila o campo.

Reescrevendo (1) a partir de (2) obtemos a relação temporal para o momento de dipolo induzido do sistema:

$$P(t)_{ind} = \alpha E_0 \cos(2\pi f_0 t) \quad (3)$$

Contudo, em função do deslocamento da nuvem eletrônica de uma estrutura molecular depender da posição de cada átomo, segue que a polarizabilidade é também uma função da posição atômica instantânea.

Para qualquer ligação molecular, cada átomo, de maneira individual, está sujeito a um modo normal de vibração específico, tal que, seus estados ou níveis de energia são quantizados e regidos da maneira que se segue:

$$E_{vib} = \left(j + \frac{1}{2}\right) h f_{vib} \quad (4)$$

Onde j é o número quântico vibracional, assumindo apenas valores inteiros e positivos, enquanto f_{vib} é a frequência característica para cada modo normal de vibração.

Definindo dQ como o deslocamento atômico à partir de uma posição de equilíbrio, devido a algum modo normal de vibração, ele pode ser expresso da seguinte forma:

$$dQ(t) = Q_0 \cos(2\pi f_{vib} t) \quad (5)$$

Sendo Q_0 o deslocamento máximo, à partir da posição de equilíbrio.

Para moléculas diatômicas típicas (N_2 , por exemplo) esse deslocamento máximo fica próximo a 10% do valor do comprimento da ligação química e, sendo assim, podemos aproximar a polarizabilidade do material, usando *Taylor* até 1ª ordem, por:

$$\alpha = \alpha_0 + \frac{\partial \alpha}{\partial Q} dQ \quad (6)$$

Onde α_0 é a polarizabilidade do material, em um modo molecular, para a posição de equilíbrio.

Baseado no deslocamento vibracional modelado pela equação 5, podemos reeditar a equação 6 como segue:

$$\alpha(t) = \alpha_0 + \frac{\partial \alpha}{\partial Q} Q_0 \cos(2\pi f_{vib} t) \quad (7)$$

Finalmente, substituindo a equação acima (7) na equação 3, temos:

$$P(t)_{ind} = Q_0 E_0 \cos(2\pi f_0 t) + \frac{\partial \alpha}{\partial Q} Q_0 E_0 \cos(2\pi f_0 t) \cos(2\pi f_{vib} t) \quad (8)$$

Por relações trigonométricas, a expressão acima também pode ser escrita da seguinte maneira:

$$P(t)_{ind} = \underbrace{Q_0 E_0 \cos(2\pi f_0 t)}_{\text{Esp. Elástico}} + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \frac{Q_0 E_0}{2} \right) \left\{ \underbrace{\cos [2\pi(f_0 - f_{vib})t]}_{\text{Esp. Inelástico Tipo Stokes}} + \underbrace{\cos [2\pi(f_0 + f_{vib})t]}_{\text{Esp. Inelástico Tipo Anti-Stokes}} \right\} \quad (9)$$

A expressão acima revela que momentos de dipolo induzidos são criados em três frequências distintas, f_0 , $f_0 - f_{vib}$ e $f_0 + f_{vib}$, que resultam em radiação espalhada para cada uma destas mesmas frequências. O primeiro termo da equação 9 resulta em fótons espalhados com a mesma frequência da OEM incidente, ou seja, um espalhamento do tipo elástico como *Mie* ou *Rayleigh*, por exemplo; enquanto o último termo resulta em fótons espalhados tanto para frequências inferiores como superiores (*em um tipo de espalhamento conhecido respectivamente como Stokes e Anti-Stokes*) à frequência da OEM incidente. A este tipo de espalhamento damos o nome de inelástico em função do acoplamento entre fótons e fônons, resultar em fótons espalhados com energias diferentes àquelas incididas sobre a matéria. C.V. Raman foi o primeiro a observar este tipo de espalhamento e, por tal trabalho, foi agraciado com o prêmio Nobel em 1930.

Outro fator importante, a ser chamado a atenção, em relação à equação 9 é que a condição necessária para que espalhamentos inelásticos do tipo Raman ocorram é:

$$\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \neq 0 \quad (10)$$

Fisicamente, então, só observaremos espalhamentos inelásticos de fótons a partir de deslocamentos atômicos, correspondentes a modos normais de vibrações, que levem à alteração da polarizabilidade, e por conseqüência, do momento de dipolo induzido pela OEM incidente na molécula.

Tomemos como exemplo uma molécula diatômica A-B cujo deslocamento máximo, Q_0 , à partir de sua posição de equilíbrio (L) seja como mostrado na figura AIII.1 abaixo:

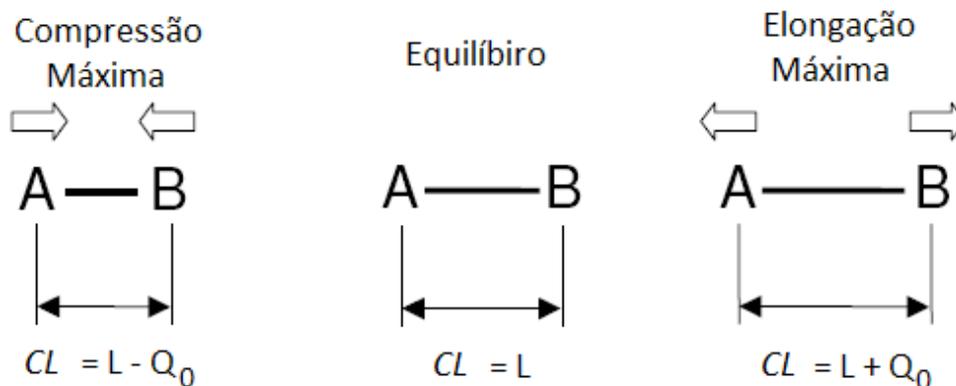


Figura AIII.1 – Deslocamento vibracional de uma molécula diatômica fictícia AB. A sigla CL é a abreviação de Comprimento de Ligação.

Como apresentado pela figura acima, para o caso em que a compressão é máxima, os elétrons da molécula sentirão de maneira mais intensa os efeitos de uma maior proximidade com os núcleos atômicos das moléculas. Nessa configuração, é mais complicado para um campo elétrico induzir deslocamentos nas posições eletrônicas, com isso, dizemos que a polarizabilidade é reduzida quando os comprimentos das ligações (CL's) são reduzidos. Efeito oposto é observado para o caso em que a elongação, a partir da posição de equilíbrio, é máxima, ou seja, sob uma menor influência nuclear, os elétrons estão mais susceptíveis a serem deslocados de suas posições sob a ação de um campo elétrico incidente. Esse é o caso em que a polarizabilidade encontra seu máximo.

Dessa forma, podemos traçar, de maneira qualitativa, o comportamento da polarizabilidade em função de deslocamentos a partir de sua posição de equilíbrio, como retrata a figura a seguir:

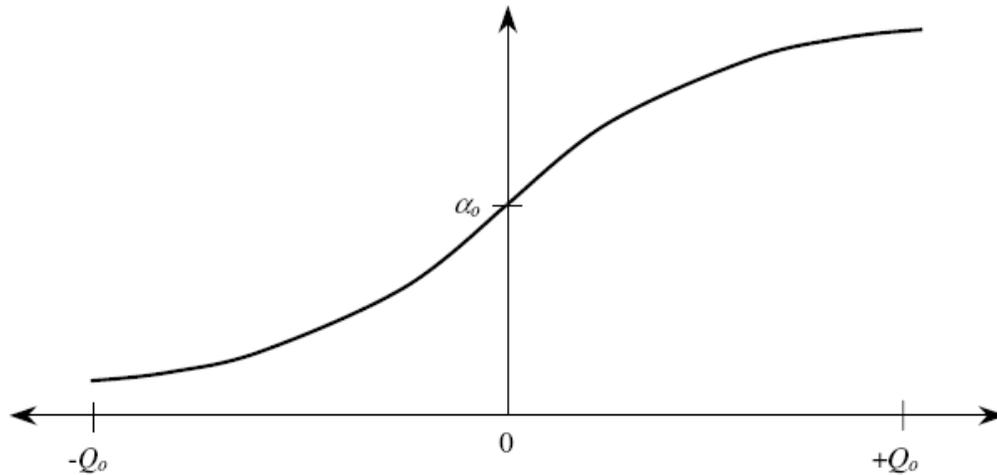


Figura AIII.2 – Comportamento qualitativo da polarizabilidade para a molécula fictícia AB (ver figura AIII.1) em função dos deslocamentos a partir de sua posição de equilíbrio.

Com isso, vemos que a relação expressa pela equação 10 é mais do que uma condição necessária para que ocorra espalhamento RAMAN, ela funciona também como uma regra de seleção para tais tipos de espalhamentos inelásticos.

Os conceitos abordados até aqui compõe um panorama básico e fundamental para a compreensão fenomenológica de um espalhamento de fótons inelástico, nesse caso em específico, espalhamento tipo RAMAN. Contudo, tal panorama não seria completo se não o abordássemos por meio de seus estados discretos de energia vibracional, para cada modo normal de vibração molecular. Isto é comumente feito tomando um poço de energia vibracional, como mostra a figura AIII.3 que se segue, onde, cada estado de energia corresponde a um número quântico vibracional, tal qual, mostrado pela equação 4. Níveis de energia adjacentes diferem por um número quântico, logo:

$$\Delta E_{vib} = hf_{vib} \quad (11)$$

Dado um conjunto de moléculas, uma dada fração desse conjunto irá se estabelecer em cada um desses estados (ou níveis energéticos) permitidos, de acordo a

função distribuição de *Boltzmann* (equação 12), sendo o estado fundamental ($j=0$) fortemente favorecido, ou ocupado, em baixas temperaturas.

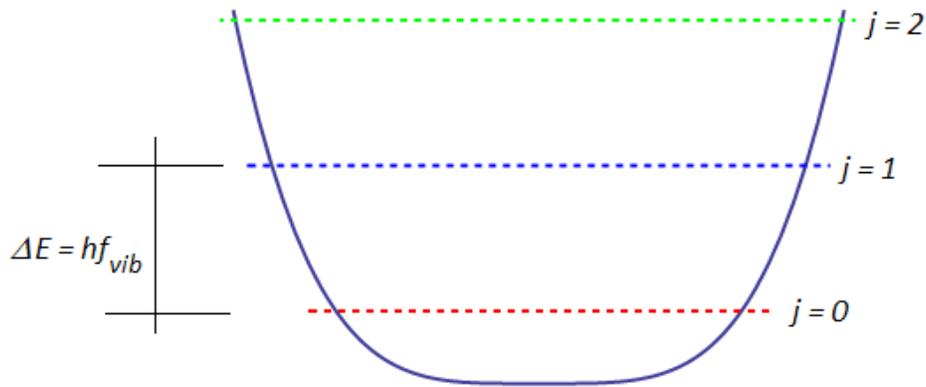


Figura AIII.3 – Poço com os estados de energia vibracionais.

$$\frac{n_{excitado}}{n_{fundamental}} = e^{\frac{\Delta E}{KT}} \quad (12)$$

Espalhamento RAMAN também pode ser interpretado como um deslocamento nos estados vibracionais por meio de interações com fótons incidentes. Como discutido acima, por meio de um campo elétrico oscilante, é induzido um momento de dipolo que leva o sistema molecular a um estado de energia chamado de estado virtual que, em geral, possui seu nível energético muito superior ao quanta vibracional, mas, não necessariamente igual a algum estado eletrônico particular; com isso, a molécula permanece em seu estado eletrônico fundamental. Contudo, no decorrer da interação com o fóton incidente, algum quantum de energia, igual a algum modo vibracional, pode ser dado a molécula, como artisticamente representado pela figura AIII.4 abaixo. O resultado desse processo é que agora o fóton incidente, ao deixar a molécula como uma partícula espalhada, o faz com uma energia menor em relação a qual possuía ao ser incidido, ou seja, ele foi inelasticamente espalhado.

Como o sistema molecular é mais provável de ser encontrado em seu estado fundamental de vibração, vide equação 12, espera-se que o tipo de espalhamento como descrito acima, ou seja, tipo *Stokes*, seja mais comum de ser observado. Para o caso de um espalhamento *Anti – Stokes*, a molécula é originalmente encontrada em um estado

acima do fundamental ($j=1$, por exemplo), e no decorrer da interação com o fóton incidente a molécula relaxa seu estado energético, obviamente para um nível inferior, cedendo assim um quantum de energia ao fóton incidente que, nesse processo, é espalhado pela molécula com uma energia superior a sua inicial de incidência. Para um sistema contendo um grande número de moléculas, é esperado que ambos os processos de espalhamento RAMAN sejam observado simultaneamente com uma intensidade maior de ocorrência para espalhamentos tipo *Stokes*.

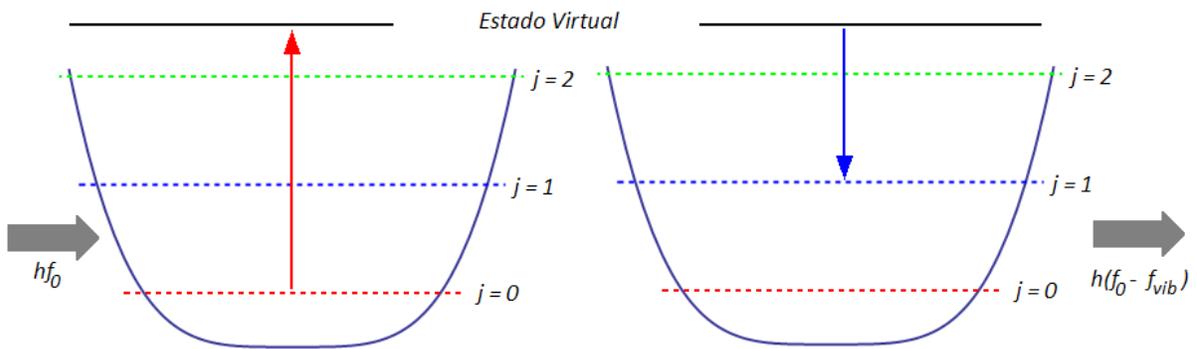


Figura AIII.4 – Espalhamento inelástico (RAMAN – tipo Stokes) de um fóton.

A(III).3 – Espectrometria RAMAN

Na prática, espectrometria RAMAN é realizada utilizando um LASER como fonte de excitação, em função de sua intensidade e da colimação de seus fótons monocromáticos permitirem a obtenção de pequenos deslocamentos RAMAN, além de favorecerem a relação sinal/ruído do espectro final. Em geral, a intensidade de um sinal RAMAN é ordens de grandeza menor que a intensidade de um espalhamento elástico. Por exemplo: a molécula do nitrogênio (N_2) tem uma seção de choque de espalhamento elástico, isto é, seção de choque *Rayleigh*, de $8.9 \times 10^{-28} \text{ cm}^2/\text{sr}$, enquanto, sua seção de choque inelástica, ou RAMAN, possui o valor de $5.5 \times 10^{-31} \text{ cm}^2/\text{sr}$. Ambos os valores referem-se ao comprimento de onda de excitação de 488 nm .

Note, então, que o sinal RAMAN espalhado é da ordem de 1000 vezes menos intenso que o sinal *Rayleigh*. E para sólidos, essa diferença entre as intensidades pode ser superior a 10^6 .

A seleção do comprimento de onda da fonte excitadora (*ou simplesmente o comprimento de onda - λ - do LASER*) depende de vários fatores e dentre eles, a dependência da seção de choque diferencial RAMAN com λ , da maneira que se segue:

$$\sigma_{RAMAN} \propto \left(\frac{1}{\lambda_0} - \frac{1}{\lambda_{vib}} \right)^4 = (\nu_0 - \nu_{vib})^4 \quad (13)$$

Onde ν é o número de onda diretamente proporcional a energia.

Novamente, tomando a molécula de N_2 como exemplo, temos que seu modo fundamental vibracional é de:

$$\nu_{vib}^{N_2} = 2331 \text{ cm}^{-1}.$$

Sua seção de choque diferencial de $5.5 \times 10^{-31} \text{ cm}^2/\text{sr}$ em 488 nm é reduzida por um fator de aproximadamente 3, para $1.7 \times 10^{-31} \text{ cm}^2/\text{sr}$ no comprimento de onda de 632 nm . A partir desse exemplo, poderíamos então pensar que selecionando λ 's cada vez mais curtos, aumentaríamos a seção de choque da molécula, facilitando dessa maneira a obtenção de seu espectro. Infelizmente a questão não é tão simples como se mostra, uma vez que, atingido comprimentos cada vez mais próximos à faixa do visível curto, ou ultravioleta, entra em cena um fenômeno conhecido com fluorescência, que pode interferir com o fraco sinal de espalhamento RAMAN.

A se saber, de maneira muito simplificada, fluorescência também é um tipo de espalhamento inelástico em que um fóton incidente é absorvido para depois ser reemitido em comprimentos de onda mais longos.

A(III).4 – RAMAN em Filmes de Carbono Amorfo

Para se compreender um espectro de RAMAN em materiais à base de carbono, ou ainda de maneira mais geral, para se entender qualquer tipo de espectrometria em carbono, é necessário entender qual o mecanismo que rege suas propriedades físicas como dureza, stress intrínseco (*ou residual*), banda proibida, condução, e etc.

É este mesmo mecanismo que dita às várias formas alotrópicas, que podemos encontrar o carbono, desde o grafite, sua forma mais estável, até o diamante, passando por outras mais recentes como nanotubos e fulerenos, entre outras.

Este mecanismo, conhecido como hibridização de orbitais atômicos, que no caso do carbono são três: sp^3 , sp^2 e sp^1 (sendo este tipo de orbital minoritário em detrimento do outros dois e indesejável do ponto de vista de estrutura do material), e a razão entre a ocorrência destes orbitais hibridizados é responsável pelas várias características distintas que podemos encontrar nos materiais a base de carbono [4-7].

Sítios, ou orbitais, sp^3C possuem apenas estados ligantes e antiligantes do tipo σ , enquanto, sp^2C possui tanto estados σ como π .

Ligações do tipo σ são interações de curto alcance, ou seja, limitam-se à apenas dois centros, no caso dois átomos. Isso faz com que, para este tipo de interação, qualquer propriedade de estados ocupados, como energia total, densidade de carga e polarizabilidade possa ser aproximada pela simples soma de termos independentes [8-10]; termos estes de curto alcance para cada ligação. Desse modo, a estrutura eletrônica possuirá apenas uma ordem de curto alcance.

Diferentemente, os estados π possuem um caráter de longo alcance, uma vez que, este tipo de orbital interage com outros estados π de um ou mais átomos, formando assim uma estrutura conjugada, não mais restrita a apenas dois centros. Isso faz com que este tipo de interação não mais possa ser aproximada pela soma de termos independentes, como fizemos para as interações anteriores, do tipo σ , agora, cada ligação contém contribuições de átomos adjacentes, levando a origem de forças de longo alcance, assim como sua polarizabilidade [11].

Em função de seu caráter conjugado, e termos de longo alcance, interações π são maximizadas nos casos em que os estados se encontram alinhados, ou formando anéis benzeno ou ainda em aglomerados (“Clusters”) de anéis benzenos (também chamados de aglomerados grafíticos).

Em resumo, o que estamos dizendo nesses últimos três parágrafos é que a polarizabilidade para estados π é mais efetiva que para estados σ , e como visto na parte onde apresentamos a teoria de RAMAN, isso faz com que este tipo de espectrometria seja da ordem de 50 – 230 vezes mais sensível para sítios tipo sp^2 , ou seja, os fótons incidentes preferencialmente excitam estados π [12,13].

O espectro de RAMAN da maioria dos filmes de carbono amorfo desordenando são dominados por dois picos, a se saber *G* e *D*, ambos relacionados a sítios tipo sp^2 .

A origem do pico *G* está no modo vibracional de 1581 cm^{-1} do grafite (*daí seu nome, G*) e pertence à classe E_{2g} de simetria. Este tipo de modo faz-se presente tanto nas ligações π de estruturas abertas (*conhecidas como “olefenic”*) como em fechadas ou aromáticas (*como os anéis benzeno, por exemplo*), e em função disso é comum encontramos sua presença na faixa do espectro compreendida entre $1500 - 1630\text{ cm}^{-1}$. A figura AIII.5(a) a seguir representa de maneira artística este modo de vibração.

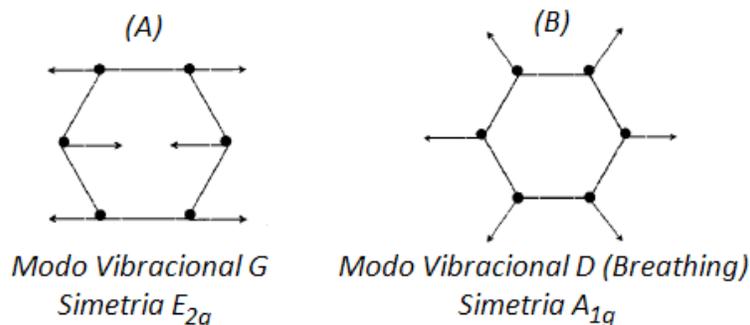


Figura AIII.5 – Deslocamentos relacionados aos modos de vibração (A) *G* e (B) *D* para o carbono. Ambos os modos tem origem em estados híbridos π . *G* está presente tanto em cadeias abertas como fechadas, enquanto *D* é presente apenas em cadeias fechadas.

Já o pico *D*, pertencente ao grupo de simetria A_{1g} , também tem sua origem nos sítios sp^2 , contudo, exclusivamente em estruturas aromáticas. Sua presença ocorre em torno do modo vibracional em 1355 cm^{-1} (*também conhecido pelo nome de “Breathing Mode”* [3]) e é proibido em grafites com estruturas cristalinas perfeitas, ou seja, tornam-se somente ativos na presença de desordem topológica (*grafite policristalino, por exemplo*). Daí vem sua associação a desordem em filmes à base de carbono e a origem de

seu nome, onde *D* vem de “*desordem*”. Um esquema visual para este tipo de modo é apresentado na figura AIII.5(b) acima.

A seguir, apresentamos um espectro RAMAN típico para um filme de carbono tipo DLC (“*Diamond-Like Carbon*”), desconstruído por meio de suas curvas gaussianas, onde, cada uma está associada a um dos picos *G* e *D*, acima citados.

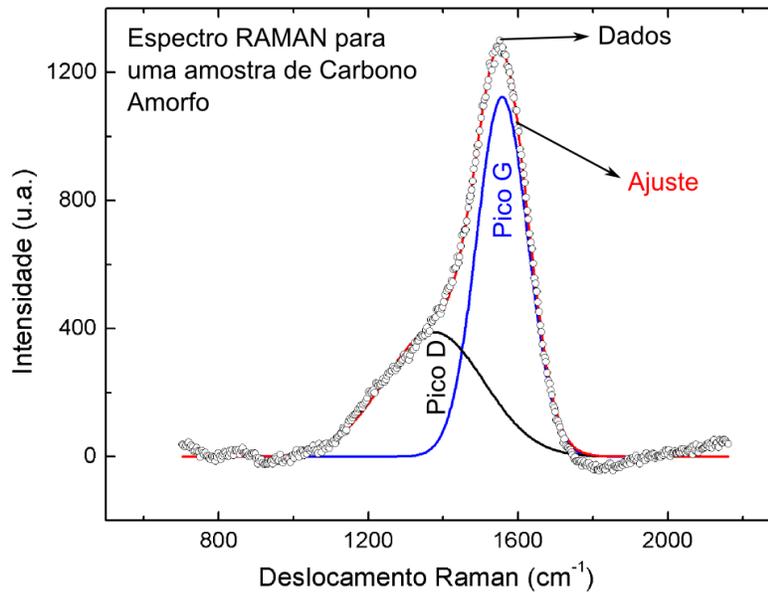


Figura AIII.6 – Sinal RAMAN para um filme de carbono amorfo hidrogenado tipo DLC depositado pela técnica de RF – PECVD. O sinal foi desconstruído por duas gaussianas associadas aos picos *G* (azul) e *D* (preto).

Em posse desse tipo de espectro, olhamos basicamente para os seguintes parâmetros, que estão relacionados às seguintes propriedades nos filmes amorfos de carbono:

Posição dos picos

Indica para que valor de frequência vibracional, ou energia, está ocorrendo o espalhamento RAMAN, e seu deslocamento pode estar associado ao surgimento de outros modos, que não conseguem ser resolvidos pelo espectro obtido, ou ainda, por algum efeito de campo cristalino local, que por ventura, altere a polarização da molécula, e por conseqüência, os valores de seus modos normais de vibração.

Para filmes amorfo de carbono, ricos em anéis aromáticos, o espectro RAMAN medido recebe a contribuição originária desses anéis em dois modos distintos, como já colocado anteriormente, em D (em 1355 cm^{-1}) e D' (em 1620 cm^{-1}), contudo, o sistema de medidas não possui sensibilidade suficiente para resolver D' do pico G (em 1581 cm^{-1}), fazendo com que sua presença seja sentida através do deslocamento de posição (para frequências maiores) associada ao pico G .

Na figura a seguir, apresentamos o espectro RAMAN, para três comprimentos de ondas distintos de excitação, em uma amostra de grafite nanocristalino. Note a presença do pico D' em forma de um ombro no sinal associado ao pico G , tornando assim, para amostras de carbono amorfo onde a presença de anéis gráfiticos é menor, a resolução do pico D' , experimentalmente bastante complicada [14].

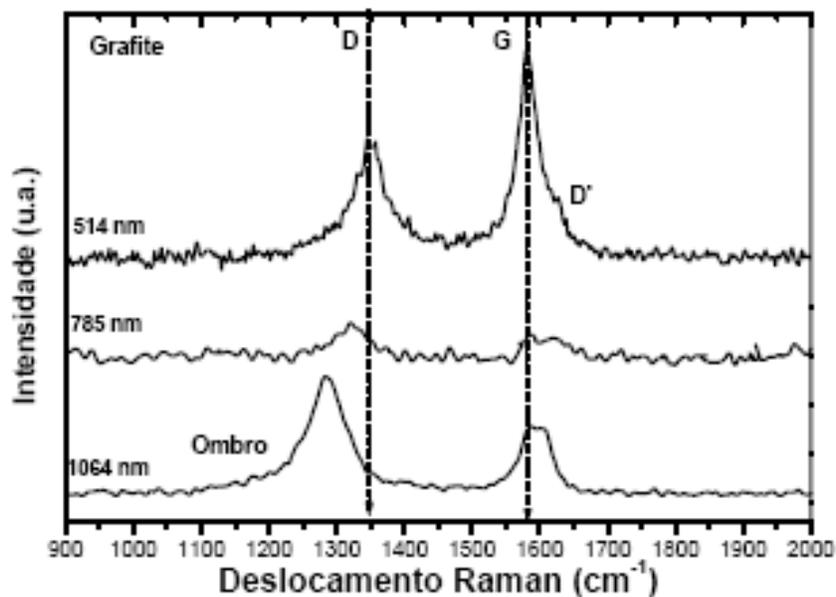


Figura AIII.7 – Espectros RAMAN de grafite, excitados com três comprimentos de onda distintos, mostrando a contribuição de três picos D , D' e G .

Largura de linha ou largura à meia altura (FWHM)

Valor diretamente associado à desordem estrutural dos sítios que originam o sinal. Distorções nos comprimentos e ângulos de ligações provocam um aumento na largura de linha. Para espectroscopias RAMAN em cristais, é muito comum, adotar-se uma

porcentagem da largura de linha do sinal obtido, como o desvio (*erro*) para a posição do pico.

Intensidade dos picos G e D

Revelam a existência dos modos normais que, por suas oscilações, provocam variação na polarizabilidade da molécula excitada por algum fóton incidente. No caso do carbono, a presença desses picos é associada a modos normais de sítios sp^2 , tanto em cadeias abertas (*Olefenic*) como fechadas (*Anéis Aromáticos*).

Razão entre os picos D e G, $\frac{I(D)}{I(G)}$

Parâmetro típico para amostras de carbono, esta razão associa-se basicamente a dois fatores:

1º - Tamanho dos aglomerados de anéis aromáticos, ou seja, de sítios sp^2 presentes em cadeias fechadas. Como mostram as relações a seguir [3]:

$$\frac{I(D)}{I(G)} = \frac{c(\lambda)}{L_A}, \text{ para filmes de grafite nanocristalinos (nc-G)}$$

$$\frac{I(D)}{I(G)} = c'(\lambda)L_A^2, \text{ para filmes amorfos de carbono, onde o potencial de desordem tem de ser levado em consideração.}$$

Nas equações acima L_A é o diâmetro dos aglomerados de anéis aromáticos, $c(\lambda)$ e $c'(\lambda)$ são constantes que dependem do comprimento de onda da radiação incidente.

2º - Organização estrutural dos anéis aromáticos presentes na amostra, ou de maneira mais específica, ao alinhamento entre sítios sp^2 . Como o sinal espalhado depende da seção de choque do centro espalhador, que por sua vez, como descrito páginas acima, para estados π , possuem um caráter de longo alcance, espera-se que, quanto maior for o alinhamento entre os estados, maior será o valor da razão entre os picos D e G. Em razão de que o alinhamento, desse estado, acarretará em um ganho na intensidade do sinal associado ao pico D.

A fim de auxiliar na compreensão dos fenômenos que ocasionam as mudanças observadas para os parâmetros de RAMAN, Ferrari e Robertson [3] propuseram um modelo, conhecido como o modelo de três estágios que, partindo de um grafite perfeito, e pela introdução de uma série de defeitos cristalinos, através de uma trajetória de amorfização, descreve de que forma os parâmetros posição do pico G e a razão $\frac{I(D)}{I(G)}$ variam ao longo dessa trajetória. O ponto de chegada desse modelo são os filmes de carbono altamente tetraédricos (*ta-C*), ou seja, materiais que apresentam alta concentração de ligações sp^3 entre átomos de carbono.

A figura a seguir mostra de maneira esquemática como variam os parâmetros citados acima, conforme nos deslocamos ao longo da trajetória de amorfização.

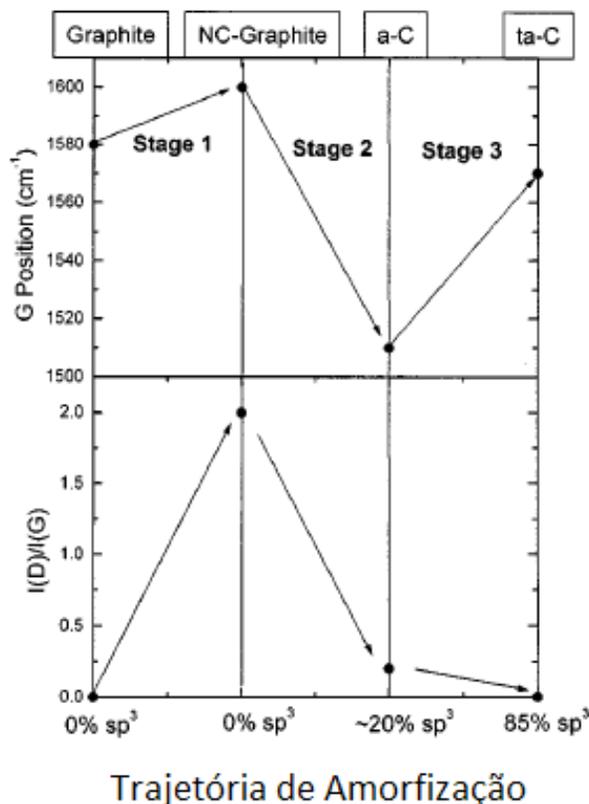


Figura AIII.8 – Representação qualitativa do comportamento para os parâmetros posição de G e razão entre intensidades dos picos D e G em função do aumento de ligações sp^3 entre átomos de carbono, em uma trajetória denominada de amorfização.

Nesse modelo os estágios referem-se às seguintes mudanças:

- 1) Estágio 1: Grafite → Grafite Nanocristalino (*nc-G*)
- 2) Estágio 2: Grafite Nanocristalino → Carbono Amorfo (*a-C*)
- 3) Estágio 3: Carbono Amorfo → Carbono Amorfo Altamente Tetraédrico (*ta-C*)

A(III).5 – Referências

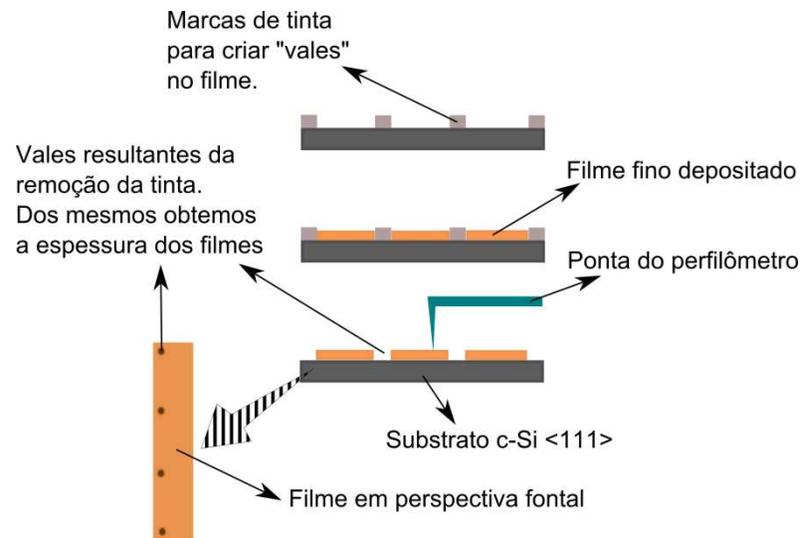
- [1] Introductory Raman Spectroscopy by Jonh Ferraro, Academic Press, 2002
- [2] Modern Raman Spectroscopy by Ewen Smith and Geoffrey Dent, Wiley, 2005.
- [3] A.C. Ferrari and J. Robertson, Phys. Rev. B, 61 (2000) 14095.
- [4] J. Robertson, Prog. Solid State Chem., 21 (1991) 199.
- [5] J. Robertson, Pure Appl. Chem., 66 (1994) 1789.
- [6] D.S. Knight and W.B. White, J. Mater. Res., 4 (1989) 385.
- [7] F. Tuinstra and J.L. Koenig, J. Chem. Phys., 53 (1970) 1126.
- [8] J. Robertson and E.P. O’Reilly, Phys. Rev. B, 35 (1987) 2946.
- [9] J. Robertson, Adv. Phys., 35 (1986) 317.
- [10] W.A. Harrison, Phys. Rev. B, 8 (1973) 4487.
- [11] C.A. Coulson and H.C. Longuet-Higgins, Proc. R. Soc. London, Ser. A 191 (1947) 39, 193 (1948) 447.
- [12] N. Wada, P.J. Gaczi and A. Solin, J. Non-Cryst. Sol., 35&36 (1980) 543.
- [13] S.R. Salis, D.J. Gardiner, M. Bowden, J. Savage and D. Rodway, Diam. Rel. Mat., 5 (1996) 589.
- [14] A.O. Lobo, A.A. Martin, E.F. Antunes, V.J. Trava-Airoldi e E.J. Corat, Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo, 24 (2005) 98.

Apêndice IV – Espessura e Stress Intrínseco

A(IV).1 – Espessura

Os valores para as espessuras foram obtidos a partir de medidas de perfilometria por meio de um equipamento (*perfilômetro*) da marca *Veeco – Dektak 150* com sensibilidade de nanômetros.

Como bem se sabe, nem sempre uma deposição acarreta em um filme com uma espessura uniformemente distribuída ao longo de todo o substrato (*ou substratos*) utilizado e, a fim de apresentar um valor para as espessuras mais realista, que leve em



conta diferentes regiões do filme, tomamos o seguinte procedimento:

Antes da deposição, com uma caneta de ponta fina, marcamos nosso substrato em regiões distintas (*na maioria das vezes, em mais de três regiões*) com a

finalidade de impedir a deposição de filme naquele local.

Após a deposição, retiramos a tinta (*usando álcool ou acetona*) criando assim um vale, ou poço, onde podemos obter a partir de um único "scan" dois valores para a espessura do filme (*ver representação esquemática do processo na figura acima*). A espessura final e seu respectivo desvio serão, dessa forma, a média e o desvio padrão do conjunto de valores adquiridos para cada amostra. Adotamos o desvio padrão como o erro, uma vez que, o mesmo supera, às vezes em ordens de grandeza, a precisão do equipamento (*que é de alguns nanômetros*).

Na figura a seguir apresentamos como fica o perfil de uma amostra, cuja técnica acima foi adotada para a obtenção de sua espessura.

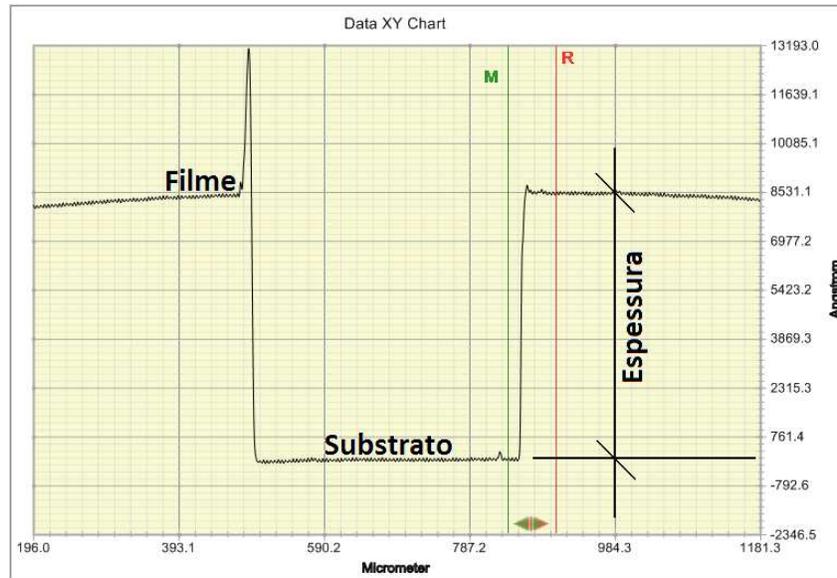


Figura AIV.1 – Perfil de um filme cuja espessura é determinada pela diferença entre os níveis apresentados para as regiões sem e com filme. Resultado obtido por meio de um perfilômetro da marca Veeco – Dektak 150.

A(IV).2 – Stress Intrínseco

Um conjunto composto por dois sistemas bi-facetados, consistindo de um substrato elasticamente isotrópico e um filme de espessura arbitrária, o qual o recobre, costuma apresentar um stress residual não desprezível a partir de um conjunto de razões [1]. Tomando a aproximação de “filmes finos”, ou seja, supondo que a espessura do filme seja muito menor que a do substrato, esse stress residual (*chamado também de macro stress por alguns autores [2]*) atuando no filme, pode ser escrito de maneira bem simples, como segue:

$$\sigma_{filme} \cong E'_{filme} \Delta \varepsilon_0 \quad (1)$$

Na equação acima E'_{filme} representa o módulo biaxial do filme, que por sua vez é expresso pelas seguintes grandezas: $E' = \frac{E}{(1-\nu)}$, onde E é o módulo de Young enquanto ν é a razão de Poisson.

$\Delta\varepsilon_0 (= \varepsilon_{filme,0} - \varepsilon_{substrato,0})$, caracteriza a diferença de tensões (ou pressões) que surgem entre filme e substrato anterior a qualquer tipo de relaxação mecânica [3].

Na mesma aproximação de filme fino, um sistema bi-facetado (como o qual estamos lidando), livre para se curvar, relaciona-se diretamente com a diferença de tensões do seguinte modo:

$$\frac{1}{R} = K \cong \frac{6E'_{filme}t_{filme}}{E'_{substrato}t_{substrato}^2} \Delta\varepsilon_0 \quad (2)$$

Onde R e K são respectivamente o raio direto e recíproco do substrato. $E'_{substrato}$ é o módulo biaxial do substrato e t_{filme} e $t_{substrato}$ são as espessuras respectivas do filme e substrato.

Por uma simples manipulação algébrica entre as equações 1 e 2 acima, somos então capazes de relacionar o macro stress, ou de agora em diante simplesmente stress, do filme com o raio de curvatura (direto ou recíproco) do substrato, como colocado abaixo:

$$\sigma_{filme} = \frac{E'_{substrato}t_{substrato}^2}{6t_{filme}} K = \sigma_{Stoney} \quad (3)$$

Esta é a equação de *Stoney* [4], amplamente conhecida e utilizada em caracterizações mecânicas de filmes das mais variadas composições. Note que em relação ao filme que recobre o substrato, ela independe de seu módulo biaxial, o que em geral é desconhecido e obtido apenas por medidas indiretas [5], dependendo apenas de sua espessura, a qual é facilmente obtida diretamente por perfilometria, como descrito acima, ou indiretamente através de espectrometria no *UV – Visível*, através do método *Swanepoel* [6], por exemplo.

Em nosso caso, nas medidas de stress apresentadas nos capítulos 4 e 5, os valores para os raios de curvatura R , e obviamente para K , foram obtidos pelo método de deflexão de um feixe monocromático incidido sobre a superfície do substrato e filme [7].

Entretanto, quando deixa de valer a aproximação de filme fino, este modelo passa a não mais descrever de maneira realista o fenômeno que dá origem ao stress. A fim de se estabelecer os limites em que podemos aplicar o modelo de *Stoney*, partimos da teoria geral de sistemas multi-laminados, conforme formulado por *Townsend et al.* [8], para escrevermos o stress de um filme que o recobre da seguinte maneira:

$$\overline{\sigma}_{filme} = E'_{filme} \left[\frac{E'_{substrato} t_{substrato}}{E'_{substrato} t_{substrato} + E'_{filme} t_{filme}} \Delta \epsilon_0 - \left(\frac{t_{substrato}}{2} + \theta \right) K \right] \quad (4)$$

Onde:

$$\theta = \frac{t_{substrato} t_{filme} (E'_{substrato} - E'_{filme})}{2(E'_{substrato} t_{substrato} + E'_{filme} t_{filme})} \quad (5)$$

Comparando a equação 4 acima com a equação de *Stoney* (equação 3) e fazendo uso das seguintes igualdades, objetivando uma apresentação visualmente mais “limpa”,

$$\gamma = \frac{E'_{filme}}{E'_{substrato}} ; \delta = \frac{t_{filme}}{t_{substrato}}$$

Obtemos:

$$\frac{\overline{\sigma}_{filme}}{\sigma_{Stoney}} = \frac{1 + \gamma \delta^3}{1 + \delta} \quad (6)$$

Ou seja, fora da aproximação de filmes finos, a equação de *Stoney* necessita de um termo de correção igual a $\frac{1 + \gamma \delta^3}{1 + \delta}$.

O modelo de *Stoney* foi proposto em 1909 [4] e em 1995, *Schäfer* [9] propôs um novo modelo, baseado na formulação de *Atkinson* [10], que fornecesse o stress de um filme depositado sobre um substrato de raio recíproco K , como mostrado a seguir:

$$\sigma_{Atkinson} = \frac{E'_{substrato} t_{substrato}^3}{6 t_{filme}^2 \left(1 + \frac{t_{substrato}}{t_{filme}} \right)} K \quad (7)$$

Note que da mesma forma que *Stoney*, o modelo de *Atkinson* não depende do módulo biaxial do filme que estamos investigando.

Se do mesmo modo como fizemos para a obtenção da equação 6 aplicarmos para o modelo de *Atkinson*, temos:

$$\frac{\sigma_{Atkinson}}{\sigma_{Stoney}} = \frac{1}{1+\delta} \quad (8)$$

Que também pode ser visto como uma correção, não tão completa como a aplicada acima, à equação de *Stoney*.

De modo que possamos observar, de maneira quantitativa, o quanto cada modelo desvia do valor correto para o stress do filme, definimos as funções erro como colocadas abaixo:

$$\epsilon_{Stoney} = \frac{(\sigma_{Stoney} - \sigma_{filme})}{\sigma_{filme}} \quad e \quad \epsilon_{Atkinson} = \frac{(\sigma_{Atkinson} - \sigma_{filme})}{\sigma_{filme}} \quad (9)$$

Levando nas expressões acima os resultados obtidos em 3, 4 e 7 resultam em:

$$\epsilon_{Stoney} = \frac{\delta(1-\gamma\delta^2)}{1+\gamma\delta^3} \quad (10)$$

$$\epsilon_{Atkinson} = \epsilon_{Stoney} - \frac{\delta}{1+\gamma\delta^3} \quad (11)$$

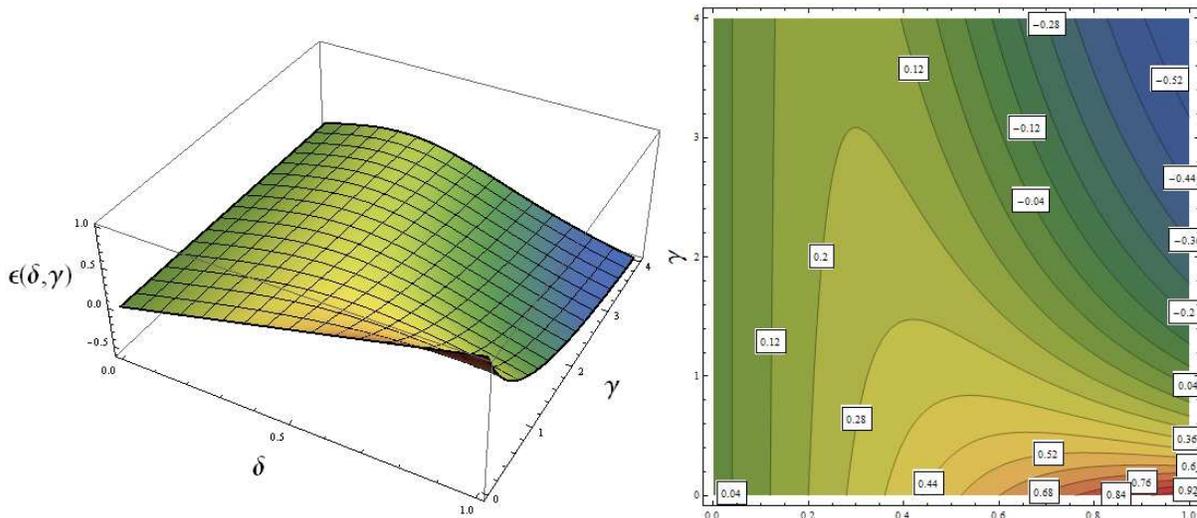


Figura AIV.2 – Gráfico do “erro de Stoney” em função dos parâmetros δ e γ junto a sua curva de nível. Observe que para δ 's menores que 0.1 o modelo de Stoney apresenta um desvio menor que 4%, independente dos valores para as constantes elásticas (γ) do filme e substrato.

Por esta última expressão, vemos que de fato o modelo de *Atkinson* pode ser encarado como uma versão corrigida ao modelo de *Stoney*, uma vez que, o mesmo atua reduzindo o erro apresentado por *Stoney*, quando comparado ao modelo completo para o stress em um filme.

Nas figuras AIV.2 (*anterior*) e AIV.3 (*à frente*), apresentamos as superfícies, e curvas de níveis, para as expressões acima (10 e 11) impondo os seguintes limites:

$$\gamma \in [0,4] \text{ e } \delta \in [0,1]$$

Pela figura AIV.2 acima, vemos que o modelo de *Stoney* fornece valores confiáveis para o stress para valores de $\delta \leq 0.1$, independente do valor assumido por γ , ou seja, independente dos valores para os módulos elásticos tanto do filme como do substrato. Já a figura AIV.3 (*abaixo*) mostra que o modelo de *Atkinson*, sempre subestima os valores para o erro, em relação ao modelo completo, contudo, dentro dos valores em que $\delta \leq 0.4$, os valores para o stress são subestimados em menos de 3% do valor preciso, isso também independentemente de γ .

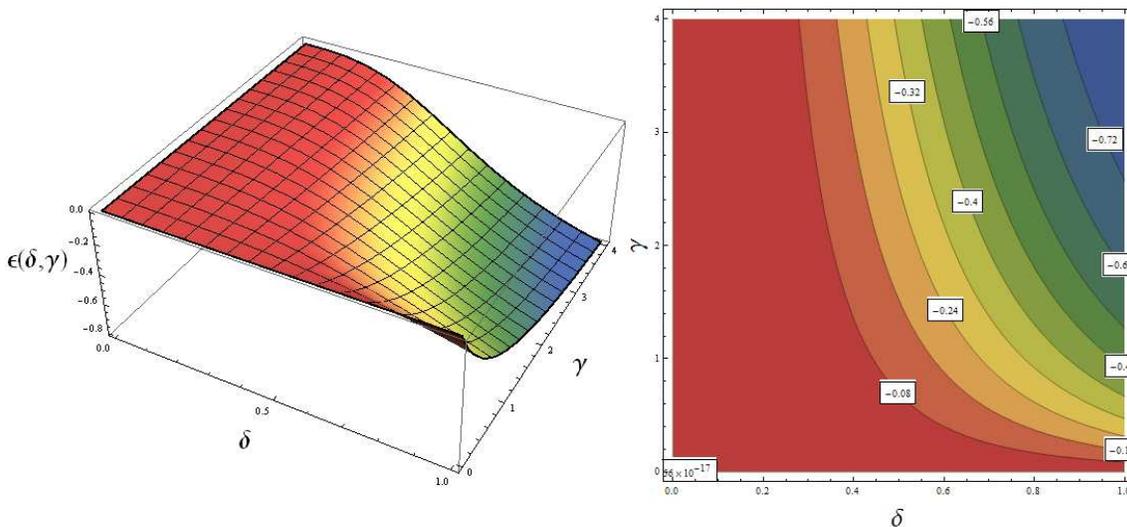


Figura AIV.3 – Gráfico do “erro de Atkinson” em função dos parâmetros δ e γ junto a sua curva de nível. Diferente do modelo de *Stoney*, aqui o modelo subestima os valores para o stress do filme, entretanto, dentro de um limite onde δ é menor que 0.4, os valores de σ são subestimados em menos de 4% sem ter a necessidade de nos preocuparmos com as constantes elásticas do filme e substrato.

A(IV).3 – Sumário

Para filmes depositados com espessuras de até 10% do valor da espessura do substrato, podemos sem problemas trabalhar com o modelo de *Stoney* para determinarmos o stress de um filme, sem nos preocuparmos em determinar seu módulo biaxial. No caso de ultrapassarmos esta porcentagem, até o valor de 30% da espessura do substrato, ainda temos o modelo de *Atkinson* que, como *Stoney*, nos permite obter o stress sem o conhecimento prévio do módulo biaxial do material investigado, no caso, o filme depositado. Sendo ultrapassados estes valores, somos levados a usar o modelo completo para o stress, o qual diferentemente dos modelos anteriores, tem a desvantagem de necessitar do conhecimento prévio do módulo biaxial tanto do substrato como do filme.

A(IV).4 – Referências

- [1] S. Timoshenko and W. Wolnowsky-Krieger, Theory of Plates and Shells, McGraw-Hill, New York, 1959.
- [2] C.A. Klein, J. Appl. Phys., 88 (2000) 5487.
- [3] C.A. Klein and R. Miller, J. Appl. Phys., 87 (2000) 2265.
- [4] G. Stoney, Proc. R. Soc. London, Ser. A 82 (1909) 172.
- [5] A. Witvrouw and F. Spaepen, J. Appl. Phys., 74 (1993) 7154.
- [6] R. Swanepoel, J. Phys. E 16 (1983) 1214.
- [7] F.C. Marques, R.G. Lacerda, G.Y. Odo and C.M. Lepienski, Thin Solid Films, 332 (1998) 113.
- [8] P. Townsend, D. Barnett and T. Brunner, J. Appl. Phys, 62 (1987) 4438.
- [9] J. Schäfer, H. Näfe and F. Aldinger, J. Appl. Phys., 85 (1999) 8023.
- [10] A. Atkinson, Br. Ceram. Proc. 54 (1995) 1.

Apêndice V – Efusão Térmica ou Espectroscopia de Dessorção Térmica

A(V).1 – Introdução

Medidas de efusão térmica, tal qual conhecemos atualmente, tiveram seu início na década de 1950 em pesquisas de física de superfícies, principalmente aquelas relacionadas ao estudo de metais refratários [1 – 5] *(com destaque para o tungstênio)*.

Deste então, o fenômeno *(ou os fenômenos)* que atua mediando a interação entre a matéria em seus estados sólido e gasoso, sobretudo em ambientes de alto e ultra-alto vácuo, reivindicou para si um papel de maior destaque dentro das ciências e tecnologias que envolvem vácuo, a se elencar a física de superfícies e a ciência de materiais como um todo.

Imaginemos a situação de equilíbrio entre um gás e um sólido. Desse modo, por definição, todos os parâmetros do sistema permanecem, em média, independentes do tempo. Contudo, é muito importante de se ressaltar que tais parâmetros permanecem independentes não porque nada ocorre em todo conjunto, mas sim, em razão de que para qualquer sucessão de eventos que ocorra, tendendo a provocar alterações nos parâmetros originais do sistema, um segundo conjunto de alterações prontamente toma parte da dinâmica do sistema, fazendo com que, no geral, o estado inicial permaneça inalterado dentro do tempo [6].

Pontuada esta colocação, fica fácil definir que medidas de efusão térmica ou espectroscopia de difusão térmica nada mais é do que, por meio de algum agente externo, conduzir o sistema para uma situação fora do equilíbrio acima definido. Este agente externo pode ser protagonizado por algum tipo de energia incidente *(partículas incidentes, algum tipo de radiação ou energia térmica)*, ou então, por mudanças provocadas nas quantidades de materiais envolvidos no processo *(removendo ou acrescentando gás ao material sob análise, por exemplo)*.

De fato, o que queremos determinar são os valores e, se possível, a dinâmica do sistema em seu equilíbrio original, todavia, isso é tarefa impossível, se de alguma forma não interagimos com o meio ao qual desejamos conhecer. Deste modo, se somos capazes de determinar como reagem alguns dos parâmetros do sistema no tempo, quando sob a ação de algum agente externo, o que queremos determinar é o seguinte problema:

Ao saber como o sistema reage no tempo à ação de um agente externo (*no caso de medidas de efusão, energia em forma de calor*), como predizer seus parâmetros, através de seus valores, na condição inicial de equilíbrio dinâmico?

Para começar a responder tal questão, precisamos antes considerar algumas possíveis reações, para o sistema gás – sólido, quando o induzimos a uma condição fora do equilíbrio pelo aumento gradual de temperatura. São elas:

- a) Difusão do gás para dentro ou fora do sólido,
- b) Conversão entre diferentes fases adsorvidas no material e
- c) Dessorção para fora e, não para todos os casos, readsorção à partir de uma fase gasosa.

E à partir disso, mesmo intuitivamente, podemos supor que a taxa específica com que um gás deixa um material dependerá primariamente, pelo menos, das seguintes hipóteses:

- a) Da população (*quantidade*) de material na fase gasosa presente no sistema, estando ela mais à superfície ou no volume (*“bulk”*).
- b) Da energia de ligação que mantém o gás preso à matriz (*quando o mesmo constitui ligação química*), ou então, da energia necessária para que o gás supere as barreiras potenciais, difundindo-se pelo material até que consiga se efundir.
- c) Da energia disponível ao sistema, nesse caso, representada pela temperatura aplicada.

A(V).2 – Como se Mede?

Logo a seguir, apresentamos de maneira esquemática um sistema para medidas de efusão de gases, em sua constituição mais simples.

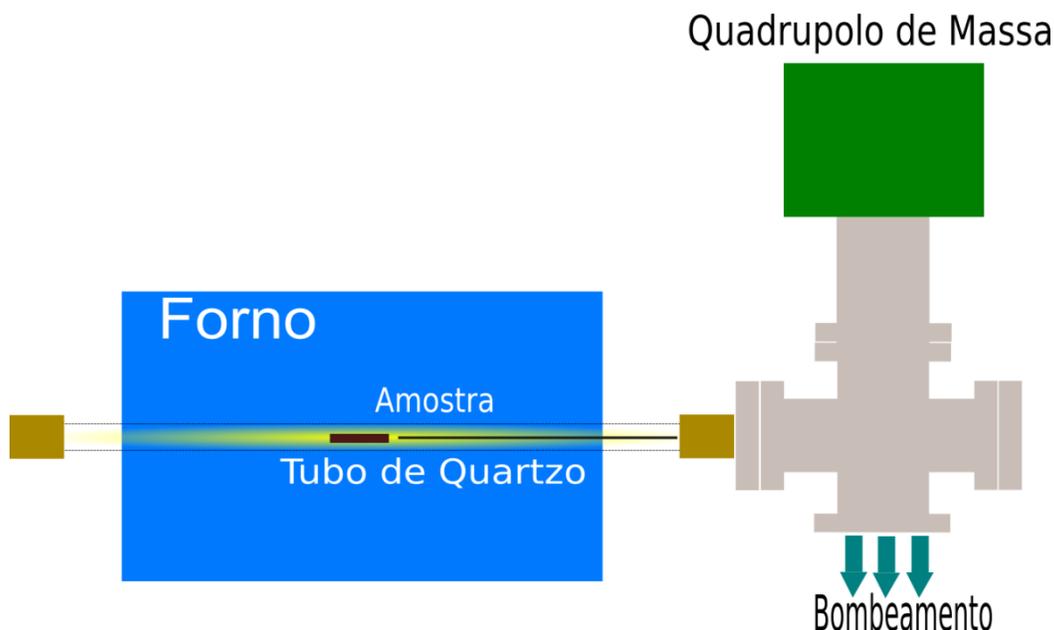


Figura AV.1 – Representação esquemática de um sistema utilizado em espectroscopia de efusão térmica.

Na figura AV.1 acima, o espectrômetro de efusão é formado, em sua composição, pelos seguintes equipamentos:

- Forno*: Fonte controlada que fornece à amostra energia térmica necessária para tirá-la do equilíbrio.
- Tubo de quartzo evacuado*: A opção pelo quartzo deve-se a sua resistência à aplicação de altas temperaturas.
- Quadrupolo de massa*: Utilizado para monitorar a espécie química efundida no tempo. Lembrando que a seleção da massa monitorada pelo quadrupolo não é feita simplesmente pela massa, mas sim, pela razão *carga – massa* ($\frac{q}{m}$).
- Fluxômetro de controle fino*: Usado para controlar a passagem de um fluxo muito baixo de um determinado gás, em geral usa-se hélio (*por não estabelecer nenhum tipo de ligação química com as demais espécies efundidas*), responsável pela

calibração do sistema. De modo que, à partir desses fluxos, somos capazes de quantificar a (ou as) espécie efundida.

- e) *Bombas limpas (ou secas) de vácuo e termopar* nas proximidades da amostra para monitoramento da temperatura.

Na figura AV.2 abaixo, apresentamos a foto de um sistema de efusão térmica, por nós montado – “Home Made”, nas dependências do laboratório de conversão fotovoltaica – IFGW / Unicamp.

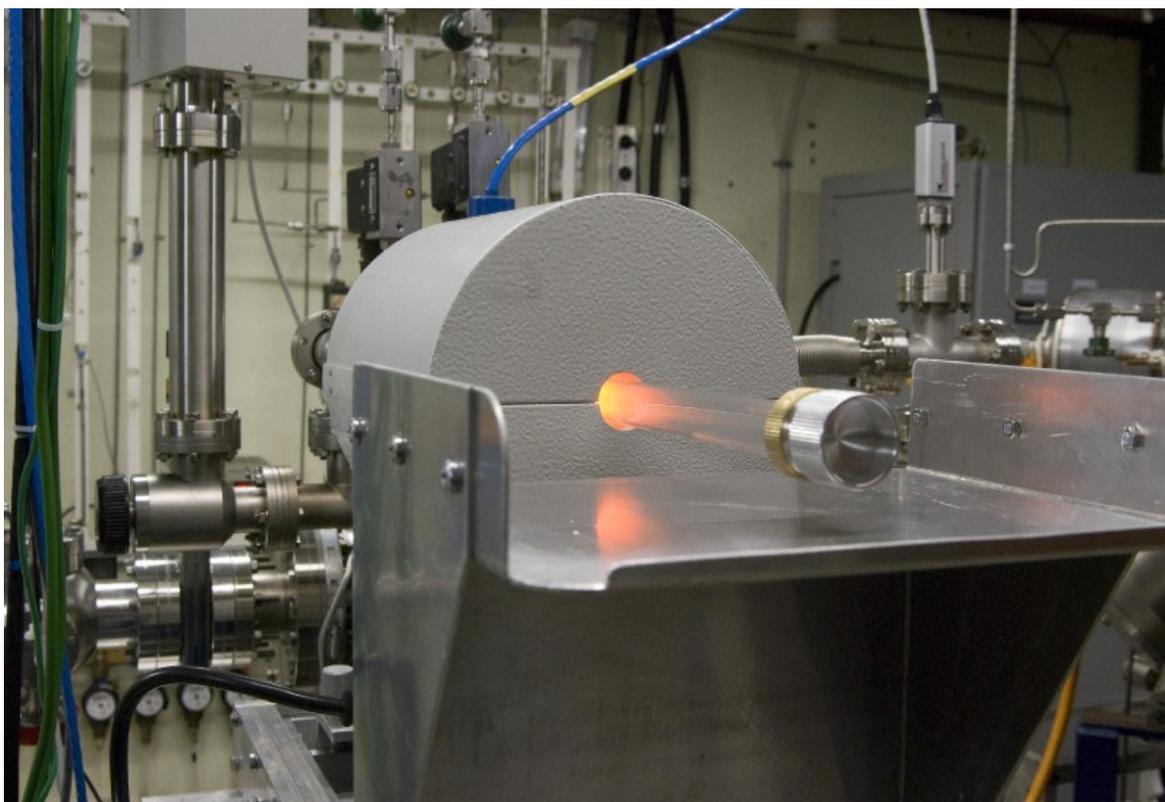


Figura AV.2 – Sistema “Home Made” para medidas de efusão térmica montado nas dependências do laboratório de conversão fotovoltaica – Unicamp.

As medidas de efusão são realizadas simplesmente colocando a amostra que se deseja analisar no tubo evacuado, e em seguida, por meio do forno a uma taxa de aquecimento bem estabelecida, fornece-se à amostra energia em forma de calor. Em nosso caso, predefinimos o sistema para operar dentro de um intervalo de temperatura de 25 a 1000°C, em rampas de aquecimento de 5, 10, 20, 30, 40 ou 50°C (ou K)/min.

A(V).3 – O Sinal de Efunção

A seguir, na figura AV.3, apresentamos um sinal simulado de efunção térmica, para uma determinada espécie X efunida a partir de uma amostra, ou matriz, M. Nessa simulação, supomos a espécie X reativa, ou seja, nada a impede de estabelecer algum tipo de ligação química com a matriz.

Colocamos aqui que, apesar de ser um sinal simulado, é totalmente baseado em medidas reais encontradas na literatura e, para aqueles acostumados a este tipo de resultados, nenhuma “*estranheza*” deve ser sentida.

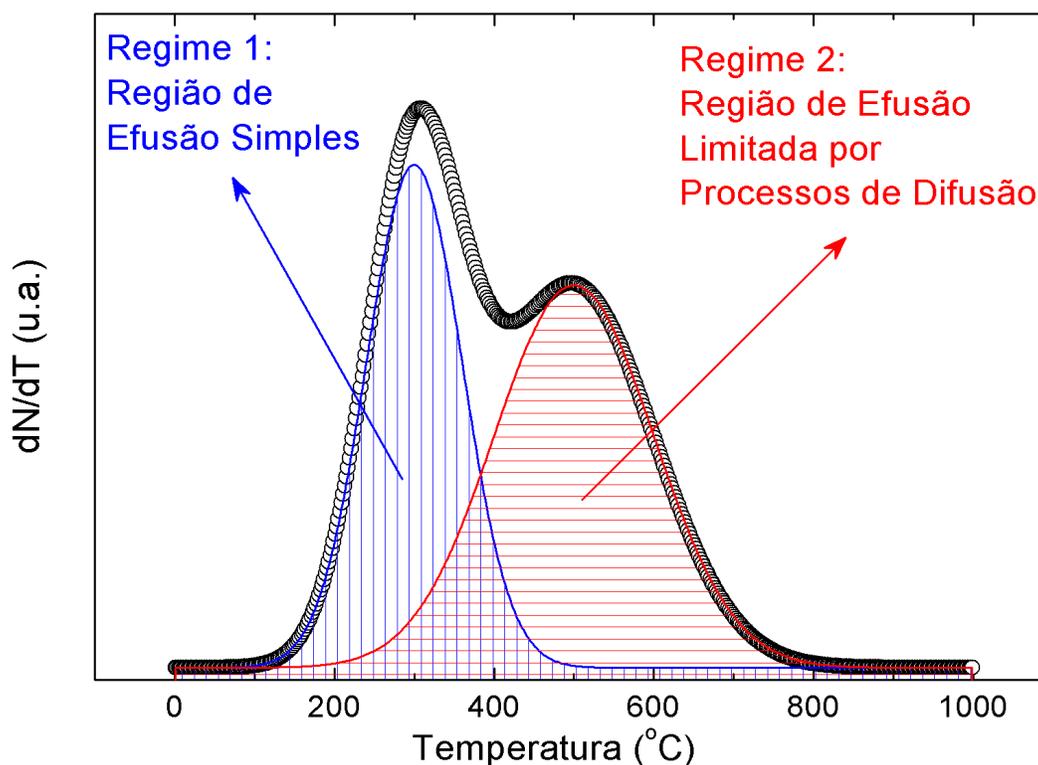


Figura AV.3 – Sinal simulado exemplificando um sinal típico obtido em medidas de efunção térmica. No eixo y, é representado por $\frac{dN}{dT}$ a quantidade da espécie química efunida X em função da velocidade de bombeamento pela temperatura.

Do sinal acima (ver figura AV.3), podemos detectar dois regimes de efunção da espécie X. Ao lembrarmos nossa hipótese, de que a mesma é reativa, temos os seguintes casos:

- a) Regime de efusão simples: Nesse caso temos o cenário onde a espécie X ganha do meio energia suficiente para romper sua ligação com a matriz e efundir-se.
- b) Regime de efusão limitada por processos de difusão: Para este regime, temos o cenário onde a espécie química X encontra-se no “Bulk” do material. Deste modo, antes de efundir-se, ela necessita ganhar energia suficiente para desprender-se da matriz e superar todas as barreiras impostas pela rede (*seja ela cristalina ou amorfa*) em um processo de difusão pelo material.

A partir daqui, trataremos cada um desses regimes em separado, começando pelo:

A(V).4 – Regime (a): Efusão Simples

Não abordaremos neste texto a demonstração da equação que utilizamos como modelo para processos de efusão simples, contudo, para aqueles que estiverem interessados sugerimos fortemente uma leitura detalhada das seguintes referências [6 – 9].

Neste regime de sistema é quase uma unanimidade, entre os espectroscopistas, modelar o sistema através da seguinte relação matemática:

$$\frac{d(N/N_0)}{dt} = \left(\frac{kT}{h}\right) \cdot \left[1 - \frac{N}{N_0}\right]^n \cdot e^{\frac{\Delta S}{k}} \cdot e^{\frac{-\Delta H}{kT}} \quad (1)$$

ou,

$$\frac{d(N/N_0)}{dt} = \left(\frac{kT}{h}\right) \cdot \left[1 - \frac{N}{N_0}\right]^n \cdot e^{\frac{-\Delta G}{kT}} \quad (2)$$

Onde usamos que:

$$\Delta G = \Delta H - \Delta S \cdot T \quad (3)$$

Nas equações acima temos as seguintes representações:

N e N_0 são as quantidades da espécie efundida dentro dos regimes (a) e total. k e h , constantes de Boltzmann e Plank respectivamente. ΔS , ΔH e ΔG representam a

entropia, entalpia e energia de ativação (*energia livre de Gibbs*). E por fim, T é a temperatura e n é a ordem da reação.

Com isso, e operando da seguinte forma

$$\ln \left[\frac{dN_R}{dt} \cdot \left(\frac{h}{kT} \right) \cdot (1 - N_R)^{-n} \right] \text{ vs. } \frac{1}{kT} \quad (4)$$

Onde $N_R = \frac{N}{N_0}$, temos que: $\Rightarrow \begin{cases} \Delta H = -ca \\ \Delta S = k \cdot cl \end{cases}$

Sendo ca e cl os coeficientes angular e linear oriundos do “fitting”. Ou seja, agora somos capazes de estimar para nosso sistema, a partir de dados de efusão de um sistema fora do equilíbrio, valores para parâmetros termodinâmicos como entalpia, entropia e energia de ativação.

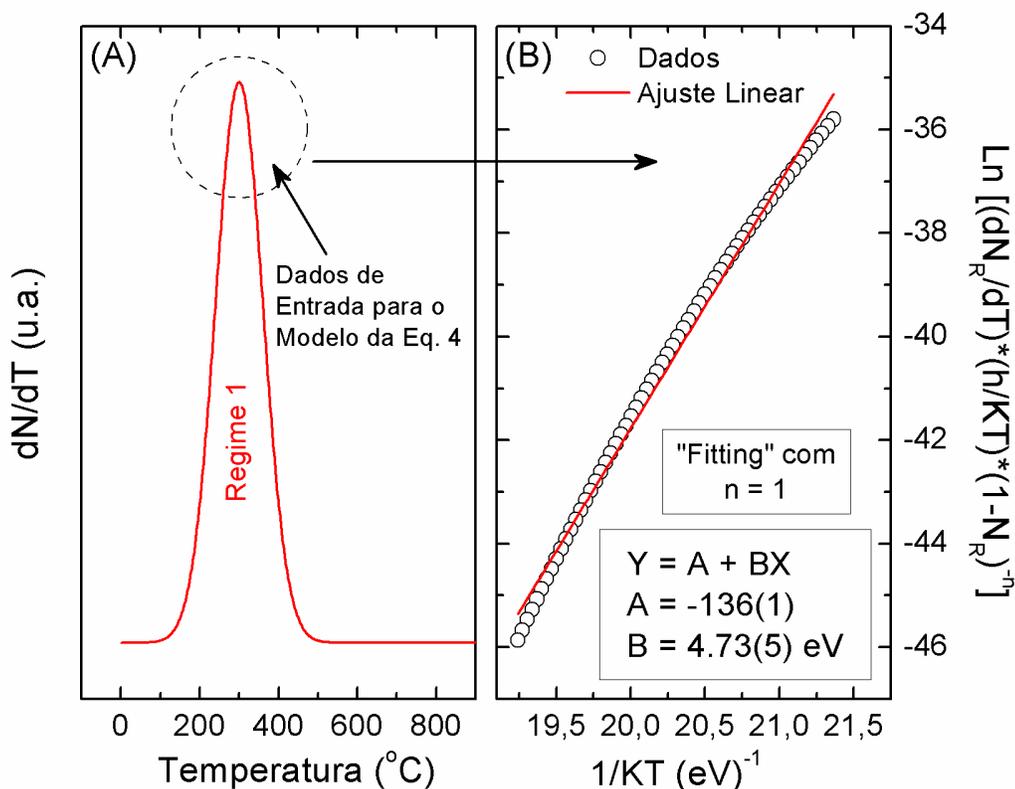


Figura AV.4 – Perfil de efusão térmica para o regime 1 da efusão total (ver figura AV.3), utilizado como entrada (região demarcada pelo círculo tracejado) para o modelo de linearização proposto na equação 4. Em (B) mostra-se o resultado da linearização obtida para $n = 1$ junto aos coeficientes angular e linear obtidos pelo método de quadrados mínimos.

Na figura AV.4, exemplificamos o exposto acima, onde, a partir dos dados simulados, isolando aqueles pertencentes ao regime 1 e os introduzindo ao modelo de linearização proposto pela equação 4, obtemos os seguintes resultados:

$$\Delta S = -(1.176 \pm 0.009) (eV/K)$$

$$\Delta H = -(4.73 \pm 0.05) (eV)$$

$$\Delta G = (2.01 \pm 0.05) (eV)$$

Além dos resultados obtidos (*acima colocados*), a partir da energia livre de ativação (*equação 3*) podemos estimar, para a situação em que o gás efundido monitorado não seja inerte, sua energia de ligação com os átomos da matriz da seguinte forma:

$$\Delta G = P \cdot E_{(X-M)} - E_{(X-X)} + \varepsilon \quad (5)$$

Onde

$E_{(X-M)}$ e $E_{(X-X)}$ são as energias de ligação entre átomos da espécie química reagente efundida X com átomos da matriz M, e entre átomos de X que compõem a molécula que efundirá da matriz.

P é um número inteiro positivo que representa a quantidade de ligações que devem ser rompidas entre X e M para a formação de uma molécula com átomos de X em sua constituição. ε é um fator de correção que carrega em si informações como o potencial de desordem da amostra, vacâncias e impurezas na rede, e etc.

Para exemplificar a aplicação da equação 5, vamos supor que a efusão representada pela figura AV.3 acima seja o perfil monitorado para a molécula de hidrogênio efundida a partir de uma matriz de silício “*bem comportada*”. Pelo termo bem comportada nos referimos a uma matriz com baixo valor de stress intrínseco, baixo potencial de desordem e poucas impurezas e vacâncias, pois, dessa forma podemos fazer $\varepsilon \rightarrow 0$. Com isso, reescrevemos a equação 5 como segue:

$$\Delta G = 2 \cdot E_{(H-X)} - E_{(H-H)} + \varepsilon \quad (6)$$

$$E_{(H-X)} \cong \frac{\Delta G + E_{(H-H)}}{2} \quad (7)$$

Da literatura [8,10,11] é fácil obtermos o valor para a energia de ligação entre átomos de hidrogênio em uma molécula de H_2 .

$$E_{(H-H)} = 4.52 \text{ eV}$$

Da equação 7, e tomando o valor obtido para a energia livre de ativação, chegamos a:

$$E_{(H-Si)} \cong 3.27 \text{ (eV)}$$

Lembrando sempre que estes valores são fictícios, tomados apenas para exemplificar o uso do modelo para obtenção dos parâmetros à partir de dados de efusão térmica.

A(V).5 – Regime (b): Efusão Limitada por Processos de Difusão

Como já apresentado acima, o regime 2 de efusão é composto por agentes químicos aprisionados (*ou armadilhados*) no volume (*“Bulk”*) da matriz, e não mais nas primeiras camadas e superfície, como o caso representado pelo regime 1. Nesse contexto, os elementos efundidos, inicialmente encontravam-se nos interstícios da rede (*amorfa ou cristalina*) da matriz e, dessa forma, antes de sofrerem um processo de efusão têm de passarem antes por um processo de difusão, como apresentado a seguir.

Seja $c(x, t)$ a função que estabelece a concentração, na matriz, da espécie que sofrerá efusão após sofrer um processo de difusão. Abaixo, apresentamos a lei que rege o processo de difusão de uma espécie química em um meio, no tempo (t) e espaço (x).

$$\Rightarrow \begin{cases} \frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = D_m \cdot \frac{\partial^2 c(x,t)}{\partial x^2} \\ D_m = D_0 \cdot e^{\frac{-E_D}{kT}} \text{ (Equação do tipo Arrhenius)} \end{cases} \quad (8)$$

Onde D_m é o coeficiente de difusão da espécie química, D_0 é o pré-fator da função exponencial, k é a constante de Boltzmann, T a temperatura e E_D é a energia livre de difusão ou simplesmente a energia de difusão.

Como já sabemos, para podermos resolver a equação diferencial acima, é necessário estabelecermos condições iniciais e de contorno ao problema, de modo que, a solução obtida seja única. Tais condições são apresentadas esquematicamente na figura AV.5 abaixo:

O procedimento para se resolver a equação 8, dadas as condições mostradas na figura abaixo, já é conhecido, explorado e explicado o suficiente para deixarmos de abordá-lo nesse texto, contudo, deixamos aqui as referências [12,13] para aqueles que desejarem as etapas da resolução de tal problema.

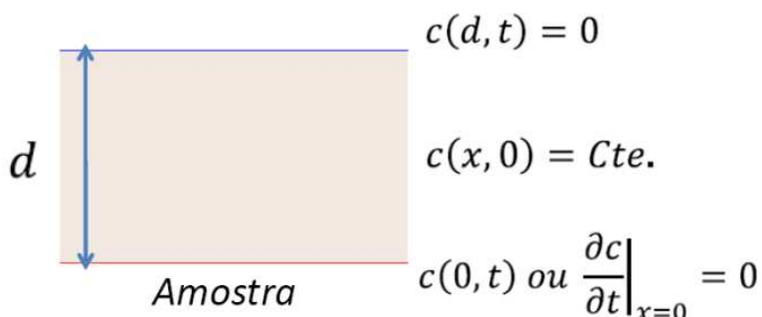


Figura AV.5 – Representação esquemática para as condições iniciais e de contorno para o problema de difusão de uma espécie química em uma amostra cuja espessura é d . Tais condições são adotadas para determinarmos a solução para a equação 8.

Para a continuidade de nossa apresentação do problema da difusão associado à efusão, neste ponto, simplesmente supomos que nossa função $c(x, t)$ seja aquela que obedeça as normas impostas pela equação 8 e que também satisfaça as condições iniciais e de contorno colocadas. Sendo assim, para determinarmos a taxa de efusão no tempo, para uma espécie química pertencente ao regime 2, basta operarmos como segue:

$$\frac{dN}{dt} = \frac{d}{dt} \int_0^d c(x, t) \cdot dx \quad (9)$$

Esta é lei de rege o processo de efusão para o regime 2.

Se agora, à equação 9, impusermos a condição de derivada zero, como representado na figura AV.6, obtemos a seguinte relação (ver equação 10) que nos permite obter os valores para o pré fator D_0 , energia de difusão E_D e, conseqüentemente, a relação que estabelece o coeficiente de difusão D_m para a espécie química no material, em função da temperatura do sistema.

$$\ln \left[\frac{d^2 \beta}{\pi^2 k T_M^2} \right] = \ln \left[\frac{D_m}{E_D} \right] = \ln \left[\frac{D_0}{E_D} \right] - \frac{E_D}{k T_M} \quad (10)$$

Onde T_M é a temperatura em que se observa o máximo de efusão e β é a taxa com que aquecemos nosso sistema.

Linearizando nosso problema da seguinte forma:

$$\ln \left[\frac{D_m}{E_D} \right] \text{ vs. } \frac{1}{k T_M} \Rightarrow \begin{cases} E_D = -ca \\ D_0 = -ca \cdot e^{cl} \end{cases}$$

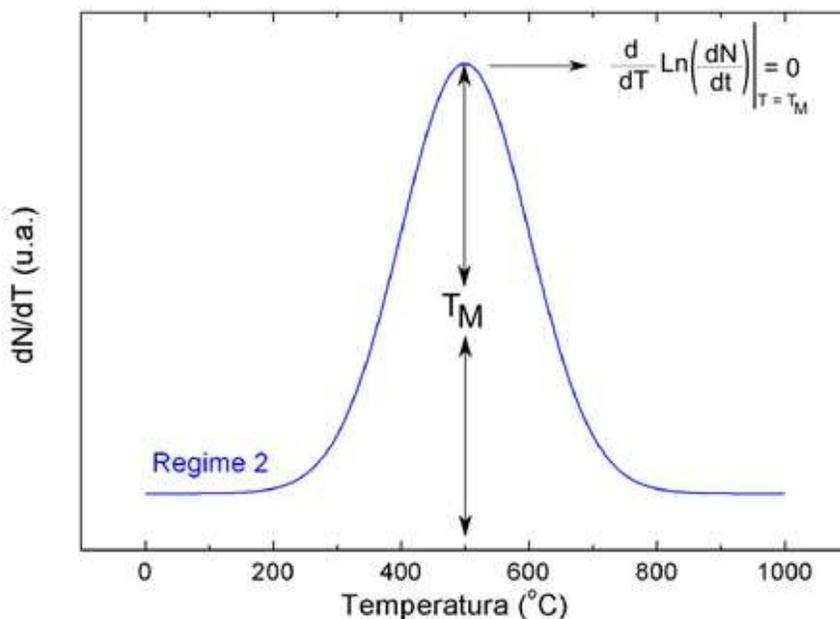


Figura AV.6 – Perfil de efusão para o regime 2, onde o processo é limitado pela difusão, da espécie química efundida, no material ao qual se encontra aprisionada. T_M representa a temperatura em que o sinal de efusão é máximo. Nesse ponto encontramos a condição suficiente para determinarmos nossos parâmetros desejados como a energia de difusão e o coeficiente de difusão do material.

Sabemos agora como proceder para a obtenção dos valores para nossos parâmetros desejados. Perceba que a obtenção desses parâmetros pode ser feita ou fixando a espessura d da amostra e variando a taxa de aquecimento β do sistema, ou então, pelo processo contrário, isto é, fixando a taxa de aquecimento e variando as espessuras das amostras analisadas.

Deixamos como exemplo de análises baseadas nesse modelo de efusão (*regime 2*), os próprio resultados por nós mostrados e discutidos no *capítulo 5* desta tese.

A(V).6 – Quantificando as Espécies Efundidas

Através da técnica de efusão térmica, além da determinação de parâmetros termodinâmicos, como aqueles apresentados acima, também podemos quantificar a espécie efundida, desde que, o sistema possua um sistema de calibração, em geral, feito através de um fluxo controlado de algum gás, preferencialmente, inerte como hélio ou argônio, por exemplo.

Este fluxo controlado pode ser, até certo ponto, pensado como uma vazamento de vácuo (*especifico para um determinado gás*) proposital, conseguido com uma válvula de controle fino de fluxo, do tipo “*Leak*”, por exemplo.

Para exemplificar este método pelo qual quantificamos a espécie efundida, mais uma vez, vamos supor que durante a realização de um experimento, apliquemos no decorrer do mesmo, um fluxo controlado de gás hélio. Sendo este fluxo controlado (*em geral em sccm que equivale a cm^3 na CNTP*) e tendo o tempo de realização do procedimento também monitorado, somos, com isso, capazes de calcular o volume do gás aplicado para calibração, em nossa hipótese o He, como segue:

Seja f_{He} o fluxo (*em sccm*) de hélio aplicado ao sistema durante a tomada de medidas e Δt (*em segundos*) o tempo de duração deste experimento, sendo assim, o volume total de He consumido é:

$$v_{He}^{Consumido} = v_{He}^C = f_{He} \cdot \Delta t \text{ em } (cm^3 \text{ na CNTP}) \quad (11)$$

Além disso, com o auxílio do quadrupolo de massa, também monitoramos o perfil de “*efusão*” do He no tempo e em função da temperatura. Aqui fazemos a ressalva que, para o caso do He utilizado como agente de calibração, o termo *efusão* não se aplica propriamente, uma vez que, o mesmo não está se *efundindo* de alguma amostra, como as demais espécies químicas monitoradas, e sim, propositalmente injetado no sistema, via válvula de controle de fluxo.

Vamos supor, desta forma, que o perfil de “*efusão*” do He siga o comportamento mostrado na figura AV.7:

Perceba que o fluxo de calibração aplicado é constante durante todo o experimento, dessa maneira, o aumento na taxa ($\frac{dN}{dT}$) apresentado na figura AV.7, surge em decorrência do aumento de pressão do sistema em função da maior energia térmica ganha pelas partículas com o aumento na temperatura.

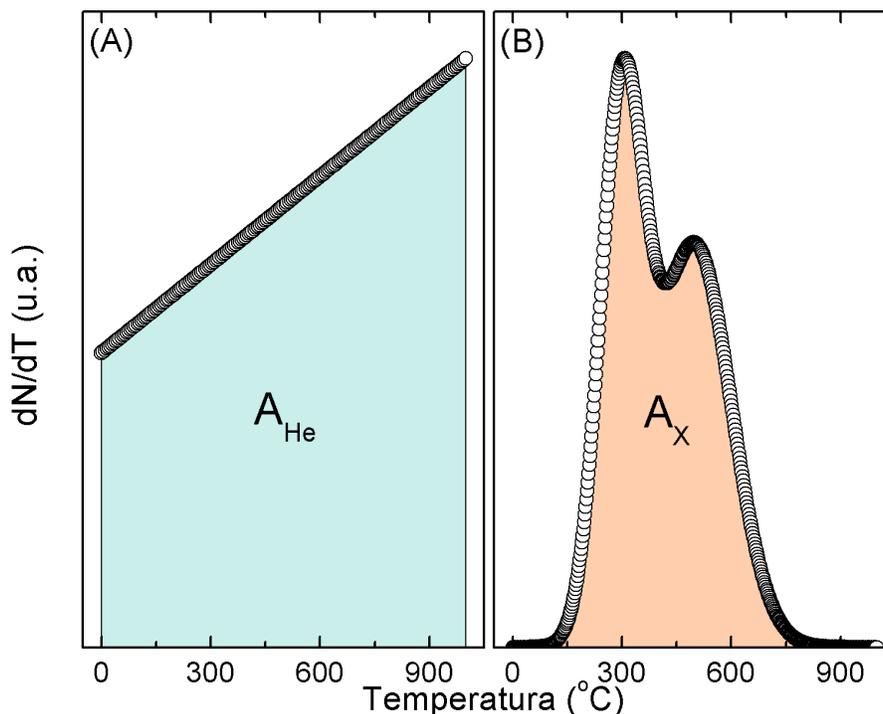


Figura AV.7 – Áreas associadas aos perfis (simulados) de “*efusão*” para (A) o gás hélio inserido no sistema, como agente de calibração para o propósito de quantificação das espécies *efundidas*, e (B) espécie química X que desejamos quantificar o volume *efundido* a partir de uma amostra.

Uma vez que sabemos o volume de hélio consumido no experimento e o valor da área associada a seu perfil de “efusão” (ver figura AV.7), podemos determinar um fator de calibração que nos permitirá quantificarmos as demais espécies efundidas durante uma tomada de medidas. Definimos esse fator da seguinte maneira:

$$F_{\text{Calibração}} = F_C = \left(\frac{v_{\text{He}}^C}{A_{\text{He}}} \right) \text{ em } \left(\frac{\text{cm}^3}{\text{unidade de área}} \text{ na CNTP} \right) \quad (12)$$

Enfim, para quantificarmos o volume das espécies efundidas, basta calcularmos as áreas associadas a cada perfil de efusão (*termograma*) e as multiplicarmos pelo fator de calibração, como definido acima na equação 12.

Como exemplo, voltemos ao nosso termograma fictício (*de um elemento X*) já apresentado anteriormente.

Depois de calculada a área associada ao termograma da espécie X, multiplicando-o pelo fator de calibração, determinado na equação 12, determinamos o volume efundido de X pela amostra em estudo, ou seja, colocando isso em forma de equação temos:

$$v_X = A_X \cdot F_C \text{ em } (\text{cm}^3 \text{ na CNTP}) \quad (13)$$

A(V).7 – Observações Importantes

- a) A importância do termograma associado ao gás de calibração não pousa somente na quantificação das espécies efundidas, mas também, na determinação, de fato, dos possíveis regimes de efusão. Ou seja, vamos supor, que por algum motivo qualquer, a bomba responsável pelo vácuo do sistema não mantenha sua velocidade de bombeamento constante no decorrer do experimento. Em decorrência disso, o tempo de residência de todas as espécies presentes na atmosfera sob análise irá aumentar e, conseqüentemente, a pressão detectada dessas espécies também sofrerá um aumento que, por sua vez, irá se refletir no sinal $\frac{dN}{dT}$ do termograma. Caso isso ocorra, em um sistema com calibração, será facilmente detectado por meio de uma simples análise no termograma de calibração (ver figura AV.8), pois, ao sabermos que o fluxo empregado para o

mesmo é constante durante todo o experimento, e que os aumentos observados têm como origem o próprio aumento da agitação térmica dos átomos e moléculas do sistema (*pelo aumento da temperatura aplicada*), qualquer outro aumento, então observado, no termograma de calibração, terá como origem algum problema no sistema. Detectada assim a região de temperaturas onde o sistema apresentou “*anomalia*” (*ou não*), somos enfim capazes de determinar, com grau de confiança suficiente, os regimes de efusão da amostra sob análise.

- b) Para efeito de comparação dos resultados obtidos em um experimento de efusão qualquer com qualquer outro apresentado na literatura, é importantíssimo, sobretudo para os dados relacionados à quantificação das espécies efundidas, que os sinais $\frac{dN}{dT}$ s estejam normalizados pelo volume da amostra.

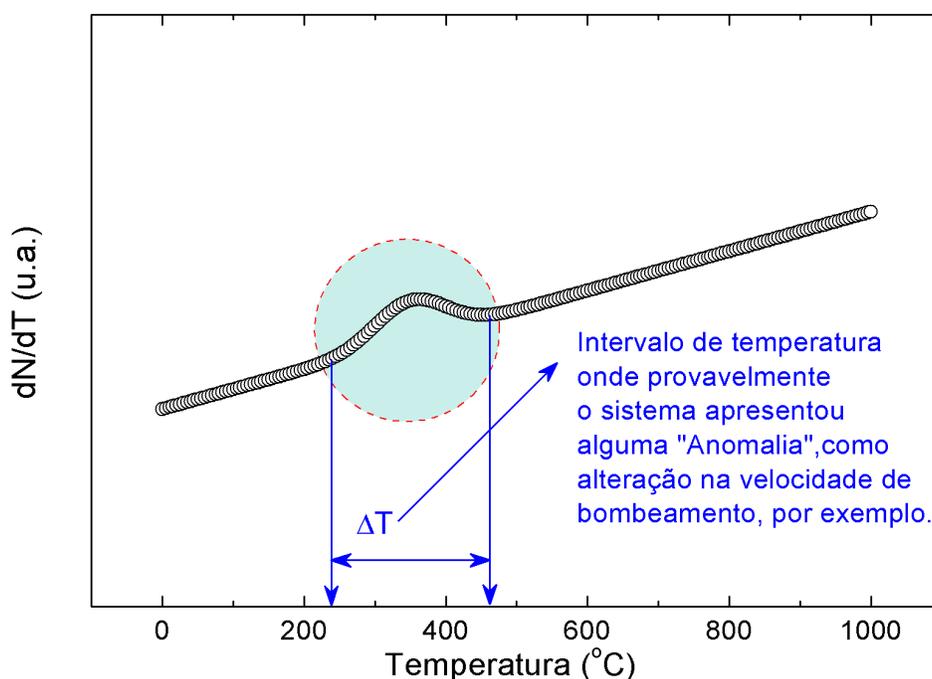


Figura AV.8 – Exemplo (simulado) de um termograma de calibração onde por algum problema no sistema, como alterações na velocidade de bombeamento do vácuo, podemos ser levados a falsas identificações de bandas de efusão nos demais termogramas para outras espécies químicas.

- c) Neste texto, apenas por efeito de simplificação da explicação, adotamos um exemplo de efusão com os dois regimes, isto é, efusão simples e efusão limitada por processo de difusão. Todavia, nada impede que dentro desses regimes

ocorram sub-regimes. Por exemplo, no caso da efusão simples, poderíamos ter nossa espécie X formando grupos de ligações químicas distintas com a matriz, ou então, estarmos lidando com uma matriz amorfa o suficiente para impor a mesma espécie X mais de um ambiente característico de difusão. Em ambos os casos colocados, teríamos então a presença de mais de uma banda de efusão (*signal em forma de gaussiana*), dentro de cada um dos dois regimes possíveis.

De modo a ilustrarmos isso que acaba de ser colocado, apresentamos a seguir (*ver figura AV.9*) um termograma retirado da literatura [14] referente à efusão de trítio (*isótopo radioativo do hidrogênio*) de uma amostra de silício. Note nos sinais A e D a presença de três bandas de efusão.

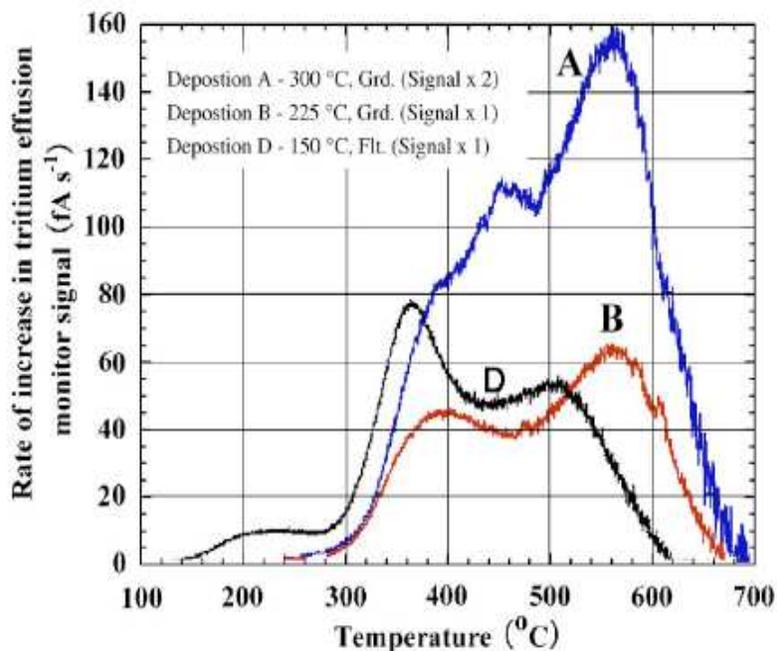


Figura AV.9 – Termogramas associados à efusão de trítio em amostras de silício amorfo hidrogenado, depositadas pela técnica de RF – PECVD a partir da decomposição do gás silana (SiH_4) em substratos aquecidos [14].

A(V).8 – Referências

- [1] J.A. Becker and C.D. Hartman, J. Phys. Chem. 57 (1953) 153.
- [2] G. Ehrlich, J. Phys. Chem. 60 (1956) 1388.
- [3] J. Eisinger, J. Phys. Chem. 29 (1958) 1154.

- [4] T.W. Hickmott and G. Ehrlich, *J. Phys. Chem. Solids* 5 (1958) 47.
- [5] J.A. Becker, *Solid State Physics* 7 (1958) 379.
- [6] L.A. Pétermann,
- [7] P.A. Redhead, *Vacuum* (1962) 203.
- [8] W. Beyer, *Physica B* 170 (1991) 105.
- [9] Y.L. Khait, R. Weil, R. Beserman, W. Beyer and H. Wagner, *Phys. Rev. B* 42 (1990) 9000.
- [10] Chris G. Van de Walle, *Phys. Rev. B* 49 (1994) 4579.
- [11] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 73rd ed., edited by D.R. Lide, *CRC Press*, Boca Raton, 1992.
- [12] W. Beyer and H. Wagner, *J. Appl. Phys.* 53 (1982) 8745.
- [13] J. Crank, *The Mathematics of Diffusion*, Clarendon, Oxford 1967.
- [14] N.P. Kherani, B. Liu, K. Virk, T. Kostas, F. Gaspari, W.T. Shmayda, S. Zukotynski and K.P. Chen, *J. Appl. Phys.* 103 (2008) 024906.

Apêndice VI – Retroespalhamento Rutherford (RBS – Rutherford Backscattering Spectrometry)

O texto a seguir (incluindo as figuras AVI.1 até AVI.4), tópicos A(VI).1 e A(VI).2, foi extraído, com pouquíssimas alterações, do tutorial intitulado: “ANÁLISE DE FILMES FINOS POR PIXE E RBS”, de autoria do Professor Manfredo Harri Tabacniks, do instituto de física da Universidade de São Paulo – USP. A íntegra do mesmo pode ser encontrada no seguinte sítio eletrônico:

<http://www2.if.usp.br/~lamfi/pixe&rbs.pdf>

A(VI).1 – Base Teórica

A técnica de RBS faz parte de um conjunto de métodos nuclear-espectroscópicos mais amplo, denominado genericamente de métodos de análise de materiais por feixe iônico, (IBA - *Ion Beam Analysis*). Esses métodos têm em comum a utilização de feixes de íons (H^+ , He^+ , He^{2+} ...) monoenergéticos, com energia da ordem de alguns *MeV* e dezenas de *nA* de corrente, sendo usados para a determinação da composição e perfil elementar em profundidade de filmes finos [1 – 5] e materiais em geral, lembrando sempre que esta técnica só é válida para a determinação de elementos, com massas atômicas, maiores que a do hélio. A energia dos íons de alguns *MeV/u. m. a.* (*unidade de massa atômica*) limita a profundidade analisada a alguns μm , por isso estas técnicas são também conhecidas como de caracterização de filmes finos.

Em retro-espalhamento Rutherford, as partículas monoenergéticas de um feixe de íons incidentes em átomos de uma amostra (*alvo*), são retro-espalhadas e detectadas por um detector que lhes mede a energia. Na colisão, parte da energia é transferida da partícula incidente para o átomo estacionário. A taxa de redução desta energia da partícula espalhada depende da razão das massas da partícula incidente e do átomo alvo, e permite determinar a identidade do átomo alvo, uma vez que, fixamos e/ou sabemos previamente os demais parâmetros de espalhamento (*a se mencionar mais adiante*).

Além disso, a distância à superfície do local onde ocorreu a colisão (*espalhamento*) pode ser inferida a partir da perda de energia da partícula em seu percurso no interior da amostra. Quando um íon se move através da matéria, ele perde sua energia por meio de inúmeras colisões com os elétrons no material (*Devido à reduzida dimensão do núcleo atômico a probabilidade de espalhamento nuclear é muito pequena quando comparada com a de interação com os elétrons, podendo por isso, ser desprezada em uma primeira aproximação*). Sendo a perda de energia diretamente proporcional ao comprimento da trajetória percorrida pela partícula no interior da amostra, é possível estabelecer uma escala de profundidade e associar a energia da partícula detectada ao local em que ocorreu a colisão.

Quando um feixe monoenergético de He^+ , colimado por um conjunto de fendas, é dirigido sobre uma amostra, a ser analisada, as partículas espalhadas do feixe, pela amostra, são detectadas em ângulo traseiro. Além da energia e corrente do feixe, os principais parâmetros experimentais de espalhamento são o ângulo θ , entre o feixe e o detector, também chamado ângulo de espalhamento, e o ângulo sólido de detecção Ω , como podem ser vistos na figura AVI.1 abaixo.

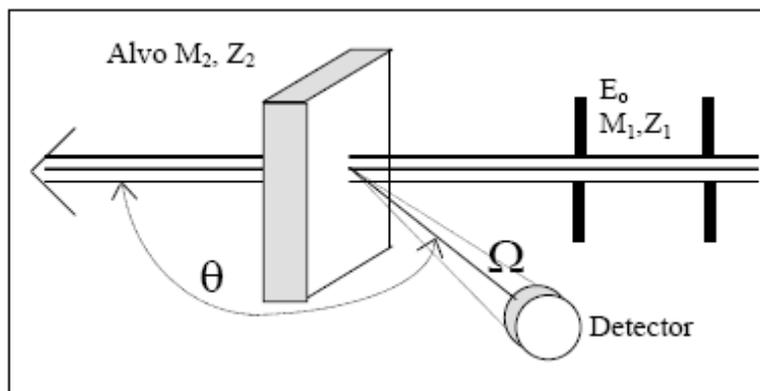


Figura AVI.1 – Esquema de um espalhamento elástico por ângulo traseiro de uma partícula incidente de massa M_1 por uma partícula alvo de massa M_2 , onde $M_2 > M_1$.

Nas condições das análises por RBS, a colisão entre partículas do feixe e átomos do alvo pode ser descrita como um espalhamento clássico, em campo de força central, entre duas massas puntiformes com carga positiva. A cinemática da colisão é independente das ligações eletrônicas e, portanto, insensível ao estado químico da amostra; sendo assim, RBS enxerga apenas elementos e não moléculas e/ou estados ligados.

Admitindo uma colisão elástica, conservações da energia e do momento linear, obtemos que a razão entre a energia da partícula espalhada E_1 e sua energia inicial E_0 , denominado fator cinemático K_M , pode ser escrito conforme equação 1 abaixo. À partir deste ponto adotamos os índices “1” e “2”, respectivamente, para partículas incidentes e espalhadas.

$$K_M = \frac{E_1}{E_0} = \left\{ \frac{\left[1 - \left(\frac{M_1}{M_2} \right)^2 \cdot \sin^2 \theta \right]^{1/2} + \frac{M_1}{M_2} \cos \theta}{1 + \frac{M_1}{M_2}} \right\}^2 \quad (1)$$

No caso limite onde $\theta = 180^\circ$ e fazendo $x = M_2/M_1$, a transferência de energia é máxima, e vale:

$$K_M^{180} = \left\{ \frac{1-x}{1+x} \right\}^2 \quad (2)$$

Uma vez que sabemos as energias, inicial e espalhada, é trivial encontramos a energia transmitida ao alvo, sendo a mesma dada por:

$$E_2^{180} = E_0 - E_1^{180} = E_0 \left\{ \frac{4M_1M_2}{[M_1+M_2]^2} \right\} \quad (3)$$

A colisão frontal, onde $\theta = 180^\circ$, é também a condição de máximo da derivada $\delta K_M / \delta M_2$, onde se tem máxima discriminação para átomos com pequena diferença de massa. Na prática, devido às dimensões físicas do detector, e do feixe, usa-se ajustar $\theta_{m\acute{a}x} \cong 170^\circ$. O poder de discriminar o sinal de dois átomos, numa mesma amostra, com pequena diferença de massa, é determinado pela capacidade do sistema analítico de resolver pequenas diferenças de energia das partículas espalhadas, ou seja, da resolução do detector e da eletrônica de detecção.

A probabilidade de se detectar as partículas espalhadas por átomos do alvo é dada pela secção de choque diferencial definida como:

$$\frac{d\sigma(\theta)}{d\Omega} = \frac{\left\{ \frac{\# \text{ partículas detectadas}}{\# \text{ total de partículas incidentes}} \right\}}{d\Omega \cdot t \cdot N} = \frac{A}{Q \cdot d\Omega \cdot t \cdot N} \quad (4)$$

Onde $t.N$, é o número de átomos de uma determinada espécie, por unidade de área na amostra.

Considerando a interação de natureza essencialmente *coulombiana* e o átomo alvo estacionário, a seção de choque no centro de massa (ou quando $M_1 \ll M_2$) é dada pela equação 5, logo abaixo. Esta é a fórmula clássica de *Rutherford*, obtida em 1911, que apesar de aproximada, já estabelecia a correta dependência de σ com E^{-2} e $\sin^{-4}(\theta/2)$. A equação 5 foi desenvolvida no sistema CGS. A conversão entre os sistemas CGS e SI pode ser feita substituindo respectivamente $e^2 \leftrightarrow q^2/4\pi\epsilon_0$.

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(E, \theta) = \left\{ \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4.E_C} \right\}^2 \frac{1}{\sin^4\left(\frac{\theta}{2}\right)} \quad (5)$$

Cabe aqui ressaltar que, em cálculos analíticos, deve-se usar fórmulas que consideram a energia de recuo do átomo alvo, o deslocamento do centro de massa, o potencial *coulombiano* efetivo, quando o parâmetro de impacto for grande, ou interações nucleares no caso de parâmetro de impacto pequeno (*conf. Chu, Mayer & Nicolet, 1978; Feldman & Mayer, 1986*).

A perda de energia, em análises de RBS, pode ser descrita como a soma de dois processos dominantes: interações do projétil com elétrons (*livres ou não*) e as colisões atômicas de baixo ângulo, também chamada perda de energia nuclear. Esta última, só é relevante para energias muito pequenas, bem menores que as usuais em análises de RBS, como pode ser observado no gráfico da figura AVI.2. Íons leves e rápidos, tais como He^+ , com energia da ordem de $2 MeV$, perdem-na principalmente por meio de colisões inelásticas com átomos da amostra, que resultam em excitações e ionizações eletrônicas. Apesar de ser um fenômeno quântico e discreto, o grande número de eventos que ocorre na frenagem de um íon, permite um tratamento macroscópico, como se fosse contínuo. Definindo x como a distância a partir da superfície do material (*profundidade*), a perda de energia costuma ser expressa de várias formas diferentes, dentre elas:

$$S = -\frac{dE}{dx} \left[\frac{eV}{\text{\AA}} \right] \quad (6)$$

$$s = -\frac{1}{\rho} \frac{dE}{dx} \left[\frac{eV}{\mu g/cm^2} \right] \text{ onde } \rho \text{ é a densidade de massa do meio} \quad (7)$$

$$\epsilon = -\frac{1}{N} \frac{dE}{dx} \left[\frac{eV}{at/cm^2} \right] = [eV \cdot cm^2] \text{ } N \text{ é a densidade atômica total do meio} \quad (8)$$

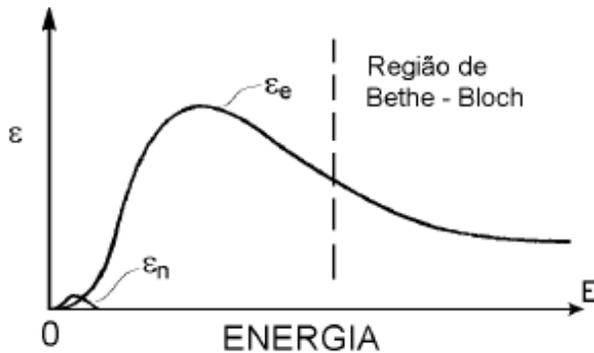


Figura AVI.2 – Curva genérica para a representação do poder de frenagem iônico dentro da matéria.

O desenvolvimento teórico, do poder de frenagem eletrônico, foi primeiramente formulado por *Bohr* em 1913. A formulação completa, também chamada de fórmula de *Bethe*, contém várias correções, desde a exclusão de elétrons fortemente ligados até correções relativísticas. Em linhas gerais, é necessário separar o fenômeno em colisões rápidas e lentas. O critério usado é a velocidade do íon, quando comparada com a velocidade média dos elétrons nas camadas ou subcamadas atômicas ou moleculares. Quando a velocidade do projétil é muito maior que a dos elétrons (*colisões rápidas*) o processo é visto como uma perturbação atômica pequena e repentina. Neste caso tem-se:

$$-\frac{dE}{dx} = \frac{4\pi Z_1^2 e^4}{m.v^2} \ln \left\{ \frac{2m.v^2}{I} \right\} \propto \frac{1}{E} \ln E \quad (9)$$

Onde v é a velocidade do projétil, m a massa do elétron e I a energia média de excitação eletrônica (da ordem de $10.Z_2$ medida em eV).

Quando $v > \langle v_e \rangle$, aprende-se que o poder de frenagem, para determinado projétil, aumenta à medida que sua energia diminui (o projétil *dispense mais tempo na vizinhança de um mesmo átomo*) e aumenta linearmente com a densidade eletrônica do meio. Todavia, no regime de baixa velocidade, quando $v < \langle v_e \rangle$, o projétil já não mais se

encontra totalmente ionizado, observa-se que o poder de frenagem cresce linearmente com a velocidade. O efeito combinado é uma curva como a da figura AVI.2, cujo máximo separa as duas regiões consideradas. Em análises de RBS trabalha-se em geral com energias de feixe perto ou acima do máximo da curva do poder de frenagem; nestas condições, S varia de 30 a 60 eV/Å.

Sendo que o poder de frenagem é aproximadamente constante nas condições em que se realizam análises RBS, a perda de energia de um feixe de íons em um filme fino com espessura th , é dada com boa aproximação por:

$$\Delta E(th) = \int_0^{th} \frac{dE}{dx} \cdot dx \cong \left. \frac{dE}{dx} \right|_{in} \cdot th \quad (10)$$

Onde $\left. \frac{dE}{dx} \right|_{in}$ é calculado em alguma energia intermediária entre a energia incidente E_o e $E(th) = E_o \cdot \left. \frac{dE}{dx} \right|_{in} \cdot th$. A hipótese de invariância de ϵ ou dE/dx ao longo da trajetória, cria uma escala linear entre ΔE e th , como pode ser observado na equação 10.

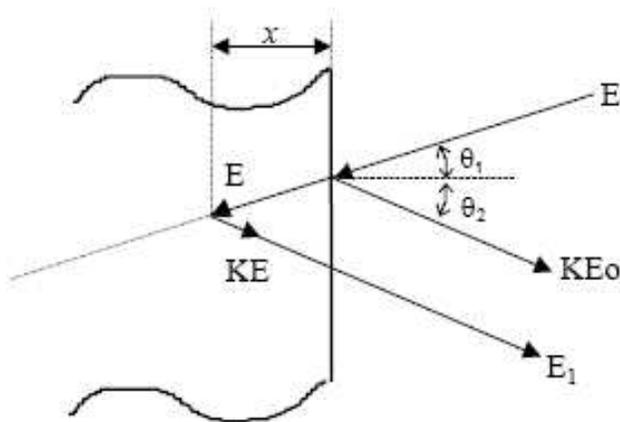


Figura AVI.3 – Esquemática de parâmetros e coordenadas para a definição de fator de perda de energia $[S]$ e fator de seção de choque de frenagem $[\epsilon]$ em fenômeno de retroespalhamento Rutherford.

Partículas espalhadas no interior de uma amostra perdem energia tanto no caminho de entrada como no caminho de saída, rumo ao detector. No esquema da figura AVI.3 acima, partículas de um feixe com energia E_o incidentes com ângulo θ_1 , penetram até a profundidade x , e emergem com energia E_1 e ângulo θ_2 . (note que ϑ_2 é o suplemento do ângulo ϑ definido na figura AVI.1) Os ângulos θ_1 e θ_2 são definidos sempre positivos, independentemente do lado que estiverem, relativamente ao eixo normal da amostra.

Supondo constante o poder de frenagem nos percursos de entrada e saída:

$$E = E_0 - \frac{x}{\cos\theta_1} \frac{dE}{dx} \Big|_e \quad (11)$$

$$E_1 = K \cdot E - \frac{x}{\cos\theta_2} \frac{dE}{dx} \Big|_s \quad (12)$$

Combinando as equações acima colocadas:

$$\Delta E_d = K \cdot E_0 - E_1 = [S] \cdot x \quad (13)$$

Onde ΔE_d é a diferença de energias das partículas detectadas, espalhadas na superfície e na profundidade x da amostra. $[S]$ é denominado fator de poder de frenagem e estabelece uma escala linear entre a energia E_1 da partícula detectada e a profundidade de espalhamento x .

A(VI).2 – Analisando o Espectro de RBS

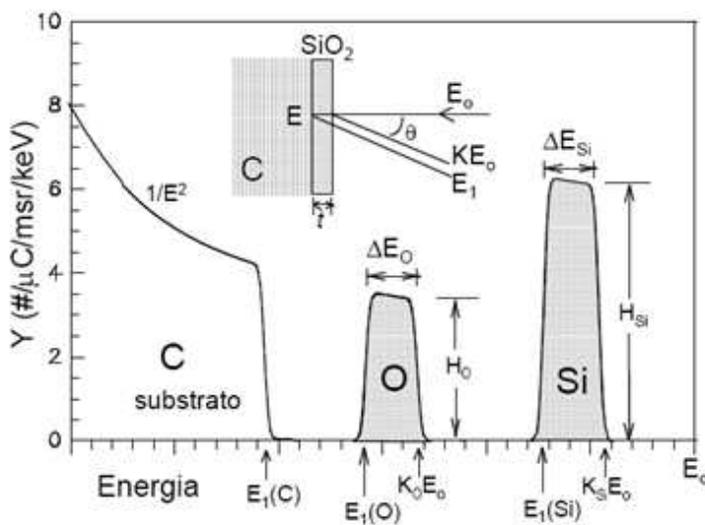


Figura AVI.4 – Filme de 300 nm de oxido de silício (SiO_2) simulado em substrato de carbono (C).

Um espectro RBS é um gráfico da intensidade (*taxa de contagens*) em função da energia das partículas detectadas. Um espectro é na realidade um histograma onde o eixo das energias (*abscissa*) é dividido em 512 ou 1024 canais. Cada canal

corresponde a um pequeno intervalo de energia, da ordem de $5 \text{ keV}/\text{canal}$. O espectro

de uma análise RBS de um filme fino de SiO_2 com espessura $t = 300\text{nm}$, depositado sobre carbono, está na figura AVI.4. Conforme o diagrama inserido, o feixe de íons que incide na amostra com energia E_0 , é espalhado na superfície, com energia $K_O E_0$ ou $K_{Si} E_0$, (equação 1), dependendo do átomo com que tenha colidido. Ao atingir a interface com o substrato, a energia do feixe é $E = E_0 - \Delta E$. Em primeira aproximação, ΔE pode ser calculado com a equação 10. Acontece que para determinar dE/dx do filme, é necessário saber sua estequiometria, a qual, em geral, é a incógnita do problema. No caso, usam-se métodos iterativos e programas de computador que permitem simular espectros RBS para uma dada composição/estrutura da amostra. Na interface, as partículas do feixe são espalhadas com energia $K_C E$, caso colidam com átomos de carbono, $K_O E$, se colidirem com oxigênio e $K_{Si} E$ se colidirem com átomos de silício. As partículas espalhadas, cada qual com sua energia, são, mais uma vez, freadas em seu caminho de saída através do filme, rumo ao detector, emergindo respectivamente com energias:

$$\left. \begin{aligned} E_1(C) &= K_C E_0 - [S].th \\ E_1(O) &= K_O E_0 - [S].th \\ E_1(Si) &= K_{Si} E_0 - [S].th \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

Em um filme fino como o da figura AVI.4, a largura dos picos elementares no espectro RBS é dada por:

$$\left. \begin{aligned} \Delta E_O &= [S]_O^{meio}.th \\ \Delta E_{Si} &= [S]_{Si}^{meio}.th \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

Onde $[S]_y^{filme}$ indica que no cálculo de $[S]$ usa-se o fator cinemático K_y e o poder de frenagem do meio (SiO_2).

A altura, Y_k , das contagens no canal k , em um espectro multicanal, é o número de eventos com energia entre E_k e $E_k - \delta$. A relação mostrada na equação 13, e sua derivação subsequente, permite associar a cada canal com largura δ , uma “fatia” da amostra com espessura $x = \delta/[S]$. Dessa forma, o número de eventos H_k , coletados num canal, é

função da espessura da fatia na amostra e do número de unidades espalhadoras (*átomos da espécie i*) na “fatia”, sendo dado por:

$$H_k = \sigma_i(E_k) \cdot \Omega \cdot Q \cdot N_i \left(\frac{x_i}{\cos\theta_i} \right) \quad (16)$$

Onde a espessura foi corrigida pelo fator $(\cos \theta)^{-1}$ devido ao ângulo de incidência não ser normal à superfície. Usando a equação 15, substituindo $[S_0]/N = [\varepsilon_0]$ e supondo válida a aproximação de superfície (equação 10), temos que o número de eventos detectados será:

$$H = \sigma_i(E_0) \cdot \Omega \cdot Q \cdot n_i \left[\frac{\delta}{(\varepsilon_0)_i^{\text{meio}} \cos\theta_1} \right] \equiv H_0 \quad (17)$$

Onde o índice “o” explicita a importante condição de espalhamento na superfície e $[\varepsilon_o]$ é o fator de secção de choque de frenagem:

$$[\varepsilon] = \left[\frac{K \cdot \varepsilon(E_0)}{\cos\theta_1} + \frac{\varepsilon(K \cdot E_0)}{\cos\theta_2} \right] \quad (18)$$

A equação acima mostra que a altura de um espectro RBS, no canal correspondente ao elemento *i* na superfície da amostra, é diretamente proporcional a:

- a) Q , o número total de partículas incidentes na amostra;
- b) $n_i = N_i/N$, a fração atômica do elemento *i* na amostra (*filme*) cuja densidade atômica total vale $N = \sum N_i$.
- c) $\sigma(E_0)$, a secção de choque diferencial média (*média sobre o ângulo sólido Ω*) calculada para o elemento *i* e feixe com energia E_0 ;
- d) Ω , o ângulo sólido de detecção;
- e) δ , a faixa de energia definida por um canal (*keV/canal*), que é determinada pela eletrônica de detecção;
- f) $[\varepsilon_o]$, o fator de secção de choque de frenagem;
- g) $(\cos\theta_1)^{-1}$, o inverso do ângulo de incidência do feixe na amostra medida em relação à normal.

Para maiores detalhes sobre a história, detalhes teóricos e técnicos, e exemplos das mais diversas aplicações da técnica de RBS, sugerimos fortemente a literatura apresentada na referência 6.

A(VI).3 – As Simulações no Software RUMP

Como exposto logo acima, são vários os parâmetros de espalhamentos a serem considerados em uma simulação, de modo a determinarmos a estequiometria de um filme fino, em geral, a incógnita a ser desvendada. Entretanto, a maioria desses parâmetros são previamente conhecidos, em função dos valores usualmente fixados em montagens experimentais de RBS.

O grande sucesso dessas análises com feixes de H^+ e He^+ com energia da ordem de 2 MeV , deve-se, entre outros, à possibilidade de se modelar teoricamente os espectros experimentais com excelente precisão a partir de técnicas que utilizam primeiros princípios, apenas supondo um espalhamento clássico em campo de força central.

Especificamente nas análises aqui apresentadas, utilizaremos o software “RUMP” [7] para gerar as simulações de espectro de retroespalhamento. A se saber, de maneira bastante concisa, a construção de uma simulação inicia-se com a composição de um filme em camadas (“*lays*”) onde, no caso mais simples a se simular, imaginamos nosso filme composto por apenas duas camadas, sendo uma delas o filme fino (*amostra de interesse*) enquanto a segunda representará o substrato onde depositamos ou crescemos o mesmo. Ao se compor cada camada, facilita-se de maneira contundente o conhecimento prévio (*mesmo que aproximado*) da espessura do filme e de sua possível estequiometria, sendo esta última, a principal incógnita de nosso problema. O estabelecimento final da estequiometria do filme, para cada um de seus elementos constituintes, dá-se por meio da reconstrução do sinal obtido, através de medidas de retroespalhamento *Rutherford*, até que se obtenha o melhor ajuste possível entre os sinais, medido e simulado, do material sob investigação.

A cada elemento constituinte de uma camada proposta, o software RUMP, estabelece para o mesmo, uma distribuição gaussiana dentro da espessura proposta, contudo, muitas vezes (*como neste trabalho*) estamos interessados em investigar o aprisionamento de certos elementos em matrizes finas (*filmes finos*), que por sua vez, também muitas vezes, não se distribuem de maneira gaussiana no interior das matrizes hospedeiras. A se depender de vários parâmetros, dentre eles a técnica de confecção das amostras, o tipo de material, condições de deposição e/ou crescimento empregadas e etc., o elemento aprisionado pode apresentar predileções a se estabelecer mais ao interior do filme, perto da interface filme / substrato, em detrimento da superfície ou o contrário.

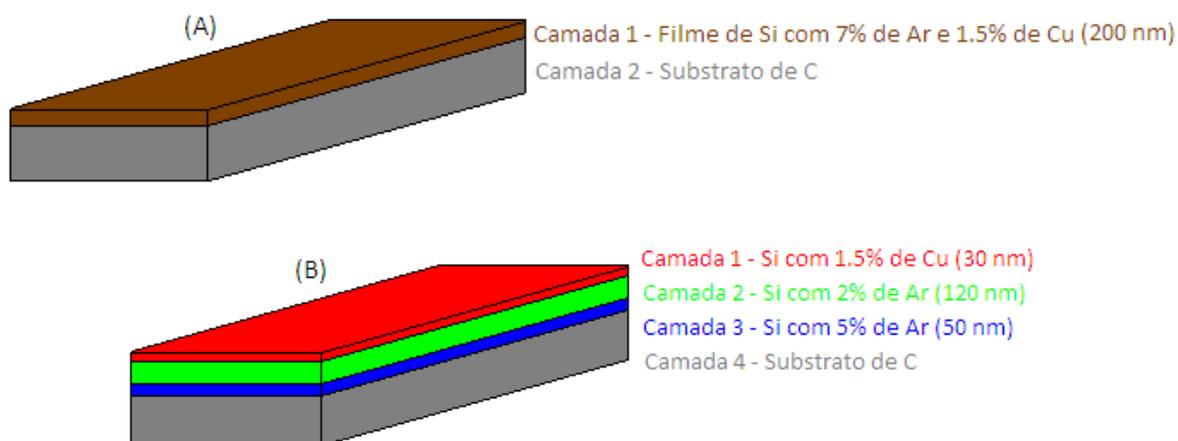


Figura AVI.5 – Esquemática gráfica, não em escala, para as duas simulações de um filme de Si com Ar e Cu: (A) Composição simples para um filme de duas camadas com Ar e Cu distribuídos de maneira gaussiana ao longo de todo o filme. (B) Composição do filme em três camadas a se simular uma distribuição não homogênea tanto para Ar quanto para Cu no interior do filme de Si.

Nesse ponto fica então a seguinte pergunta: como gerar uma simulação para filmes, cujos sinais para alguns (*ou mesmo todos*) de seus elementos constituintes, seguem uma comportamento de distribuição “*não gaussiano*” dentro do espectro de RBS?

A resposta é:

Imaginar o filme em si, como uma composição multicamadas, onde cada camada i possui uma espessura th_i , com composição estequiométrica independente.

De maneira a exemplificar graficamente esta abordagem, abaixo são apresentadas duas simulações para um filme de silício, em substrato de carbono, de 200 nm de espessura, com incorporação de 7% de argônio e uma contaminação de cobre de 1.5%. Na primeira, fixamos distribuições gaussianas tanto para o *Ar* quanto para o *Cu* (ver figura AVI.5(A) na página anterior), enquanto para a segunda estabelecemos que 5% dos 7% totais de *Ar*, estejam contidos nos 50 nm próximos à interface filme/substrato e os demais 2% de *Ar* nos 120 nm acima, na continuação do filme; para a contaminação de *Cu* vamos supor que por algum motivo, a fase final dos 30 nm de deposição tenha sido o único momento a ser atingido por tal infortúnio (ver figura AVI.5(B) na página anterior). Notem a mudança significativa no espectro de espalhamento final (ver figura AVI.6) provocada pela distribuição interna, não homogênea, de *Ar* e *Cu* no filme de *Si*.

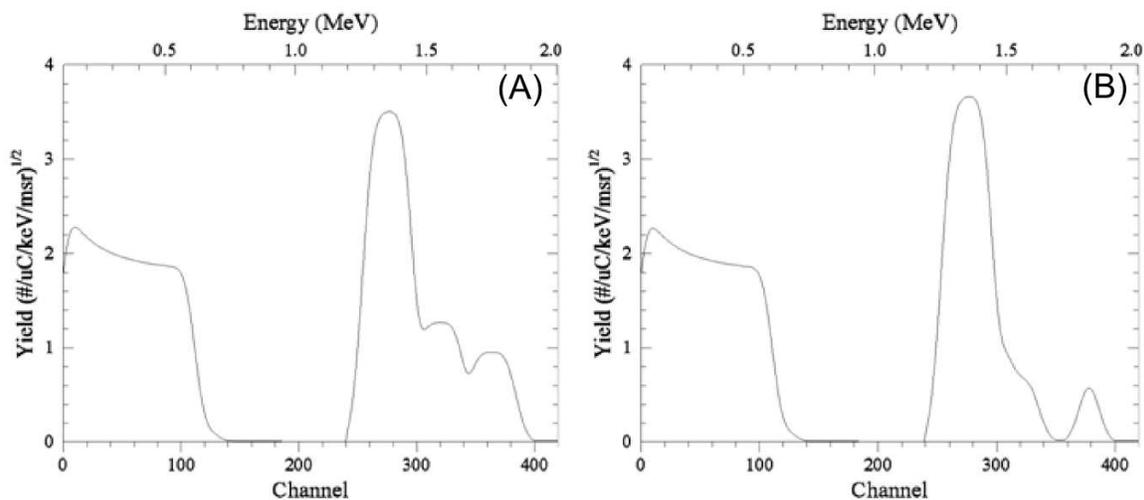


Figura AVI.6 – (A) Espectro simulado para o caso mais simples (figura AVI.5(A)) em duas camadas para um filme fino de *Si* de 200 nm com *Ar* e *Cu* em seu interior e (B) simulação para a composição do filme de *Si* em três camadas (figura AVI.5(B)) objetivando mostrar a mudança no padrão de espectro RBS.

A fim de se tornar mais claro o processo de simulação do espectro de RBS pelo RUMP, apresentamos na figura AVI.7 a seguir, a desconstrução do sinal, para cada camada proposta, mostrando de maneira independente a contribuição, em termos de sinal, de cada uma das mesmas no espectro final.

A questão de se imaginar um filme como uma composição multicamadas foi apresentada pois, em algumas das amostras de carbono amorfo com incorporação de xenônio (*a-C:Xe*, apresentadas no capítulo 5), fez-se necessário compor a simulação do filme com mais de uma camada, a fim de se obter de maneira mais fidedigna o espectro real de RBS. Além disso, esta capacidade de identificação e localização elementar no interior do filme é bastante interessante do ponto de vista que nos abre a possibilidade da identificação de possíveis deslocamentos do elemento aprisionado dentro de sua matriz hospedeira em função de algumas variáveis como temperatura (*para casos de estudos de annealing ou termoestabilidade*) e tempo, por exemplo.

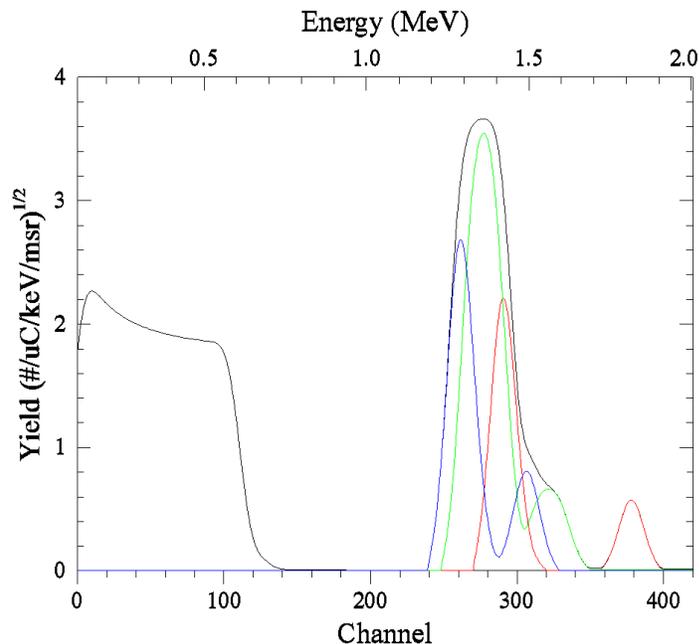


Figura AVI.7 – Desconstrução do sinal simulado de RBS para a composição multicamadas proposta para o filme de Si, com Ar e Cu distribuídos de maneira não homogênea ao longo do filme, em substrato de C. As cores seguem o padrão de distribuição das camadas apresentadas na figura AVI.5(B).

A(VI).4 – Referências

- [1] – M Gartner, P Osiceanu, M Anastasescu, T Stoica et al., *Thin Sol. Films*, 516 (2008) 8184 – 8189.
- [2] – Z Kántor, EL Papadopoulou, E Aperathitis, JL Deschanvres et al., *Thin Sol. Films*, 516 (2008) 8136 – 8140.
- [3] – D Datta and SR Bhattacharyya, *Appl. Surf. Sci.*, 255 (2008) 2075 – 2079.
- [4] – A Tunuogi, F Tancziko, Z Osvath, F Paszti, *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B – Beam Interactions With Materials and Atoms*, 22 (2008) 4916 – 4920.
- [5] RE Jones, R Broesler, KM Yu, JW Ager et al., *J. Appl. Phys.*, 104 (2008) Article # 123501.
- [6] WK Chu, JW Meyer and MA Nicolet, *Backscattering Spectrometry*, Academic Press, New York – 1978.
- [7] <http://rump-and-genplot.software.informer.com/>