

**FACULDADE DE ENGENHARIA ELÉTRICA E DE COMPUTAÇÃO  
DEPARTAMENTO DE SEMICONDUTORES, INSTRUMENTOS E FOTÔNICA**



**Tese de Doutorado**

**Deposição de estruturas carboníferas por processo eletroquímico  
através de solução orgânica em temperatura ambiente**

**Tese de doutorado** apresentada à Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia Elétrica. Área de concentração: Eletrônica, Microeletrônica e Optoeletrônica.

**Jackson Tsukada**

Orientador: Prof. Dr. Vitor Baranauskas  
Co-orientador: Dr. Alfredo Carlos Peterlevitz

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Vitor Baranauskas (presidente)  
Prof. Dr. Peter Jürgen Tatsch (membro interno)  
Dr. Helder José Ceragioli (membro interno)  
Prof. Dr. Francisco Tadeu Degasperi (membro externo)  
Prof. Dr. Reinaldo Francisco Teófilo (membro externo)

Campinas, SP – Brasil  
Julho – 2009

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE - UNICAMP

T789d Tsukada, Jackson  
Deposição de estruturas carboníferas por processo eletroquímico através de solução orgânica em temperatura ambiente / Jackson Tsukada. --Campinas, SP: [s.n.], 2009.

Orientadores: Vitor Baranauskas, Alfredo Carlos Peterlevitz.

Tese de Doutorado - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação.

1. Carbono. 2. Eletrólito. 3. Alcool. 4. Água. I. Baranauskas, Vitor. II. Peterlevitz, Alfredo Carlos. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação. IV. Título.

Título em Inglês: Deposition of carbon structures by electrochemical process through organic solution at room temperature

Palavras-chave em Inglês: Carbon, Electrolyte, Ethanol, Water

Área de concentração: Eletrônica, Microeletrônica e Optoeletrônica

Titulação: Doutor em Engenharia Elétrica

Banca examinadora: Peter Jürgen Tatsch, Helder José Ceragioli, Francisco Tadeu Degasperi, Reinaldo Francisco Teófilo

Data da defesa: 03/07/2009

Programa de Pós Graduação: Engenharia Elétrica

## COMISSÃO JULGADORA - TESE DE DOUTORADO

**Candidato:** Jackson Tsukada

**Data da Defesa:** 3 de julho de 2009

**Título da Tese:** "Deposição de Estruturas Carboníferas por Processo Eletroquímico Através de Solução Orgânica em Temperatura Ambiente"

Prof. Dr. Vitor Baranauskas (Presidente): *Baranauskas*

Prof. Dr. Reinaldo Francisco Teófilo: *Reinaldo Francisco Teófilo*

Prof. Dr. Francisco Tadeu Degasperi: *Francisco Tadeu Degasperi*

Dr. Helder José Ceragioli: *Helder José Ceragioli*

Prof. Dr. Peter Jürgen Tatsch: *Peter Jürgen Tatsch*

A Deus pela  
oportunidade concedida.  
Aos meus pais Koiti e  
Toyoka, minha esposa  
Jaci e aos dois grandes  
amigos Fátima e César  
Tofano.

## **Agradecimentos**

Ao prof. Dr. Vitor pela competência, dedicação, discussões, orientação neste trabalho e por ter acreditado que eu poderia chegar até aqui.

Ao Dr. Alfredo pela co-orientação, dedicação, competência, pelas discussões e conhecimentos proporcionados durante o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Dr. Helder pelas sugestões dadas durante o desenvolvimento deste trabalho.

A minha irmã Andréia, meu cunhado Théo Marlon e meu sobrinho Rafael pelo apoio e incentivo.

Ao Márcio Sampaio Pinto pelo auxílio nas caracterizações das amostras por microscopia Raman e microscopia eletrônica de varredura.

Ao professor Rubens da Faculdade de Engenharia Mecânica da UNICAMP por ter disponibilizado o laboratório de microscopia óptica para a realização do trabalho.

A Alessandra Cremasco pelo auxílio nas imagens de microscopia óptica.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) pela realização de caracterização das amostras por microscopia eletrônica de varredura.

A todos os funcionários do Centro de Componentes e Semicondutores (CCS).

Ao Dr. Luiz Henrique Bonani pelo apoio e sugestão durante o desenvolvimento do trabalho.

Aos funcionários da seção de manutenção da Faculdade de Engenharia Elétrica e Computação da UNICAMP.

Aos amigos Juliana Batista, Mariana Pasqueto, Hudson Zanin, Kleber Betini, Celso Kaminishikawahara, Indayara, Lídia, Judson, Carol, Érika, Scheila, Mathias, Roberto Ianini, Mauro Amorim, Juvenil, Diego Alan, Aleixo Júnior, Rojas e Carla do Departamento de Semicondutores, Fotônica e Instrumentação pelo apoio, incentivo e momentos agradáveis.

A todos os funcionários da CPG e as funcionárias do DSIF, Jaqueline Bisson, Giane e Isabel Cristina.

Expresso meus agradecimentos também a todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

Finalmente, agradeço ao CNPq, pelo auxílio financeiro através da bolsa de estudos.

## Resumo

O presente trabalho trata da síntese de materiais carboníferos pela técnica de eletrodeposição na fase líquida realizada em temperatura ambiente. Durante o processo de deposição, foi utilizada uma célula eletrolítica de arranjo simples e diferença de potencial, entre os eletrodos, não superior a 300V. A solução utilizada foi etanol puro bem como água deionizada misturada com etanol. As amostras foram caracterizadas por microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia Raman. Dentre o conjunto de amostras produzidas, houve as que apresentaram estruturas de Carbono Tipo Diamante (DLC) e diamante. O interesse na técnica de eletrodeposição na fase líquida justifica-se pela possibilidade de sintetizar materiais de carbono em baixas temperaturas.

**Palavras Chave:** Diamante, Carbono, Carbono Tipo Diamante DLC e Etanol.

## Abstract

This work describes the synthesis of carbon materials by the liquid phase electrodeposition technique performed at room temperature. During the process of deposition, was used an electrolytic cell with potential difference between the electrodes not exceeding 300V. The solution used was pure ethanol well as deionized water mixed with ethanol. The samples were characterized by optical microscopy, scanning electron microscopy and Raman spectroscopy. Among the set of samples produced, there were those that presented structures of Diamond-Like Carbon (DLC) and diamond. The interest in the liquid phase electrodeposition technique is justified by the possibility of synthesizing carbon materials at low temperatures.

**Key Words:** Diamond, Carbon, Diamond-Like Carbon DLC and Ethanol.

## Sumário

<b>Agradecimentos .....</b>	<b>v</b>
<b>Resumo .....</b>	<b>vii</b>
<b>Abstract .....</b>	<b>vii</b>
<b>Capítulo 1 - Introdução.....</b>	<b>1</b>
1.1. Processo eletroquímico .....	1
1.2. Elemento carbono .....	3
1.2.1. Grafite .....	3
1.2.2. Diamante .....	4
1.2.3. Fullerenos .....	5
1.2.4. Nanotubos de Carbono .....	6
1.2.5. Formas Amorfas do Carbono .....	8
1.2.6. DLC (Carbono Tipo Diamante).....	9
<b>Referências .....</b>	<b>10</b>
<b>Capítulo 2 - Procedimento Experimental.....</b>	<b>12</b>
2.1. Montagem da Célula Eletrolítica.....	12
2.2. Técnicas de Caracterização .....	14
2.2.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	14
2.2.2. Espectroscopia Raman.....	16
<b>Referências .....</b>	<b>19</b>
<b>Capítulo 3 - Resultados e Discussões .....</b>	<b>20</b>
3.1. Resultados em função da diferença de potencial (DDP) .....	20
3.1.1. Amostras Diamantíferas.....	20
3.1.2. Amostras com DLC evidente.....	30
3.1.2.1. Cálculo da Razão das Intensidades ( $I_D/I_G$ ) do DLC em função da DDP.....	38
3.2. Resultados em função da Composição do eletrólito .....	40
3.2.1. Amostras Diamantíferas.....	40
3.2.2.1. Cálculo da Razão das Intensidades ( $I_D/I_G$ ) do DLC em função da composição do eletrólito .....	44
3.3. Picos não identificados .....	50
<b>Referências .....</b>	<b>56</b>
<b>Capítulo 4 - Desdobramento de espectros em picos componentes.....</b>	<b>59</b>



4.1. Descrição do Ajuste de Curvas ( <i>Curve Fitting</i> ).....	59
4.1.1. Picos Componentes dos Espectros.....	60
4.2. Estudo dos picos supostamente relacionados a trans-poliacetileno .....	71
<b>Referências .....</b>	<b>78</b>
 <b>Capítulo 5 - Mecanismo de Crescimento .....</b>	 <b>79</b>
5.1. Comportamento da corrente em relação ao tempo de deposição .....	79
5.2. Densidade de corrente das amostras e análise do aumento da DDP.....	82
5.3. Suposição sobre o mecanismo de crescimento das estruturas carboníferas .....	85
<b>Referências .....</b>	<b>89</b>
 <b>Capítulo 6 - Conclusão .....</b>	 <b>90</b>

# Capítulo 1

## Introdução

### 1.1-Processo Eletroquímico

A eletroquímica é uma ciência multidisciplinar de imensa importância prática e teórica, combinando principalmente a química, a física e ciência do estado sólido. Esta técnica utilizada na indústria é aplicada para depositar metais para fabricação de circuitos integrados, revestimento cerâmico sobre metais e outros.

O processo eletroquímico tem atraído muita atenção devido à baixa temperatura no substrato, a simplicidade experimental e fácil operação. Uma variedade de substratos que são condutores pode ser usada para a deposição eletroquímica. Esta técnica permite o uso de um amplo número de substratos, pois possibilita a síntese de filmes de carbono em temperaturas menores que 100°C [1]. Existe evidência experimental de que a maioria dos materiais que podem ser depositados a partir da fase vapor podem também ser depositados na fase líquida e vice-versa [2]. A primeira tentativa em depositar filmes de carbono por eletrodeposição foi realizada em 1992 por Namba [3]. Namba obteve filmes de carbono através do etanol puro em uma temperatura de deposição inferior a 70°C.

A partir desta data, outros trabalhos surgiram mostrando crescimento de filmes de carbono pelo emprego do método de síntese na fase líquida com diferentes solventes orgânicos e com temperaturas inferiores a 100°C [2,4-7]. As fontes de carbono (solventes orgânicos) mais utilizadas tem sido: etanol, metanol, etileno glicol, nitroetano, acetonitrila, nitrometano e ácido acético em água [1,8]. X. Yan et al. [9] utilizaram solução de metanol misturado com uréia e obtiveram filmes de Carbono Tipo Diamante (DLC) dopados com nitrogênio em substratos de silício com potencial aplicado entre os eletrodos de 800 V e densidade de corrente igual a 22 mA/cm<sup>2</sup>.

Kundoo et al. [10] empregaram, como solução, cânfora misturada com metanol para deposição de filmes de DLC sobre substratos de silício e um potencial aplicado entre os eletrodos na faixa de zero a 3000 V.

Há trabalhos que relatam solução orgânica misturada em água deionizada. S. Gupta et al. [11], utilizaram água deionizada misturada em ácido fórmico, variando a quantidade

do ácido fórmico na água de 0,5% a 10% v/v, com temperatura de deposição de 300 e 360 Kelvin. O espaçamento entre o catodo e o anodo foi em torno de 0,7 cm. O filme depositado foi DLC, observando que com um potencial baixo e com uma concentração de 0,5% em água (menor concentração) os grãos formados foram mais compactos, o que não ocorreu com potencial mais elevado.

He et al. [12], relatam que fazendo-se uma avaliação das deposições realizadas após o ano de 2000, os líquidos mais adequados para deposição de filmes de carbono seriam primeiramente a acetonitrila; em segundo lugar o metanol e por último o etanol. Esta ordem seria estabelecida conforme a constante dielétrica e a viscosidade. Isso teria sido confirmado após pesquisas realizadas por Zhu et al. [13], que relatam que líquidos (solventes orgânicos) com elevada constante dielétrica, elevado momento dipolo e com baixa viscosidade são as fontes de carbono mais adequadas para eletrodeposição de filmes de carbono. A maioria dos trabalhos encontrados na literatura fez uso de fonte DC com o potencial aplicado entre os eletrodos variando de 10 V – 3000V e com corrente elétrica na ordem de grandeza de mA.

Também têm sido empregados métodos de pré-tratamento do substrato, por poderem induzir a nucleação e melhorar a adesão do filme [1].

Sun et al. [14] mostraram o crescimento de filmes de diamante sobre uma camada previamente formada sobre o substrato. Esta camada inicial consiste de filme de DLC crescido por eletrodeposição de etanol e depois submetidos ao processo de deposição química a partir da fase vapor assistido por filamento quente (HFCVD), do inglês “Hot Filament Chemical Vapor Deposition”. A finalidade da camada inicial tem sido de melhorar a nucleação e o crescimento do filme de diamante.

Z. Sun et al. [15] também relatam o uso da técnica de eletrodeposição utilizando o etanol como solução. O filme foi obtido com potencial aplicado entre os eletrodos variando de 400V – 1000 V.

A espectroscopia Raman, utilizada na caracterização das amostras, tem mostrado diferentes estruturas crescidas sobre o substrato, além de estruturas de diamante. A análise tem sido realizada em diferentes locais da área depositada, mostrando diferentes estruturas do filme depositado.

Este trabalho teve por objetivo crescer estruturas carboníferas sobre substratos de Si tipo n, com baixas tensões (80V – 300V) e em temperatura ambiente, sem fazer uso de qualquer pré-tratamento no substrato.

## **1.2-Elemento Carbono**

O carbono é um elemento singular entre os elementos químicos da tabela periódica, pelo fato de apresentar grande facilidade para formar ligações químicas com outros átomos de carbono ou átomos de outros elementos químicos, o que o torna um elemento extremamente versátil para a formação de compostos.

A habilidade para formar diferentes tipos de ligações químicas resulta em uma grande variedade de formas alotrópicas dotadas de propriedades peculiares.

Os alótropos mais conhecidos do carbono são grafite e o diamante, sendo que há os que consideram os fulerenos e nanotubos de carbono como novas formas alotrópicas [16]. Toda essa diversidade de estruturas e, conseqüentemente, de propriedades físico-químicas, estão relacionadas com a capacidade do átomo de carbono de formar três diferentes orbitais híbridos  $sp$ ,  $sp^2$  ou  $sp^3$  ao formar ligações químicas [17].

Além das formas alotrópicas, em que se encontra no meio ambiente, o carbono é constituinte de materiais produzidos tecnologicamente que podem, por exemplo, ser aplicados nas áreas de eletrônica, médica e mecânica. Das formas alotrópicas citadas, existem também outras formas de carbono que são as amorfas, ou que apresentam baixo grau de cristalinidade [18].

### **1.2.1 – Grafite**

A forma alotrópica mais comum do carbono é a grafite. A grafite compõe-se de átomos de carbono de hibridização  $sp^2$ , que são aqueles ligados a outros três átomos vizinhos que se arranjam em um plano em anéis hexagonais [19]. O comprimento da ligação C-C  $sp^2$  é 1,42 Å. Devido ao alto ponto de fusão e alta condutividade térmica, a grafite é utilizada na construção de revestimentos de refratários, cadinhos para indústria de

fundição, fabricação de pontas para lapiseiras, escovas de motores que necessitam condução elétrica e pouco atrito, etc.

Na figura 1.1 é representada a estrutura cristalina da grafite.

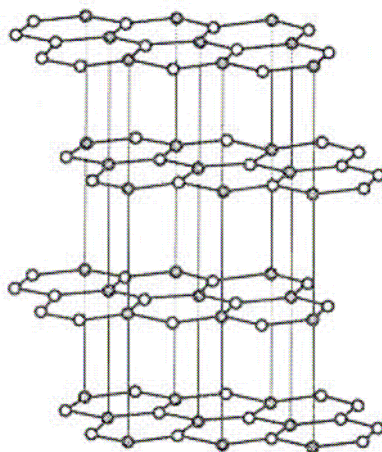


Figura 1.1 – Estrutura cristalina da grafite [16].

### 1.2.2 – Diamante

A forma alotrópica do carbono com ligações químicas  $sp^2$  é mais forte que a forma com ligações  $sp^3$  encontradas no diamante, cujo tipo de ligação foi descoberto no século XVIII. O diamante encontrado na natureza é produto de fenômenos naturais, encontrados entre 140 e 190 km de profundidade do solo, em que a temperatura varia de 1100 °C a 1400°C, sendo condições ótimas para a formação do diamante. O diamante é formado por átomos de carbono que têm por vizinhos outros quatro átomos idênticos, posicionados nos vértices de um tetraedro, que se repetem em uma rede tridimensional. Essa configuração ocorre devido à hibridização  $sp^3$  e à forma da estrutura do diamante, que também confere propriedades particulares a esse material, tais como alta densidade (3,51 g/cm<sup>3</sup>), alta dureza devido a firme rede tetraédrica do carbono, alta condutividade térmica (acima de 18 W/cm.°C em 25 °C, que é cerca de cinco vezes superior a do cobre) e alta resistividade elétrica (10<sup>16</sup> Ω.cm a 25° C) [18]. O comprimento de ligação entre os átomos de carbono

híbridos  $sp^3$  no diamante é de 1,56 Å. O diamante dentre todos os compostos conhecidos na natureza é o que apresenta o maior número de ligações químicas por unidade de volume. A Figura 1.2 representa uma estrutura cristalina do diamante.

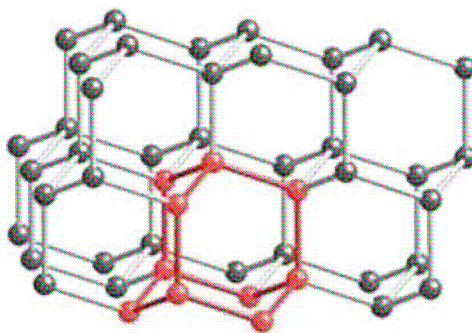


Figura 1.2 – Estrutura cristalina do diamante [16].

### 1.2.3 – Fullerenos

Além das estruturas de carbono apresentadas anteriormente, uma outra forma alotrópica do carbono foi descoberta acidentalmente em 1985 por Kroto et al. [20], conhecida como fullerenos. Essa forma alotrópica se apresenta como uma estrutura fechada, esférica ou quase esférica, constituída na maioria das vezes por sessenta ou setenta átomos de carbono, com hibridização  $sp^2$ , como a da grafite. Porém, diferentemente da grafite, as ligações entre os átomos de carbono no fullereno são distorcidas para fora do plano, proporcionando assim a curvatura das moléculas [16,19].

Todos os fullerenos possuem exatamente 12 pentágonos e um número arbitrário de hexágonos. Na Figura 1.3 é apresentado um esquema do fullereno  $C_{60}$  e na Figura 1.4 estruturas de fullerenos maiores.



Figura 1.3 – Estrutura do fulereno  $C_{60}$  [18].

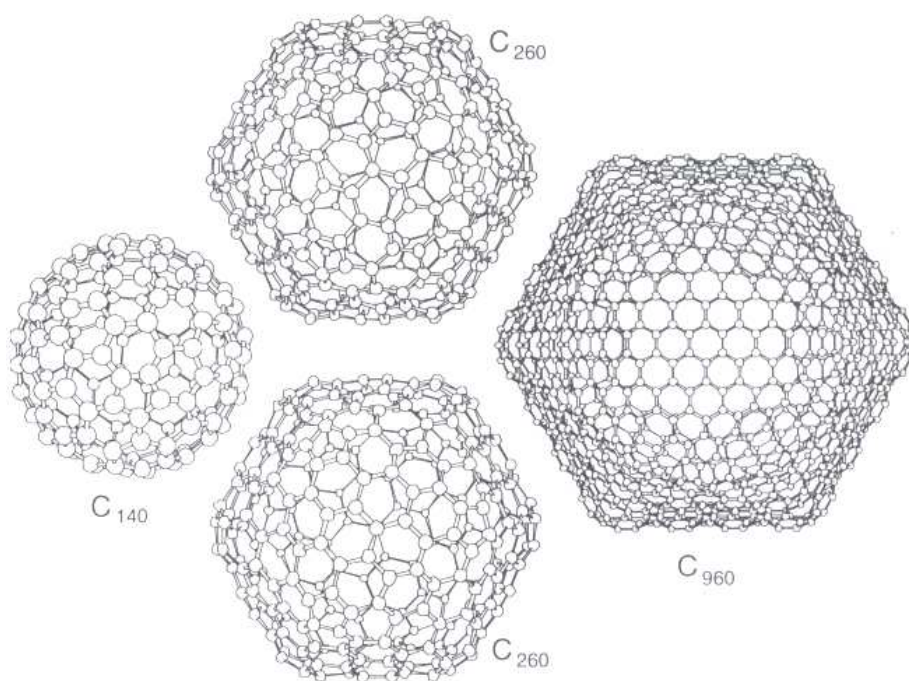


Figura 1.4 – Estrutura molecular de fulerenos maiores [18].

#### 1.2.4 – Nanotubos de carbono

Os átomos de carbono também podem se ligar de modo a gerarem moléculas em forma de cilindro que podem ser visualizados como redes de carbono hexagonais enroladas e que podem ser fechados em seus extremos por anéis pentagonais de carbono. Estas estruturas foram descobertas por Iijima em 1991 [21] e denominadas de nanotubos de carbono.

Os nanotubos de carbono podem ser de duas formas: nanotubos de carbono de camada única (SWNT – do inglês Single-Walled Carbon Nanotubes) e os nanotubos de carbono de camadas múltiplas (MWNT – do inglês Multi-Walled Carbon Nanotubes). Como o próprio nome já diz, nanotubos de carbono de camada única possuem apenas uma camada, enquanto os de camadas múltiplas são constituídos de vários tubos de diferentes diâmetros inseridos um dentro do outro.

Os nanotubos mais conhecidos são os de camada única, e podem ser classificados em três tipos: ziguezague, poltrona e quiral ou espiral. O ziguezague é assim denominado devido à sequência de átomos de carbono posicionados em ziguezague ao longo do diâmetro do nanotubo. Esse padrão aparece quando podemos encontrar sequências de hexágonos orientados nessa mesma direção, ou seja, perpendicularmente ao eixo do tubo (Figura 1.5a). No tipo poltrona (do inglês *armchair*) observado na Figura 1.5b, há uma sequência como de poltronas enfileiradas lado a lado, daí o nome de poltrona. O tipo quiral ou espiral (Figura 1.5c) apresenta uma estrutura distorcida em espiral que pode ser tanto para a direita como para a esquerda, indistintamente.

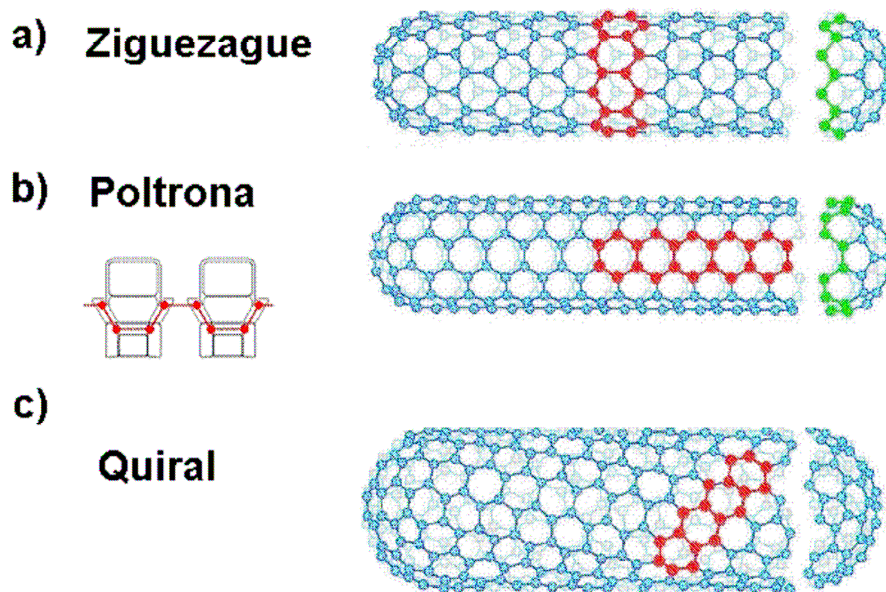


Figura 1.5 – Tipos de nanotubos de carbono monocamada segundo orientação de suas redes cristalinas [19].



### 1.2.5 – Formas amorfas do carbono

Além das formas alotrópicas cristalinas do carbono, também existem formas amorfas do carbono. Citando algumas tem-se:

- **Carvão Comum**, que serve para uso doméstico, como combustível em churrasqueiras, etc.
- **“Whiskers” de Grafite**, que é uma folha de grafite enrolada na forma de pergaminho, semelhante a um enorme nanotubo, com até 3 cm de comprimento e diâmetro entre 1 e 5  $\mu m$  [18].
- **Carbono vítreo** (também chamado de carbono polimérico). Esse material apresenta grande resistência química. É um material que pode ser utilizado como molde para a fabricação de lentes e outros produtos vítreos, e também é utilizado como eletrodo em análises eletroquímicas [18]. A Figura 1.6 ilustra o carbono vítreo.

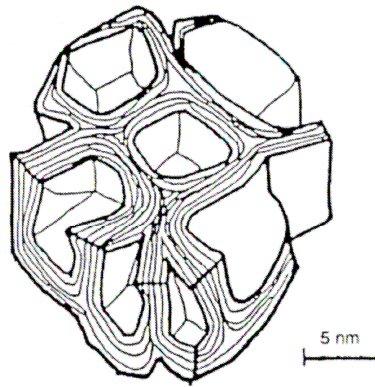


Figura 1.6 – Carbono Vítreo [18].

- **Fibras de carbono** são sintetizadas a partir de processos em vapor. Devido às suas propriedades mecânicas podem ser amplamente utilizadas e podem ter até 30 cm de comprimento. A Figura 1.7 apresenta exemplos de estruturas de fibras de carbono.

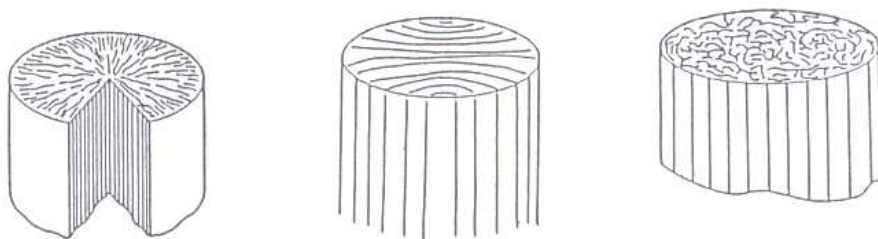


Figura 1.7 – Exemplos de estruturas de fibras de carbono [18].

### 1.2.6 – DLC (Carbono Tipo Diamante)

Uma outra forma amorfa de carbono que, ao contrário do diamante, não tem sido encontrada na natureza, mas pode ser obtido em baixas temperaturas de deposição como um filme fino, sendo possível depositá-lo como um filme fino praticamente liso e contínuo é o carbono tipo diamante (DLC, do inglês, *Diamond-Like Carbon* – *DLC*). O carbono amorfo tipo diamante (a-DLC) ou carbono amorfo (a-C) são termos utilizados na literatura que se referem ao mesmo material. O DLC inclui uma forma composta somente de átomos de carbono e também formas hidrogenadas (a-C: H), que se consistem de uma mistura de átomos de carbono com ligações  $sp^2$  e  $sp^3$  e átomos de hidrogênio em diferentes concentrações [22].

## Referências

- [1] S.Vavilala, “Improvement of Homogeneity and Adhesion of Diamond-Like Carbon Films on Copper Substrates”, Thesis prepared for the Degree of Master of Science, University of North Texas (2004).
- [2] H. Wang, M.-R. Shen, Z.-Y. Ning, C. Ye, H.-Y. Dang, C.-B. Cao, H.-S. Zhu, *Thin Solid Films* **293** (1997) 87.
- [3] Y. Namba, *Journal of Vacuum Science and Technology* **A10** (5) (1992) 3368.
- [4] P. Aublanc, V.P. Novik, L.V. Kuznetsova, M. Mermoux, *Diamond and Related Materials* **10** (2001) 942.
- [5] Z. Sun, Y. Sun, X. Wang, *Chemical Physics Letters* **318** (2000) 471.
- [6] P.-K. Lim, M. Shen, W. Cao, *Carbon* **41** (2003) 594.
- [7] K. Sreejith, J. Nuwad, C.G.S. Pillai, *Applied Surface Science* **252** (2005) 296.
- [8] B.S.M. Chen, “Electrodeposition of Diamond-Like Carbon Films”, Thesis prepared for the degree of Master of Science, University of North Texas (2002).
- [9] X. Yan, T. Xu, G. Chen, S. Yang, H. Liu, *Applied Surface Science* **236** (2004) 328.
- [10] S. Kundoo, P. Saha, K.K. Chattopadhyay, *Materials Letters* **58** (2004) 3920.
- [11] S. Gupta, M. Pal Chowdhury, A.K. Pal, *Diamond and Related Materials* **13** (2004) 1680.
- [12] W. L. He, R. Yu, H. Wang, H. Yan, *Carbon* **43** (2005) 2000.
- [13] H. -S. Zhu, J. -T. Jiu, Q. Fu, H. Wang, C. -B. Cao, *Journal of Materials Science* **38** (2003) 141.
- [14] Z. Sun , X. Wang , Y. Sun, *Materials Science and Engineering* **B65** (1999) 194.
- [15] Z. Sun , Y. Sun, X. Wang , *Chemical Physics Letters* **318** (2000) 471.
- [16] J.A.E. Leon, “Deposição controlada e características das propriedades elétricas em nanotubos de carbono”, Tese de doutorado, Universidade Estadual de Campinas (2007).
- [17] S.T. Dechandt, “Características de filmes duros de carbono amorfo DLC depositados em polietileno de peso molecular ultra-alto empregado em próteses ortopédicas”, Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Paraná (2005).

- [18] A.P.M. Santos, “Desenvolvimento e aplicação de processos com plasmas de alta densidade para a deposição de filmes de carbono”, Tese de doutorado, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (2005).
- [19] R. Droppa Júnior, “Síntese e caracterização de nanotubos e fulerenos nitrogenados gerados por arco de descarga”, Tese de doutorado, Universidade Estadual de Campinas (2004).
- [20] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O’ Brien, R.F. Curl and R.L. Smalley, *Nature* **318** (1985) 162.
- [21] S. Iijima, *Nature* **354** (1991) 56.
- [22] J. Esteve, M.C. Pólo, G. Sánchez, *Vacuum* **52** (1999) 133.

## Capítulo 2

### Procedimento Experimental

Este capítulo apresenta o procedimento experimental para a obtenção das amostras, bem como as técnicas de caracterização empregadas neste trabalho.

#### 2.1 – Montagem da Célula Eletrolítica

O presente trabalho fez uso da técnica de eletrodeposição na fase líquida (processo eletroquímico) na tentativa de sintetizar materiais carboníferos através de um solvente orgânico ou solução deste solvente com água deionizada, ambos usados como eletrólito dentro de uma cuba eletrolítica (vidro borossilicato).

Para o desenvolvimento experimental foi necessária a construção de uma célula eletrolítica para o processo de deposição dos filmes. A Figura 2.1 mostra a representação da célula eletrolítica.

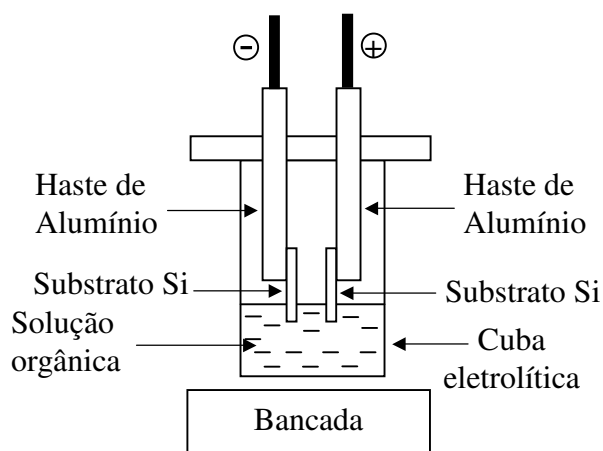


Figura 2.1 – Representação da célula eletrolítica.

Um cuidadoso procedimento de limpeza dos materiais foi feito antes do processo de deposição.

Foram cortadas placas de silício tipo n com formas retangulares de 5 mm de largura x 10 mm de comprimento, que foram ultrassonicamente limpas em acetona durante 30 minutos, bem como os suportes metálicos (alumínio). A cuba eletrolítica, um becker de vidro de 200 ml, também foi limpa em água corrente e detergente.

Finalizado o processo de limpeza e secagem, foram utilizadas luvas de látex e pinças limpas com álcool para o manuseio dos materiais, buscando-se evitar qualquer tipo de contaminação. A distância entre os eletrodos de Si foi mantida fixa em 25 mm.

O processo de deposição foi realizado com um potencial aplicado entre os eletrodos (silício) variando na faixa de 80V a 300V, através de uma fonte de tensão DC. O eletrólito utilizado foi etanol puro de grau analítico ou misturado com água deionizada em diferentes volumes percentuais. A Tabela 2.1 descreve as proporções das misturas usadas.

Tabela 2.1 – Composições da solução.

Solução alcoólica (v/v) (%)
70
50
30

Todo processo de deposição foi realizado em atmosfera ambiente sem aquecimento e nem refrigeração, com tempo de deposição de 5 horas e 30 minutos para cada amostra.

A Tabela 2.2 mostra a quantidade de amostras crescidas e suas características estruturais.

Tabela 2.2 – Descrição das amostras crescidas.

Descrição das amostras	Quantidade
Diamantíferas	4
Carbônio Tipo Diamante - DLC	6
Amostras sem picos Raman de estruturas carboníferas	38
Total de amostras	48

## 2.2 – Técnicas de Caracterização

As técnicas de caracterização utilizadas neste trabalho para avaliação dos filmes crescidos foram: a microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia Raman. A microscopia óptica foi realizada com microscópio óptico modelo Olympus BX60M acoplado à uma câmera digital (Evolution LC Color) e programas analisadores de imagem (Image-Pro Plus e Materials-Pro), a microscopia eletrônica de varredura, com microscópio eletrônico modelo JSM 5900 LV e a espectroscopia Raman, foi realizada com modelo in Via Raman Spectroscopy da Renishaw, com microscópio óptico acoplado. As imagens de microscopia óptica foram realizadas na Faculdade de Engenharia Mecânica – UNICAMP e a microscopia eletrônica de varredura foi realizada no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS).

As duas primeiras técnicas foram usadas para análise morfológica da superfície, enquanto que a espectroscopia Raman foi utilizada para avaliação estrutural.

### 2.2.1 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O microscópio eletrônico de varredura se tornou um instrumento imprescindível nas mais diversas áreas: eletrônica, geologia, engenharia dos materiais, ciência da vida, etc. A microscopia eletrônica de varredura recebe esse nome devido à formação de imagens a partir de elétrons espalhados por reflexão na amostra. Nessa técnica produz-se um feixe de

elétrons de diâmetro da ordem de nanômetros que percorre em linhas paralelas toda a superfície da amostra que se quer micrografar [1].

O primeiro microscópio eletrônico de varredura foi construído em 1942 nos laboratórios da RCA [2]. No ano de 1965 foi construído o primeiro MEV comercial pela Cambridge Scientific Instrument. Desde então, muitos avanços têm sido feitos, principalmente em relação às fontes de elétrons, a parte eletrônica e computacional.

A Figura 2.2 mostra uma imagem ilustrativa do feixe de elétrons que incide sobre uma amostra em um MEV.

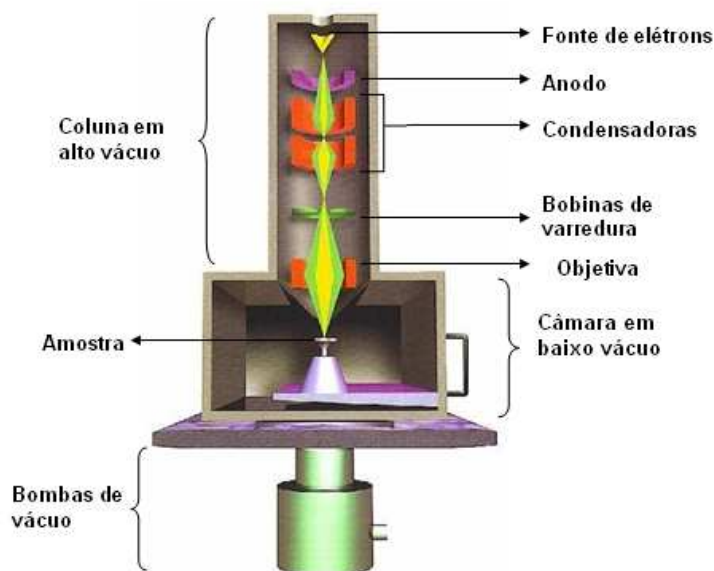


Figura 2.2 – Esquema ilustrativo do feixe de elétrons que incide sobre a amostra no MEV[1].

O MEV é composto basicamente das seguintes partes: da coluna óptico-eletrônica (canhão de elétrons e sistema de redução do diâmetro do feixe), da unidade de varredura, da câmara de amostra, do sistema de detectores e do sistema de visualização de imagem [1].



O canhão de elétrons, localizado no topo da coluna em ultra alto-vácuo, é usado para a produção de feixe de elétrons com energia e quantidade suficiente para ser captado pelos detectores. Esse feixe eletrônico é então reduzido por várias lentes eletromagnéticas para produzir um feixe de elétrons focado com um pequeno diâmetro numa determinada região da amostra.

Na coluna óptico-eletrônica fica localizado o canhão de elétrons, que gera os elétrons primários, as lentes condensadoras, que colimam o feixe de elétrons primários, as bobinas, que promovem a deflexão do feixe de elétrons primários no sentido horizontal e vertical sobre uma dada região da amostra, e ainda as bobinas que fazem as correções de astigmatismo.

Pelo MEV a forma e o tamanho dos acidentes topográficos na superfície de uma amostra sólida podem ser visualizados com uma resolução e riqueza de detalhes impossíveis de serem obtidos por microscopia óptica. O MEV pode ter resolução de até 4 nm e profundidade de foco de 300.000 vezes maior do que um microscópio óptico. [3,4].

### **2.2.2 – Espectroscopia Raman**

A espectroscopia Raman é uma técnica espectroscópica usada na física de matéria condensada e também na química para estudar a vibração, rotação e outros modos de baixa frequência em um sistema. Ela também é uma ferramenta de análise não destrutiva muito utilizada para a caracterização de estrutura química dos filmes de carbono [5]. Esta técnica depende de espalhamento inelástico, chamado Efeito Raman.

Embora o espalhamento inelástico da luz tenha sido predito por Smekal em 1923, não foi observado na prática até 1928. O efeito Raman foi observado por um cientista indiano chamado Sir Chandrasekhra V. Raman em 1928 juntamente com K.S. Krishnan. Em 1930 o cientista indiano Raman recebeu o prêmio Nobel em Física pela descoberta.

Quando uma radiação monocromática com um número de onda  $n$  atinge um sistema, seja ele sólido, líquido ou gasoso, a maior parte dela é transmitida ou refletida pelo sistema, sem qualquer alteração em suas características [6]. Porém, uma pequena parcela desta radiação é espalhada, e nesta porção pode-se observar não apenas o número de onda

original  $\nu_0$ , denominado de espalhamento Rayleigh, mas também componentes com novos números de onda, denominados de espalhamento Raman, sendo de dois tipos, espalhamento Stokes e anti-Stokes.

O espalhamento Rayleigh é caracterizado pelas energias de excitação e relaxamento das moléculas do meio serem iguais, ou seja, a radiação espalhada tem a mesma frequência da radiação incidente (absorvida). Nesse caso, como não ocorrem trocas de energia entre a radiação e o meio, diz-se que este processo é similar a uma colisão elástica [1].

Na Figura 2.3, onde é mostrado o diagrama de níveis, pode ser observado que no espalhamento Raman Stokes e espalhamento Raman anti-Stokes, ocorrem transferências de energia de um meio ou sistema. Esse fenômeno é de espalhamento inelástico.

No espalhamento Raman Stokes as moléculas sofrem colisão com o fóton e passam do estado fundamental para o estado virtual, e decaem em seguida para um estado vibracional de maior energia, mostrando que o fóton espalhado terá menor energia que a radiação incidente.

No espalhamento Raman anti-Stokes, o fóton encontra a molécula que está em um estado excitado e leva a molécula também a um nível virtual, e após, a molécula decai para o estado fundamental, mostrando que o fóton espalhado terá energia maior que a radiação incidente [4].

Portanto, o espalhamento Raman pode produzir fóton com energia maior ou menor que a energia do fóton incidente.

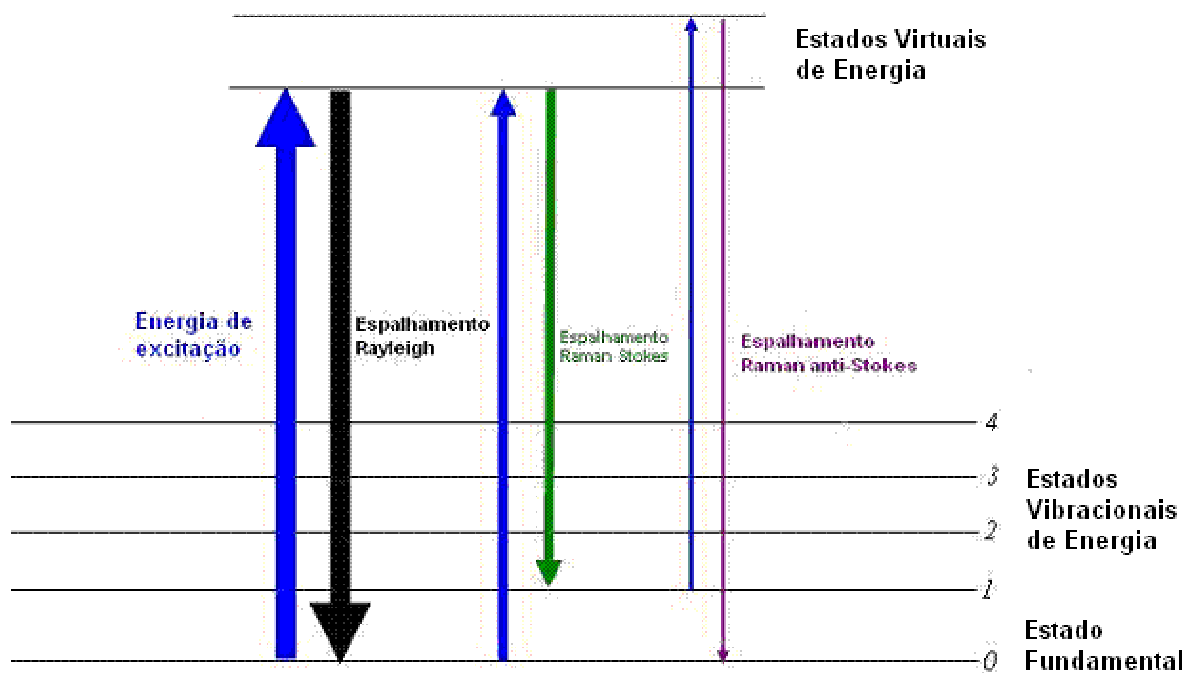


Figura 2.3 – Diagramas de energia dos processos de espalhamento Raman.

## Referências

- [1] R. Droppa Júnior, “Síntese e caracterização de nanotubos de carbono e fulerenos nitrogenados gerados por arco elétrico”, Tese de doutorado, Universidade Estadual de Campinas (2004).
- [2] M.A.S. Pinto, “Contribuições ao desenvolvimento de filmes de diamante microcristalino dopados com enxofre”, Dissertação de mestrado, Universidade Estadual de Campinas (2007).
- [3] M.S. Haga, “Deposição de filme de diamante policristalino e diamond-like carbon – DLC por chama oxi-acetilênica”, Tese de doutorado, Universidade Estadual de Campinas (1997).
- [4] W.L.A. Corrêa, “Contribuição para síntese de diamante com dopagens de boro, nitrogênio ou enxofre”, Tese de doutorado, Universidade Estadual de Campinas (2004).
- [5] J. Libardi, “Estudos comparativos dos efeitos da composição do gás de alimentação nas características dos filmes DLC depositados por magnetron sputtering”, Dissertação de mestrado, Universidade Estadual de Campinas (2004).
- [6] C.R. Rodrigues, “Síntese e caracterização de diamantes pelo método de CVD para aplicação em dispositivos eletrônicos”, Tese de doutorado, Universidade Estadual de Campinas (1993).

## **Capítulo 3**

### **Resultados e Discussões**

Neste capítulo são apresentados os resultados das amostras depositadas pelo processo eletroquímico com tempo de deposição para cada amostra igual a 5 horas e 30 minutos.

Apresentamos, dentre todas as amostras aquelas cujos filmes tiveram a presença de diamante ou carbono tipo diamante, conhecido como DLC.

Primeiramente são apresentados resultados em função da diferença de potencial (DDP) entre os eletrodos (seção 3.1) e depois em função da composição da solução eletrolítica (seção 3.2).

#### **3.1 – Resultados em função da diferença de potencial (DDP)**

##### **3.1.1 – Amostras Diamantíferas**

Nesta seção os resultados mostrados são de amostras que apresentaram diamante nos filmes crescidos, com etanol puro, sendo o único parâmetro diferente nas experiências o potencial aplicado aos eletrodos, conforme consta na tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Amostras crescidas com etanol puro e apresentando diamante no filme

Amostra	DDP (V)	Composição da Solução
Et 80V	80	Etanol
Et 200V	200	Etanol

### **Avaliação da amostra Et 80V**

A Figura 3.1 apresenta imagem por microscopia óptica da amostra crescida com diferença de potencial igual a 80 V. Vê-se na Figura 3.1 que o filme não é uniforme, apresentando um crescimento mais espesso na parte mais escura. Esta característica não uniforme do filme esteve presente em todas as amostras crescidas. Isso pode estar associada aos parâmetros de crescimento adotados. A Figura 3.2 apresenta imagens de MEV da região escura desta amostra. A análise foi realizada em diferentes locais da “ilha” depositada sobre o substrato e em diferentes magnificações. As imagens por microscopia eletrônica de varredura mostram a presença de facetamento, o que é coerente com a presença de diamante.

A análise pela espectroscopia Raman foi realizada através de vários mapeamentos em diferentes locais da “ilha” depositada, evidenciando, pela diferença nos espectros, que a composição do filme é heterogênea e com os grãos ou aglomerados de cada composto possuindo dimensões muito pequenas menores, que 100 nm (o intervalo de ponto a ponto do mapeamento foi pequeno da ordem de 100 nm, podendo-se concluir que os grãos de diamante são menores que a distância entre dois pontos de análise).

Dentre os espectros coletados, uma fração apresentou pico de diamante muito bem definido, enquanto outros espectros apresentaram outros picos além do pico de diamante, mostrando a presença de diferentes estruturas carboníferas. A Figura 3.3 apresenta um conjunto de espectros típicos em que o pico devido ao diamante é bem intenso. A Figura 3.4 apresenta espectros típicos desta mesma amostra onde há um número maior de picos presentes.

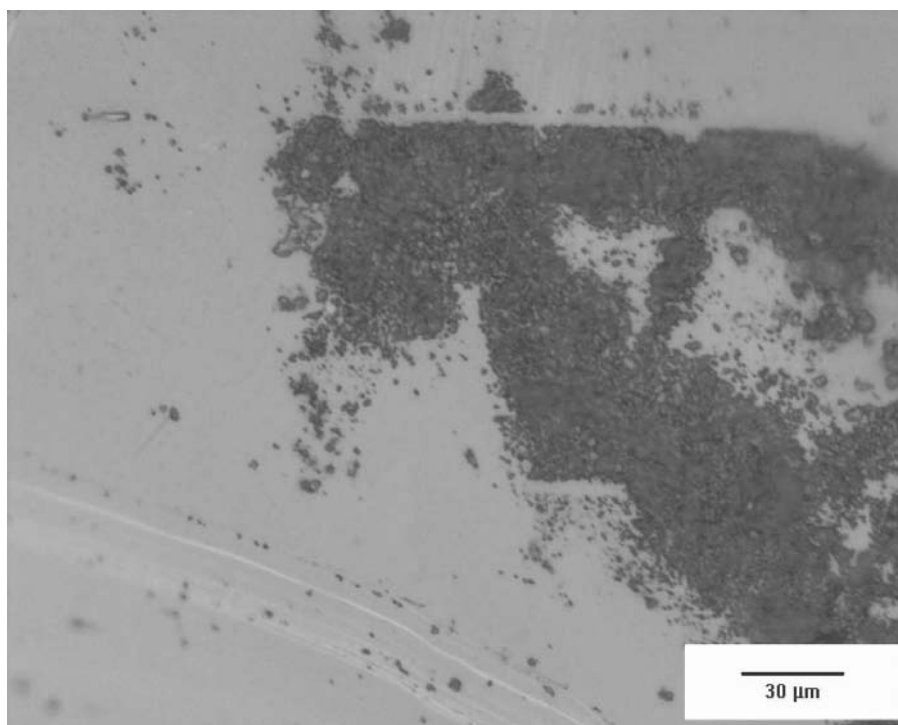
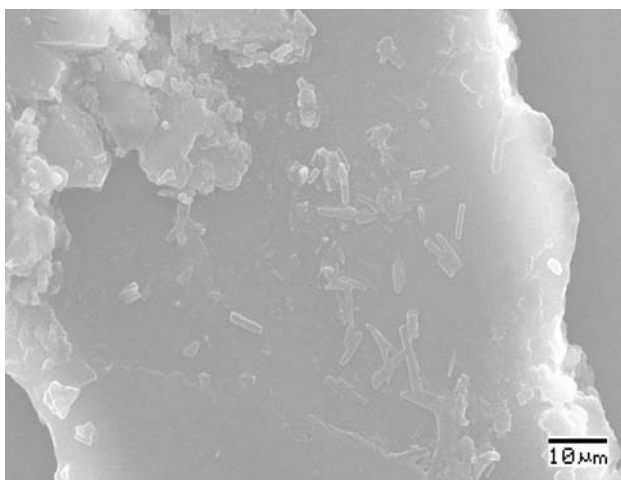
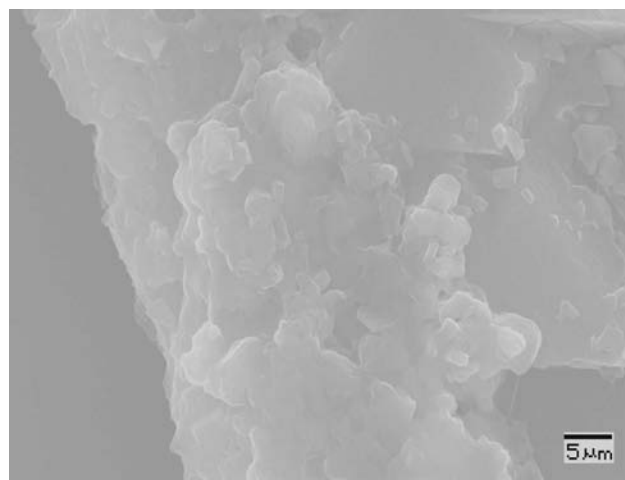


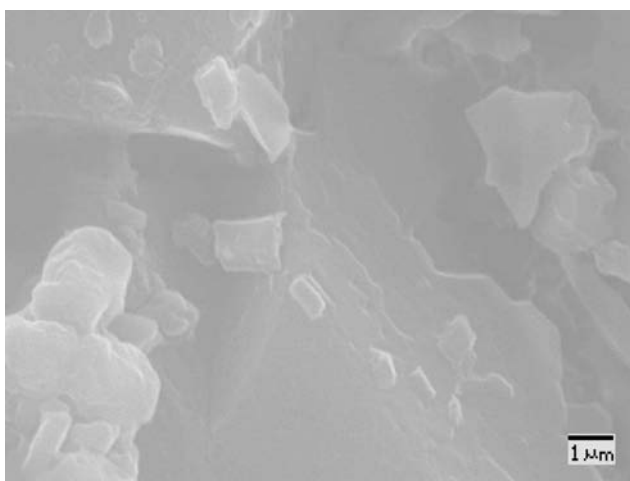
Figura 3.1 – Imagem de microscopia óptica da amostra (catodo) crescida com DDP igual a 80V (amostra Et 80V).



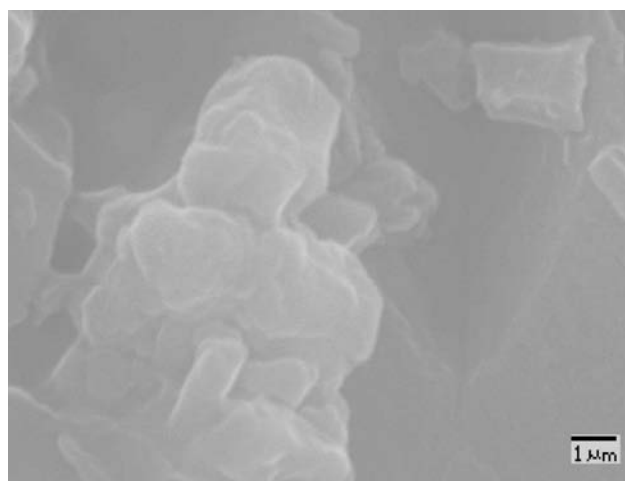
(a)



(b)



(c)

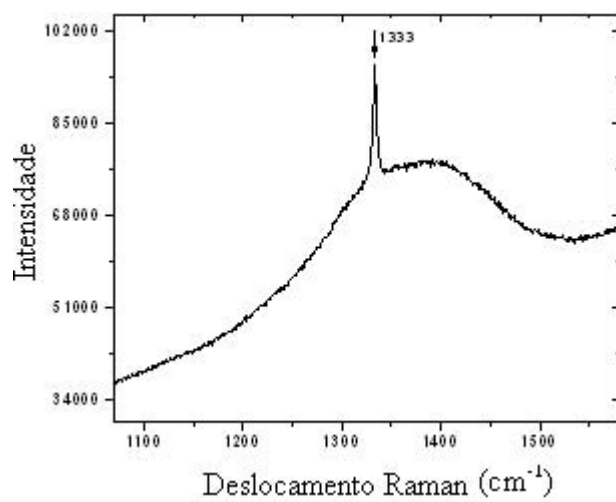


(d)

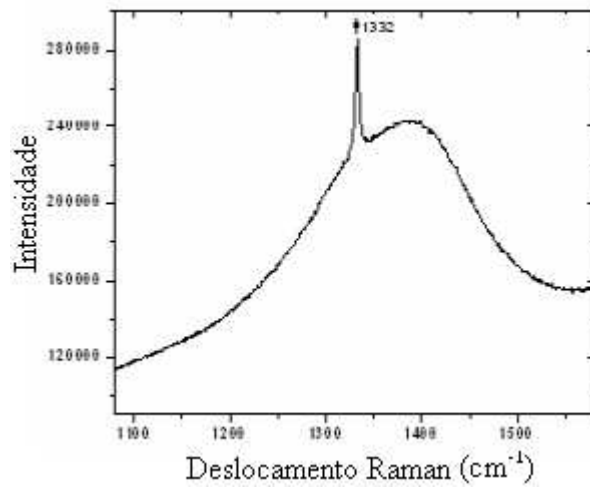
Figura 3.2 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura da amostra (catodo) crescida com DDP igual a 80 V (amostra Et 80V).

Os espectros da Figura 3.3 apresentam picos centrados em torno de  $1332\text{ cm}^{-1}$ , os quais correspondem à ligação C-C tipo  $\text{sp}^3$  do carbono e é atribuído ao pico de diamante [1], sendo que estes picos estão centrados próximos do diamante natural ( $1332\text{ cm}^{-1}$ ) [2].

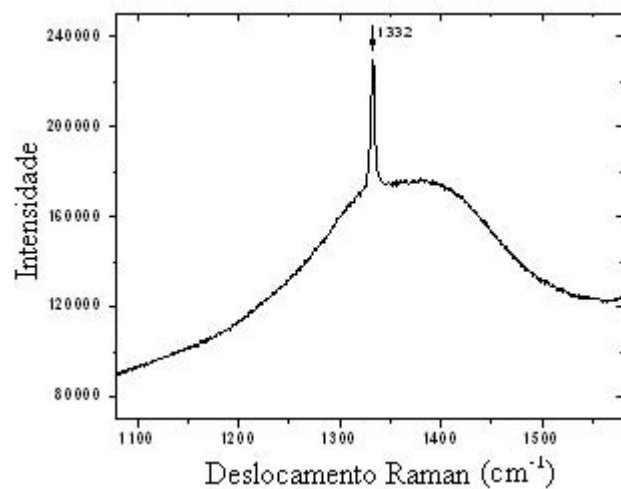




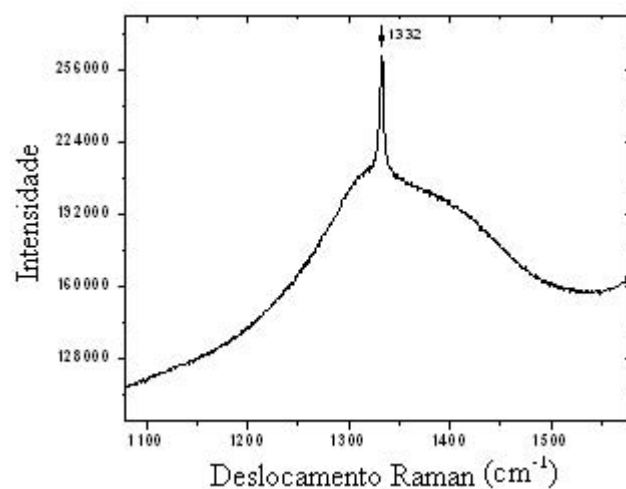
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 3.3 – Espectros Raman obtidos da amostra crescida com DDP igual a 80V em diferentes regiões da amostra – Linha de excitação do laser igual a 785 nm (amostra Et80V).

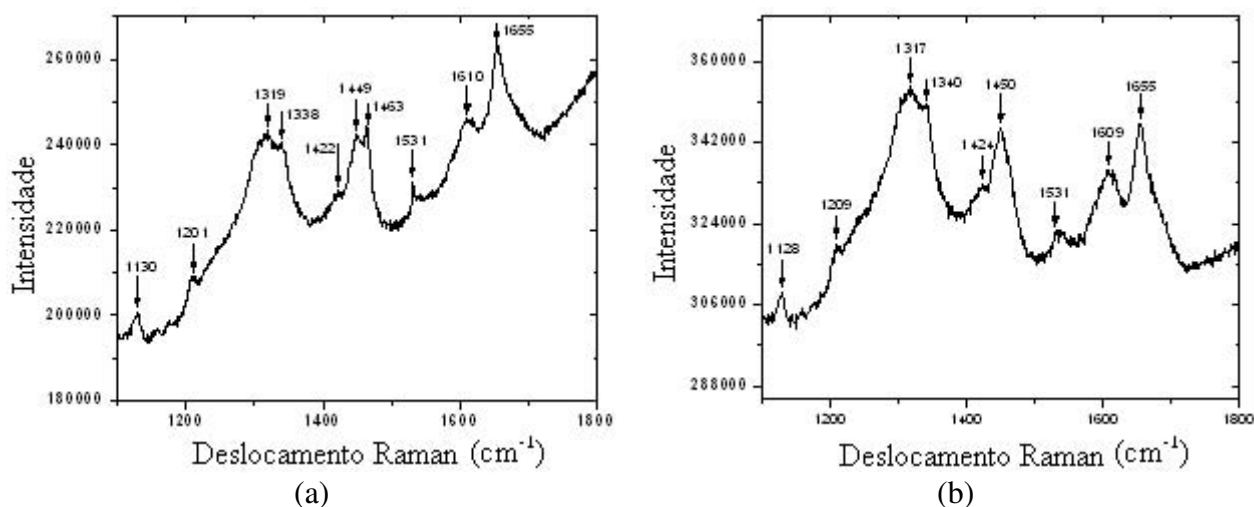


Figura 3.4 – Espectros Raman obtidos na região de filme mais espesso da amostra Et80V e em diferentes regiões da amostra (DDP igual a 80V – Linha de excitação do laser igual a 785 nm).

Os espectros da Figura 3.4 foram obtidos com linha de laser para excitação da amostra igual a 785 nm. O uso desta linha pode evidenciar, mais fortemente, picos que, por outros lasers, não se apresentariam tão intensos [3].

Na Figura 3.4 são observados picos centrados no intervalo de 1100 – 1150  $\text{cm}^{-1}$ , em torno de 1210  $\text{cm}^{-1}$ , picos centrados no intervalo de 1590 – 1625  $\text{cm}^{-1}$ , além dos picos centrados próximos de 1459 – 1465  $\text{cm}^{-1}$ . Os picos ou “ombros” centrados no intervalo de 1100 – 1150  $\text{cm}^{-1}$  são alvos de algumas controvérsias na literatura. Há autores [4,7] que acreditam que estes picos ou “ombros” são associados a diamante nanocristalino. Geralmente esses picos ou “ombros” são acompanhados do pico em 1450  $\text{cm}^{-1}$ .

Por outro lado, há os que acreditam que os picos centrados no intervalo de 1100 – 1150  $\text{cm}^{-1}$  bem como o pico em 1450  $\text{cm}^{-1}$  são associados a trans-poliacetileno (Trans-PA) localizado nos limites dos grãos de diamante [8-10]. Os picos em aproximadamente 1210  $\text{cm}^{-1}$  podem estar relacionados à cadeia C-H [11]. Os picos no intervalo de 1590 – 1625  $\text{cm}^{-1}$  estariam associados com vibrações de estiramento da ligação C=C [12], enquanto os picos centrados no intervalo de 1459 – 1465  $\text{cm}^{-1}$  também poderiam estar

relacionados a trans-poliacetileno [13]. Picos próximos de  $1341\text{ cm}^{-1}$  e  $1317\text{ cm}^{-1}$  podem ser associados ao diamante [14,15]. Já os picos não especificados próximos de  $1531\text{ cm}^{-1}$  e  $1655\text{ cm}^{-1}$  podem estar associados a outras fases de carbono, carbono amorfo e ligação C=C tipo  $\text{sp}^2$  respectivamente [16,17]. Estes picos são, provavelmente, resultados de uma degradação não organizada do solvente orgânico.

#### **Avaliação da amostra Et 200V.**

As Figuras 3.5 e 3.6 mostram as imagens da superfície da amostra Et 200V através de microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura, respectivamente.

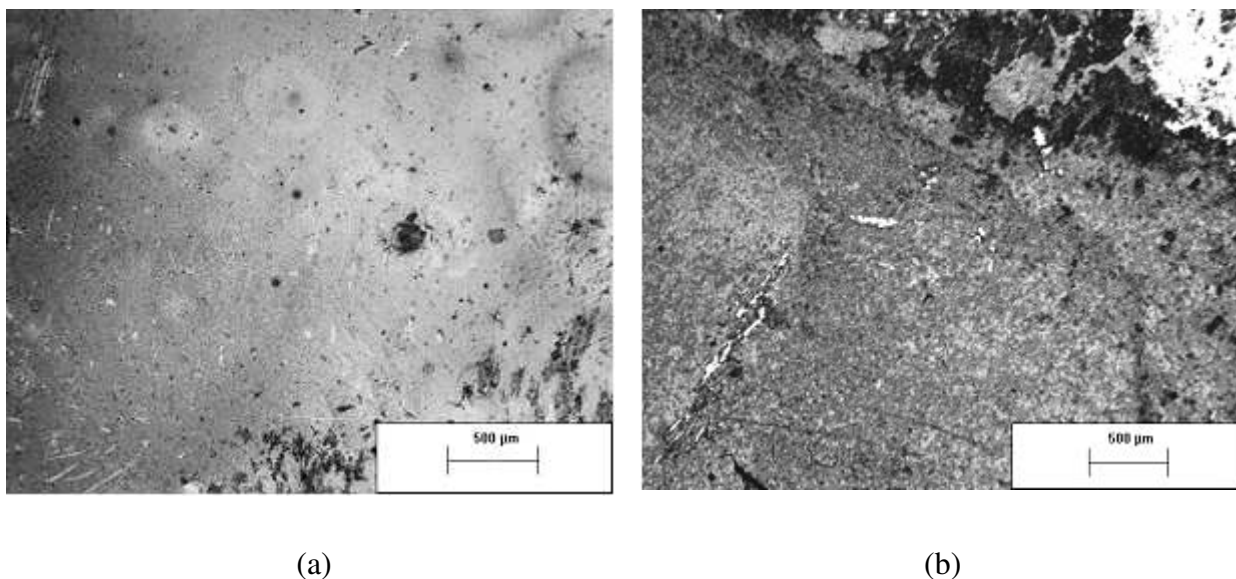
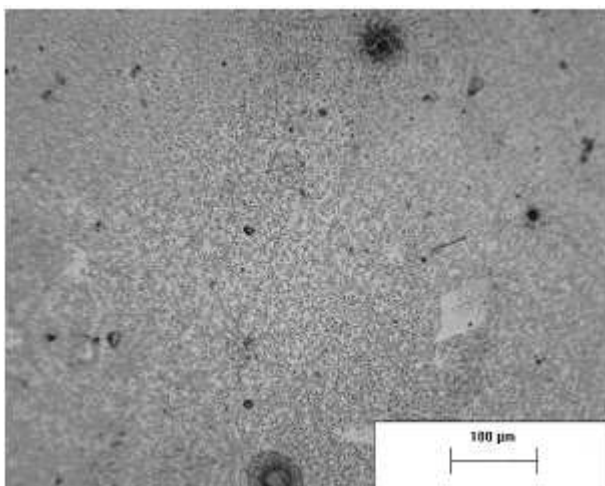
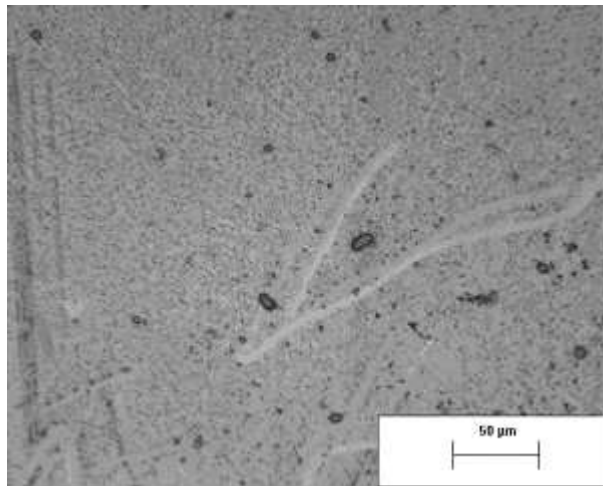


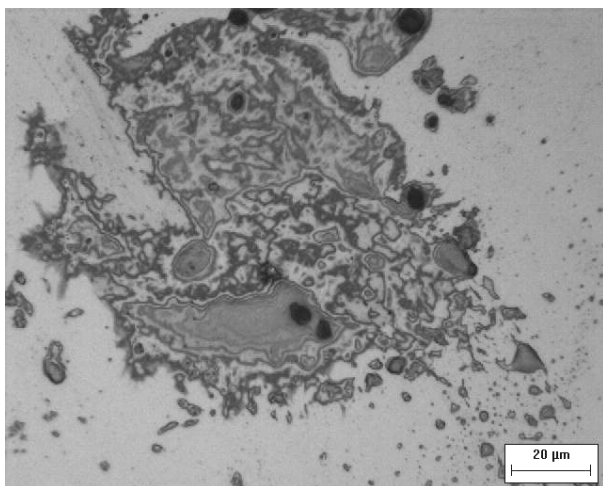
Figura 3.5 – Imagens de microscopia óptica de uma amostra crescida com DDP igual a 200 V (amostra Et 200V).



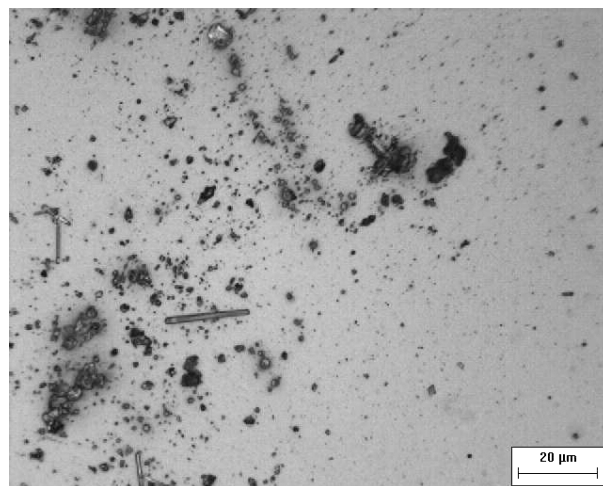
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 3.5 – Imagens de microscopia óptica de uma amostra crescida com DDP igual a 200 V (amostra Et 200V).

As imagens da Figura 3.5 mostram uma morfologia não-uniforme da amostra através de imagens de microscopia óptica da superfície da amostra em diferentes locais. Na figura 3.6 têm-se imagens de microscopia eletrônica de varredura também realizada em diferentes locais da amostra, mostrando estruturas de tamanho nanométrico.

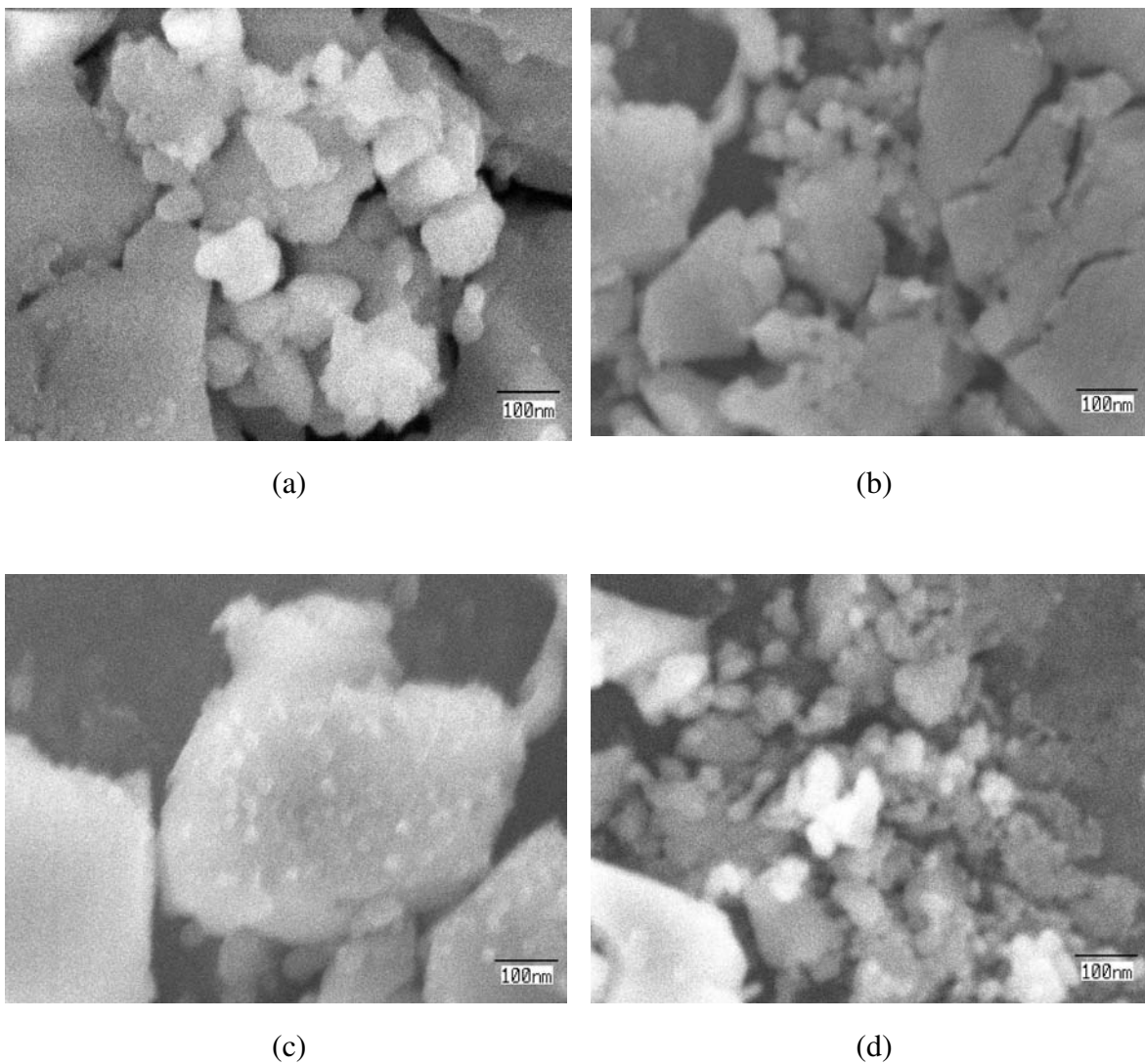


Figura 3.6 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura para amostra crescida com DDP igual a 200 V (amostra Et 200V).

Na Figura 3.7 têm-se dois espectros Raman que evidenciam a presença de diamante e DLC no filme desta amostra. Estes dois espectros foram tirados de um conjunto de muitos espectros obtidos pelo mapeamento da amostra, evidenciando que a composição do filme é heterogênea. Isto pode ser devido aos parâmetros de crescimento adotados.

O espectro da Figura 3.7 (a) também apresenta um “ombro” em  $1140\text{ cm}^{-1}$ , que, como já descrito anteriormente, tem gerado algumas controvérsias e que pode estar associado a diamante nanocristalino ou trans-poliacetileno localizado nos limites dos grãos de diamante. O pico que aparece centrado em  $1332\text{ cm}^{-1}$  é característico de diamante, ligação C-C de hibridização  $\text{sp}^3$ .

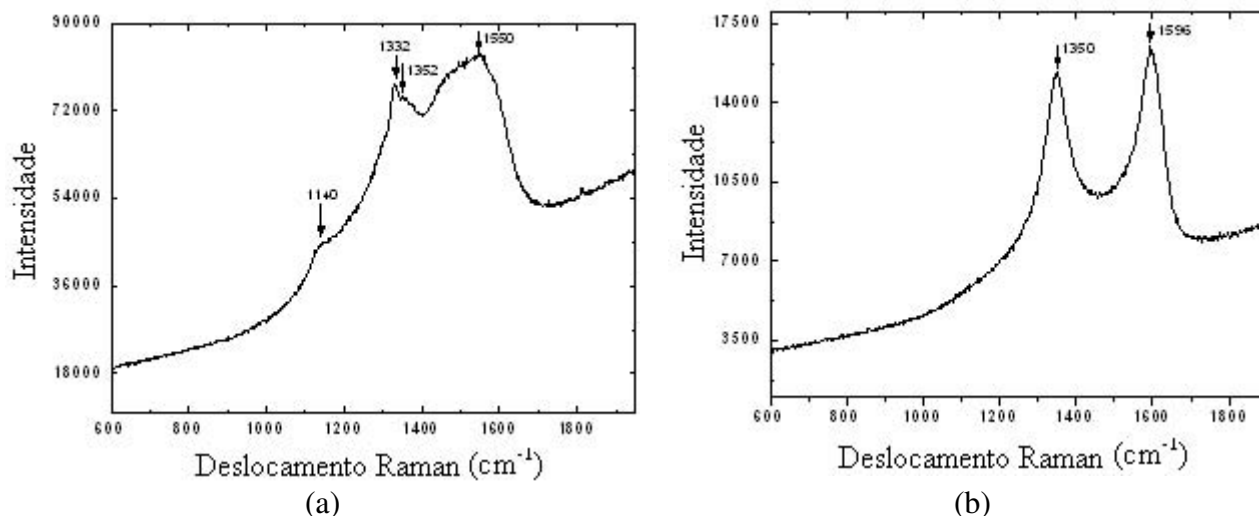


Figura 3.7 - Espectros Raman típicos obtidos de diferentes locais da amostra Et 200V com DDP igual a 200V– Linha de excitação do laser igual a 514.5 nm.

Os picos largos em aproximadamente  $1350\text{ cm}^{-1}$  (banda D) e em  $1550\text{ cm}^{-1}$  (banda G) são devidos ao carbono desordenado (ligações tipo  $\text{sp}^2$ ) [18]. A banda D de desordem (grafite desordenado) é atribuída à simetria  $A_{1g}$  [19], enquanto a banda G corresponde ao modo de estiramento C-C de simetria  $E_{2g}$  nos materiais tipo grafite [20]. O pico em  $1480\text{ cm}^{-1}$  pode estar presente, mas não se apresentando evidente por estar obscurecido pelo pico em torno de  $1550\text{ cm}^{-1}$  associado ao carbono desordenado.

A Figura 3.7 (b) mostra um espectro com duas bandas, D e G, características de DLC.

Esta amostra também não é uniforme, mostrada pelas diferenças nos espectros, ou seja, tendo estruturas carboníferas diferentes detectadas em diferentes locais da amostra.

### 3.1.2 – Amostras com DLC evidente

Um dos compostos presentes em 11 amostras, foi o DLC. Por carbono tipo diamante, designa-se uma variedade de materiais de carbono amorfo contendo uma grande fração de ligação C-C tipo  $sp^3$  [21]. Os espectros Raman de estruturas de DLC apresentam duas bandas características: a banda G, com pico localizado em torno de  $1550 - 1600\text{ cm}^{-1}$  e que indica o alongamento das ligações de todos os pares de átomos ligados por meio de hibridizações  $sp^2$ , em anéis com seis carbonos e em cadeias; e a banda D, com pico localizado em torno de  $1345 - 1365\text{ cm}^{-1}$ , que se deve somente à vibração dos átomos de carbono ligados em forma de anéis [22,23]. O modo de vibração destas moléculas é exibido na Figura 3.8.

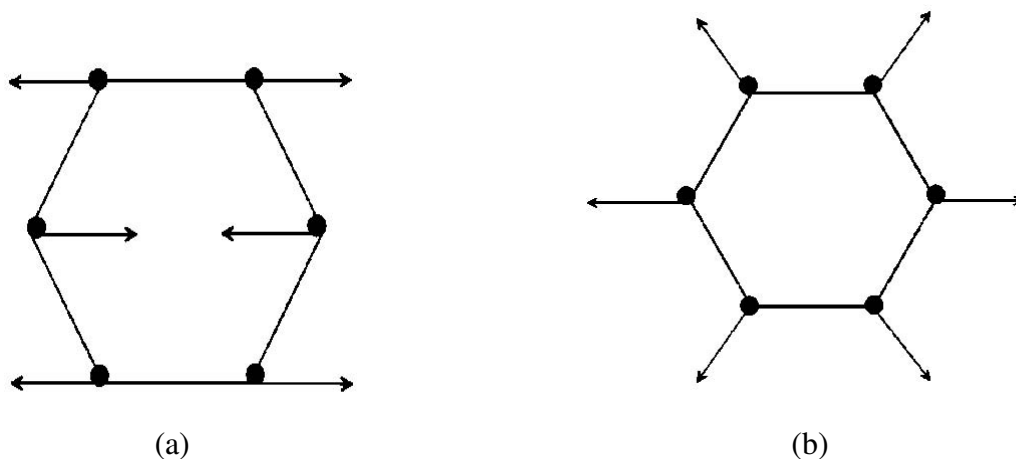


Figura 3.8 – Vibração dos átomos de carbono: (a) Modo de simetria  $E_{2g}$  (Banda G) e (b) Modo de simetria  $A_{1g}$  (Banda D) [24].

## Avaliação das amostras Salc30-80V, Salc30-90V, Salc30-100V e Salc30-120V – Componente DLC

Todos os resultados apresentados nesta seção são de amostras crescidas com solução alcoólica 30% (v/v) durante 5 horas e 30 minutos. A caracterização Raman foi feita com a linha verde do laser de Argônio ( $\lambda=514,5$  nm).

A tabela 3.2 a seguir, descreve os parâmetros de cada amostra.

Tabela 3.2 – Relação das amostras de solução alcoólica 30% (v/v).

Amostras	DDP (V)
Salc30-80V	80
Salc30-90V	90
Salc30-100V	100
Salc30-120V	120

As Figuras 3.9 – 3.20 apresentam espectros Raman, onde podem ser observadas bandas típicas que caracterizam as estruturas de DLC. Os espectros são mostrados em ordem crescente dos valores das DDP's. Os espectros de amostras com a mesma DDP foram obtidos da mesma amostra, porém em diferentes lugares de análise.

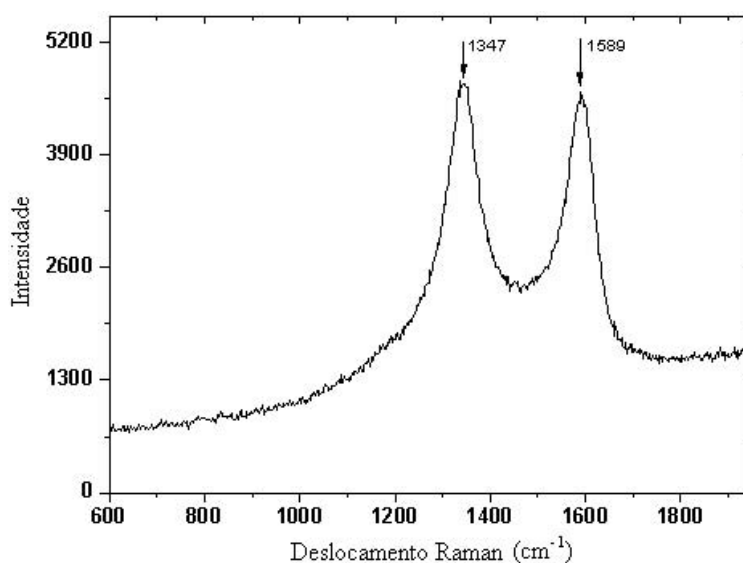


Figura 3.9 – Espectro Raman da amostra de solução alcoólica 30% (v/v) crescida por processo eletroquímico com diferença de potencial igual a 80V (amostra-Salc30-80V) – Região 1.



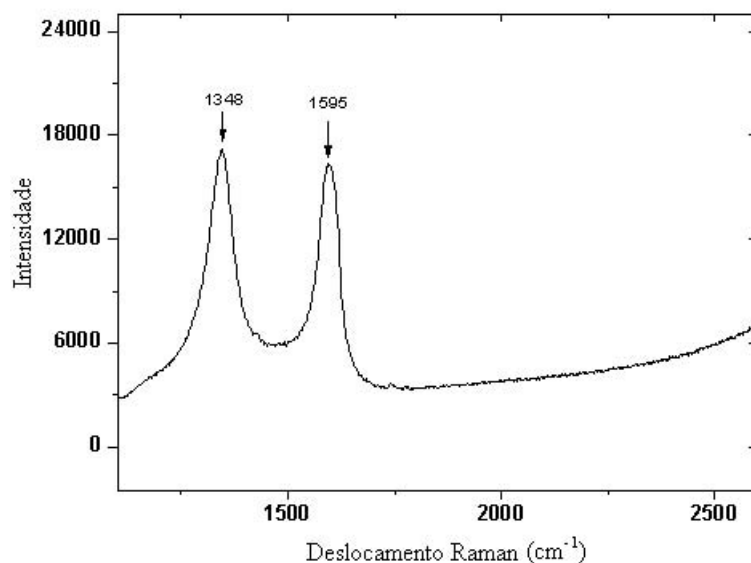


Figura 3.10 – Espectro Raman da amostra de solução alcoólica 30% (v/v) por processo eletroquímico com diferença de potencial igual a 80V (amostra-Salc30-80V) – Região 2.

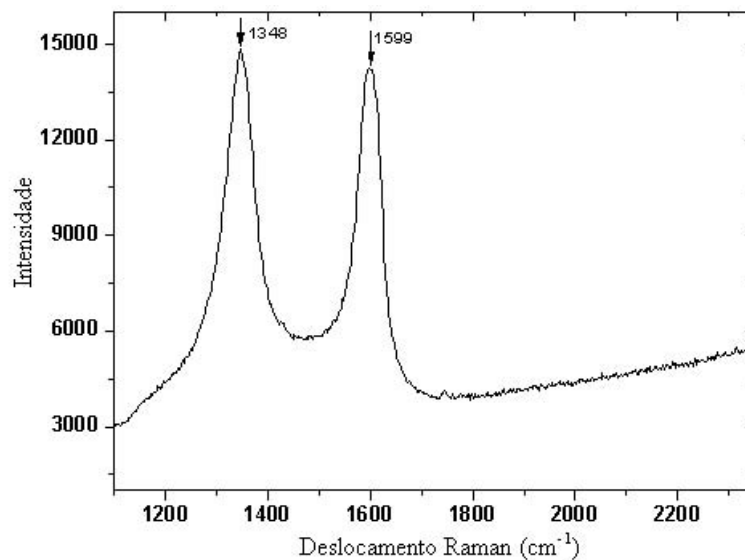


Figura 3.11 – Espectro Raman da amostra de solução alcoólica 30% (v/v) crescida por processo eletroquímico com diferença de potencial igual a 80V (amostra-Salc30-80V) – Região 3.

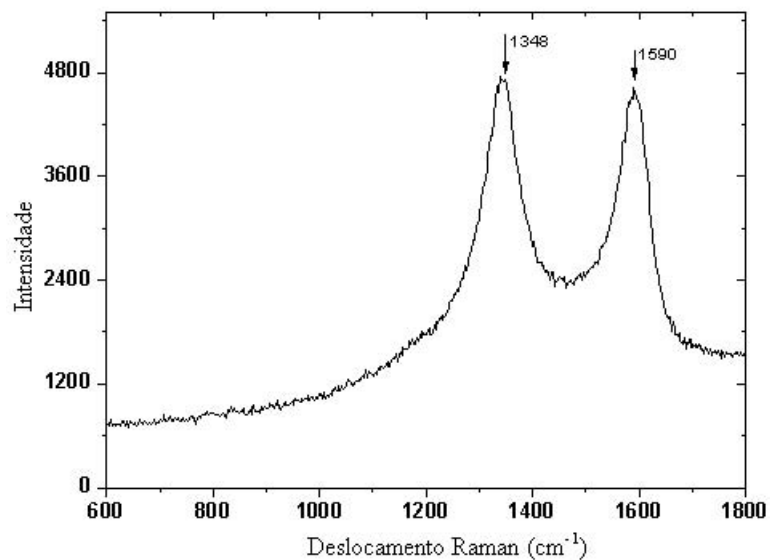


Figura 3.12 – Espectro Raman da amostra de solução alcoólica 30% (v/v) crescida por processo eletroquímico com diferença de potencial igual a 90V (amostra-Salc30-90V) – Região 1.

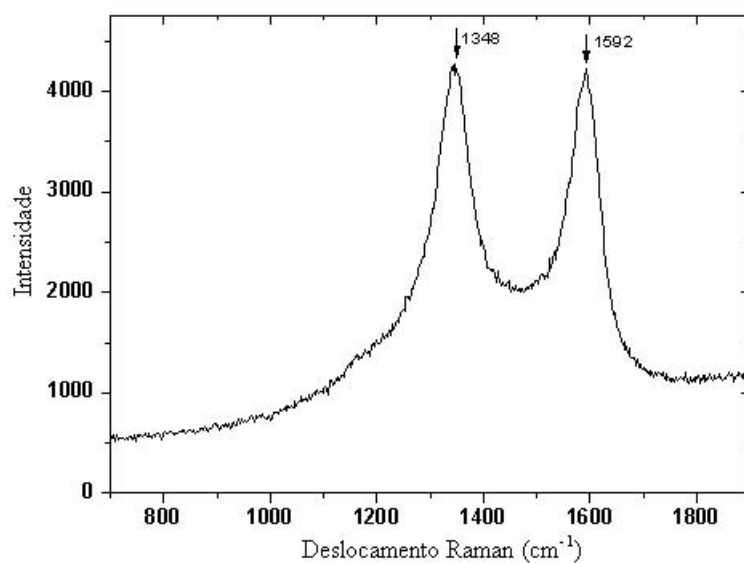


Figura 3.13 – Espectro Raman da amostra de solução alcoólica 30% (v/v) crescida por processo eletroquímico com diferença de potencial igual a 90 V (amostra-Salc30-90V) – Região 2.

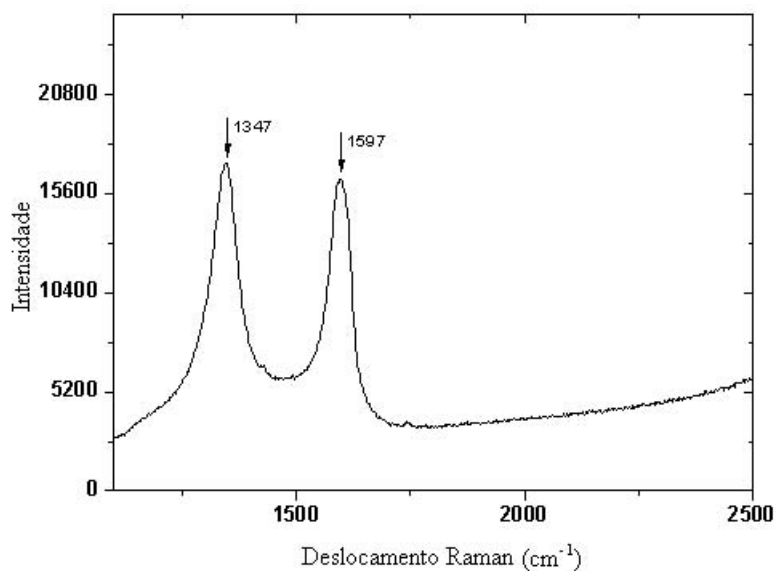


Figura 3.14 – Espectro Raman da amostra de solução alcoólica 30% (v/v) crescida por processo eletroquímico com diferença de potencial igual a 90 V (amostra-Salc30-90V) – Região 3.

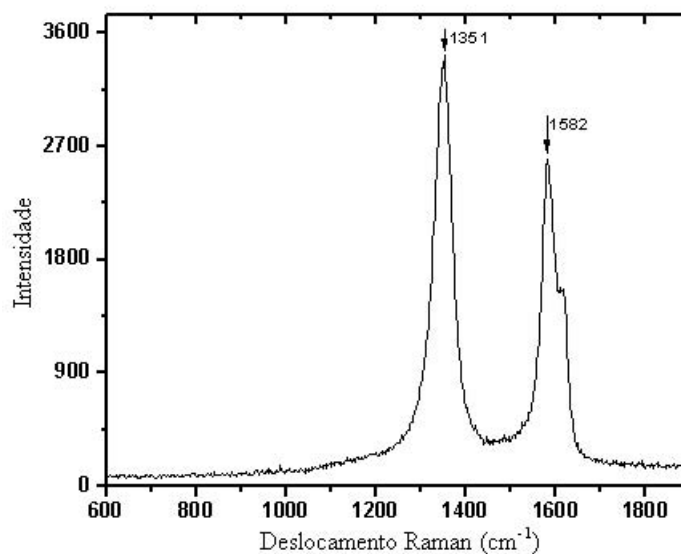


Figura 3.15 – Espectro Raman da amostra de solução alcoólica 30% (v/v) crescida por processo eletroquímico com diferença de potencial igual a 100 V (amostra-Salc30-100V)-Região 1.

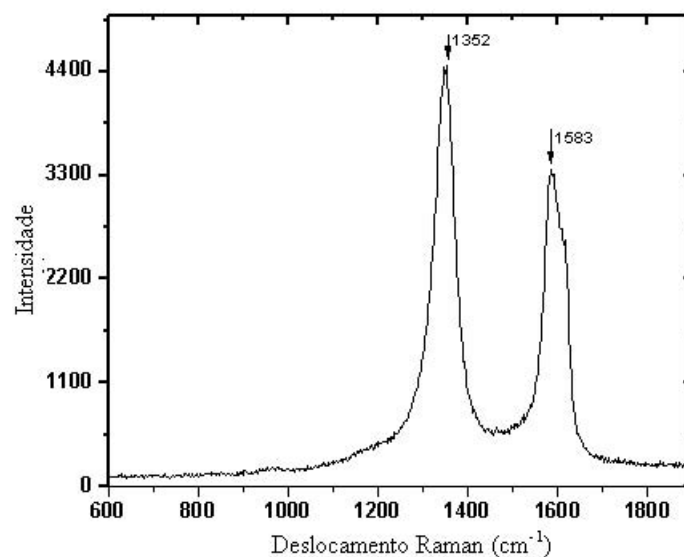


Figura 3.16 – Espectro Raman da amostra de solução alcoólica 30% (v/v) crescida por processo eletroquímico com diferença de potencial igual a 100 V (amostra-Salc30-100V) – Região 2.

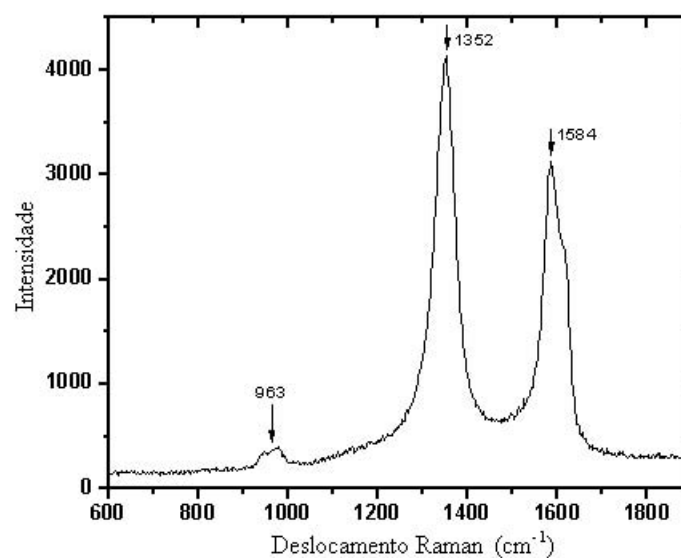


Figura 3.17 – Espectro Raman da amostra de solução alcoólica 30% (v/v) crescida por processo eletroquímico com diferença de potencial igual a 100 V (amostra-Salc30-100V) – Região 3.

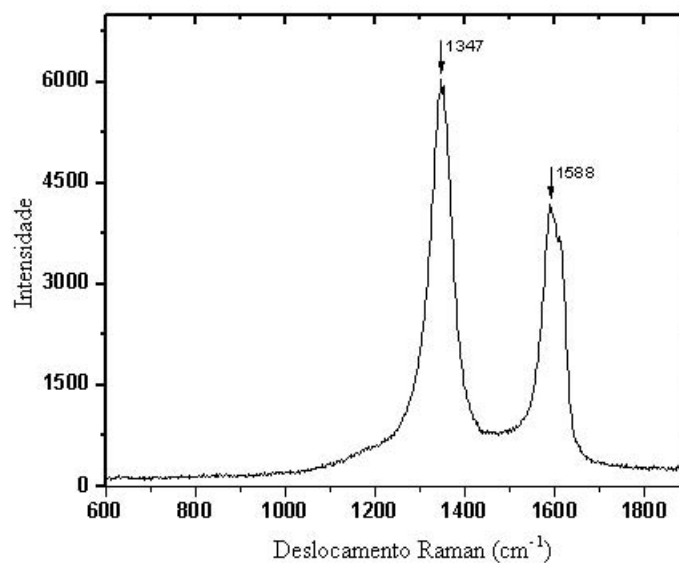


Figura 3.18 – Espectro Raman da amostra de solução alcoólica 30% (v/v) crescida por processo eletroquímico com diferença de potencial igual a 100 V (amostra-Salc30-100V) – Região 4.

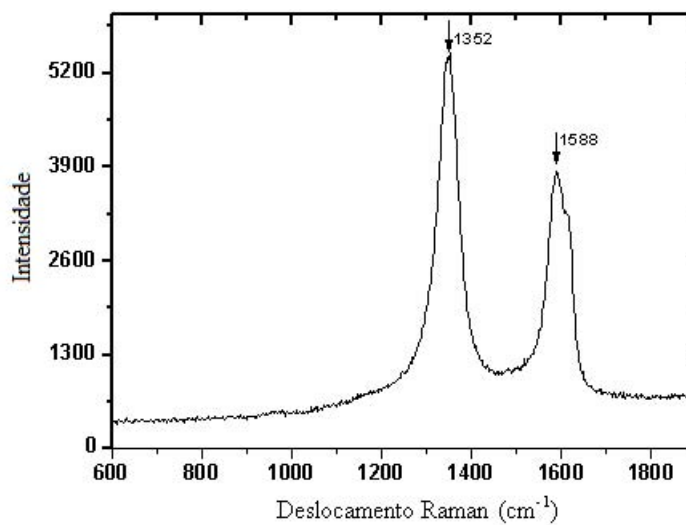


Figura 3.19 – Espectro Raman da amostra de solução alcoólica 30% (v/v) crescida por processo eletroquímico com diferença de potencial igual a 100 V (amostra-Salc30-100V) – Região 5.

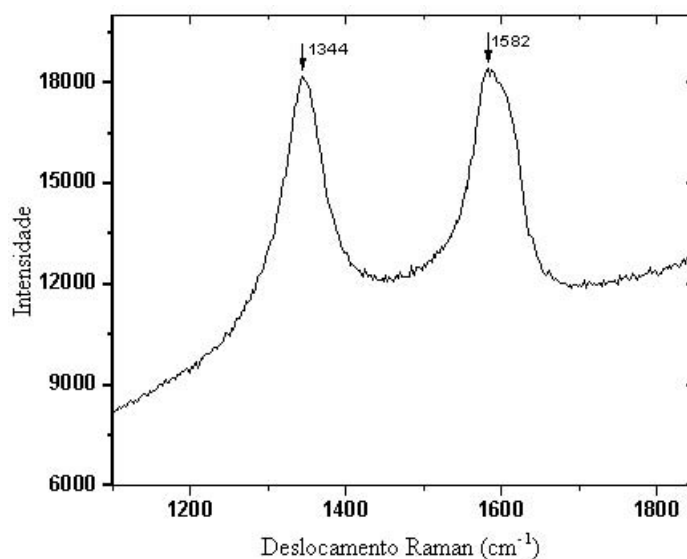


Figura 3.20 – Espectro Raman da amostra de solução alcoólica 30% (v/v) crescida por processo eletroquímico com diferença de potencial igual a 120 V (amostra-Salc30-120V) – Região 1.

Alguns espectros, como o da Figura 3.17, podem apresentar um pico em torno de  $963\text{ cm}^{-1}$ , que corresponde à segunda ordem do substrato de silício, pelo fato do filme superficial ser muito fino; este pico não é observado em filmes mais espessos.

Houve amostras cujas bandas D e G nos espectros Raman apresentaram-se bastante estreitas, como as mostradas nas Figuras 3.9 a 3.11. Em outras amostras, onde foi usada DDP maior, as bandas D e G resultaram serem mais largas. A banda D reflete a desordem (carbono amorfo). A largura desta banda possuindo um comportamento estreito indicaria menos desordem na estrutura [25]. Não só a largura desta banda G, mas de ambas (bandas D e G) podem estar diretamente relacionadas à desordem na estrutura [26].

### 3.1.2.1 – Cálculo da Razão das Intensidades $\left(\frac{I_D}{I_G}\right)$ do DLC em função da DDP

Os compostos de DLC são identificados pelas bandas D e G. A intensidade relativa destes picos reflete uma maior ou menor fração das ligações tipo  $sp^3$  presentes [27-29].

Considerando  $I_D$  (intensidade do pico D) e  $I_G$  (intensidade do pico G), pode-se determinar os valores da razão das intensidades  $\left(\frac{I_D}{I_G}\right)$  de cada espectro. A Tabela 3.3 apresenta os valores médios desta razão, obtidos dos espectros das Figuras 3.9 a 3.20.

Tabela 3.3 – Valores da Razão das Intensidades ( $I_D/I_G$ ) para as DDP's aplicadas.

Amostras	DDP (V)	Razão da Intensidade ( $I_D/I_G$ )
Salc30-80V	80	1,07
Salc30-90V	90	1,08
Salc30-100V	100	1,42
Salc30-120V	120	1,18

A Figura 3.20 mostra o valor médio da razão das intensidades  $\left(\frac{I_D}{I_G}\right)$  em função da diferença de potencial aplicada entre os eletrodos para a sintetização dos filmes.

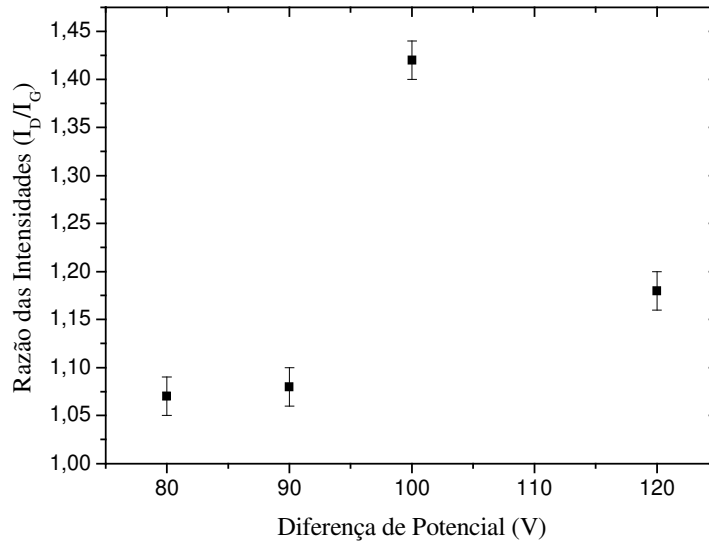


Figura 3.21 - Gráfico dos valores da razão  $\left(\frac{I_D}{I_G}\right)$  em função da diferença de potencial entre os eletrodos das várias amostras.

A razão das intensidades  $\left(\frac{I_D}{I_G}\right)$  é um parâmetro útil e geralmente utilizado para a caracterização de estruturas de DLC [30]. Um valor pequeno de  $\left(\frac{I_D}{I_G}\right)$  significa um conteúdo elevado de ligações tipo  $sp^3$  [20,31–34]. Quando se tem um valor de  $\left(\frac{I_D}{I_G}\right)$  tendendo ao valor zero, significa que há um elevado conteúdo de ligações tipo  $sp^3$ , podendo dizer que tem-se mais de 50% de conteúdo de ligação do tipo  $sp^3$  [29]. Observando a Figura 3.21, nota-se que o valor médio da razão da intensidade da amostra Salc30-100V possui um valor superior em relação as outras amostras (Salc30-80V, Salc30-90V, Salc30-120V) o que também pode ser visto através dos espectros das figuras 3.15 a 3.19, onde a intensidade  $I_D$  é superior a  $I_G$ . Significa que a amostra Salc30-100V possui mais ligações tipo  $sp^2$  em relação as demais amostras da tabela 3.3. Então pode-se dizer que há uma redução das ligações tipo  $sp^3$ , e com isso, tem-se um aumento no número e/ou no tamanho dos “clusters” (aglomerados de carbono) de ligação tipo  $sp^2$  [34,35]. Também o deslocamento



do pico G para número de ondas maiores (frequências maiores), são causados pelo aumento de componente tipo grafite no DLC [36], conseqüentemente podendo estar influenciando no conteúdo de carbono de ligação do tipo  $sp^2$ .

### 3.2 – Resultados em função da composição do eletrólito

#### 3.2.1 – Amostras Diamantíferas

Nesta seção os resultados apresentados correspondem às amostras que apresentam diamante crescido com etanol misturado em água deionizada, conforme consta na tabela 3.4.

Tabela 3.4 – Parâmetros das amostras diamantíferas crescidas com água.

Amostras	DDP (V)	Composição da solução (v/v)
Salc70-200V	200	Solução alcoólica 70%
Salc30-300V	300	Solução alcoólica 30%

A Figura 3.22 mostra os espectros Raman da amostra Salc70-200V, crescida com potencial igual a 200 V. Os espectros das figuras 3.22 (a) e (b) mostram picos em aproximadamente  $1332\text{ cm}^{-1}$ , os quais são atribuídos ao diamante (ligação  $sp^3$ ) e também mostram que os picos de diamante são acompanhados de fases amorfas (bandas largas em torno de  $1350\text{ cm}^{-1}$  - banda D e  $1600\text{ cm}^{-1}$  - banda G). Os espectros das figuras 3.22 (c) – (d) também apresentam estas bandas de carbono amorfo, além de dois picos em  $1325\text{ cm}^{-1}$  e  $1320\text{ cm}^{-1}$ . O pico em  $1325\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuído ao pico de diamante [37,38]. O pico centrado em  $1320\text{ cm}^{-1}$  também pode estar associado ao diamante (ligação tipo  $sp^3$ ) [39].

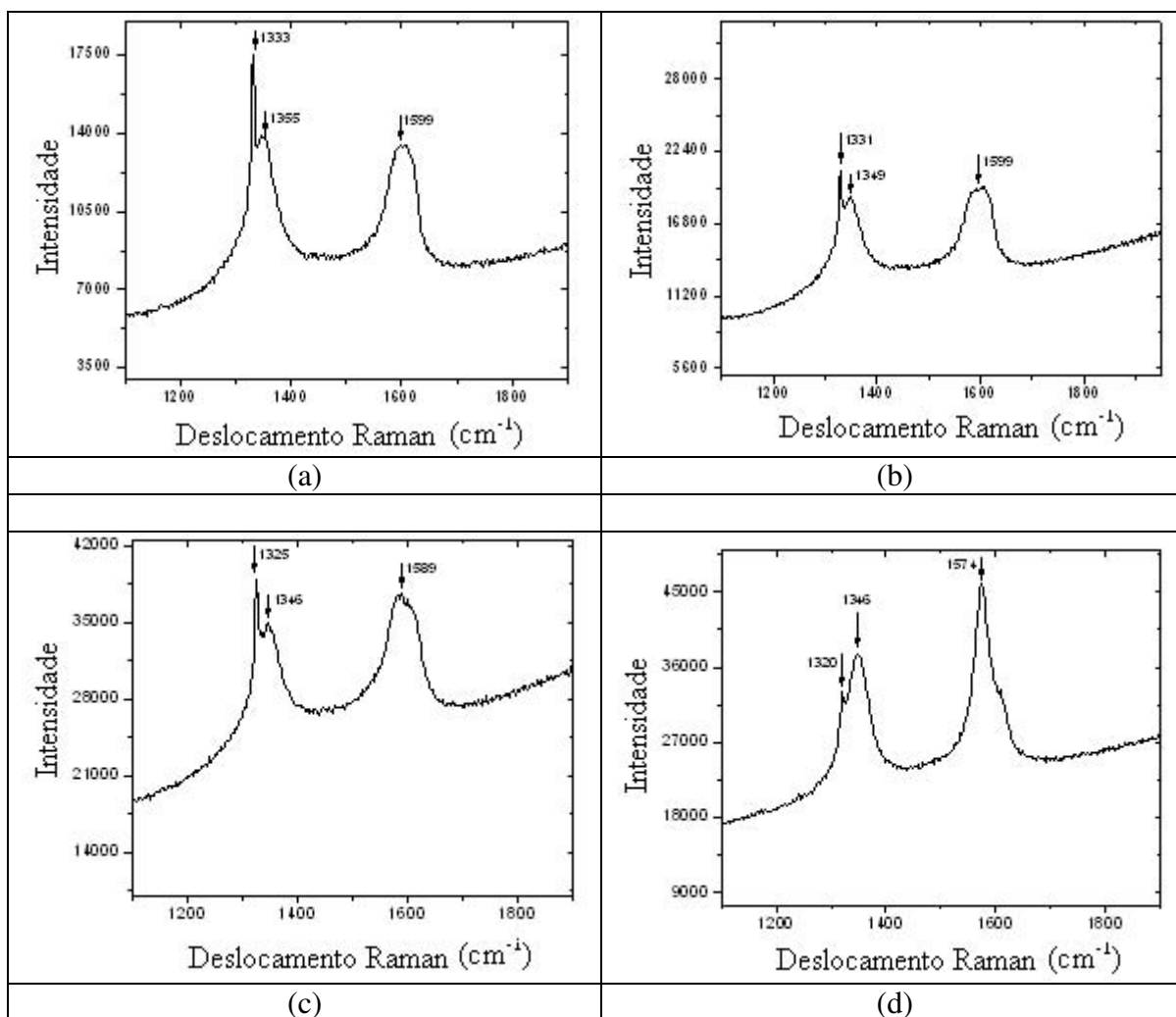


Figura 3.22 - Espectros Raman típicos obtidos com DDP igual a 200V entre os eletrodos obtidos em diferentes regiões da amostra – Linha de excitação do laser igual a 514,5 nm (amostra Salc70-200V).

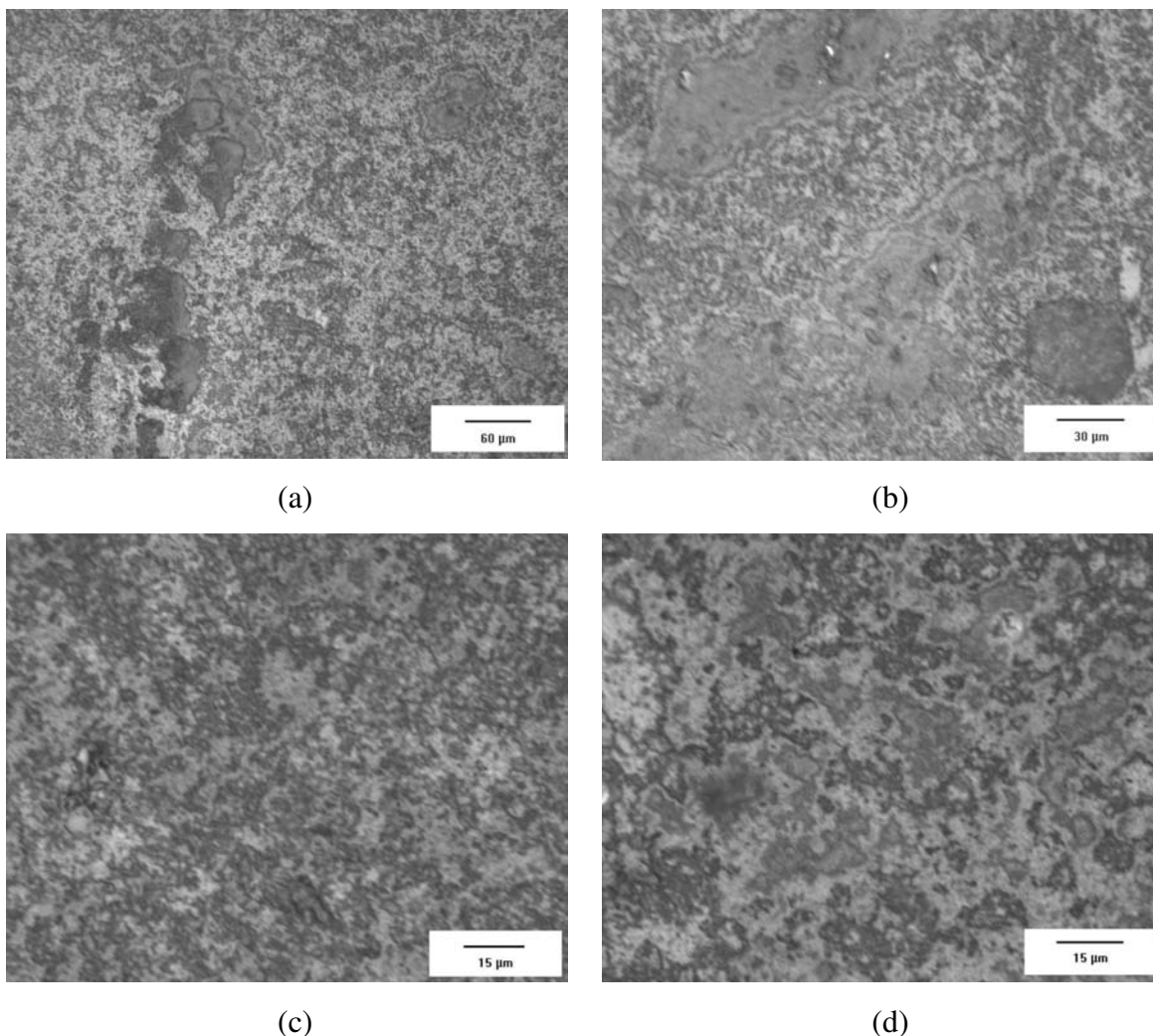


Figura 3.23 - Imagens de microscopia óptica típicas de amostra crescida com DDP igual a 300V (amostra Salc30-300V).

As Figuras 3.23 mostram imagens de microscopia óptica da amostra Salc30-300V obtida com potencial entre os eletrodos de 300 V. Diferentemente das outras amostras, esta amostra apresenta uma área de deposição mais ampla e espessa. As imagens foram obtidas em diferentes locais da amostra.

Na sequência são mostrados os espectros Raman (linha de excitação 514,5 nm) referentes a esta amostra realizadas em diferentes regiões (Figura 3.24).

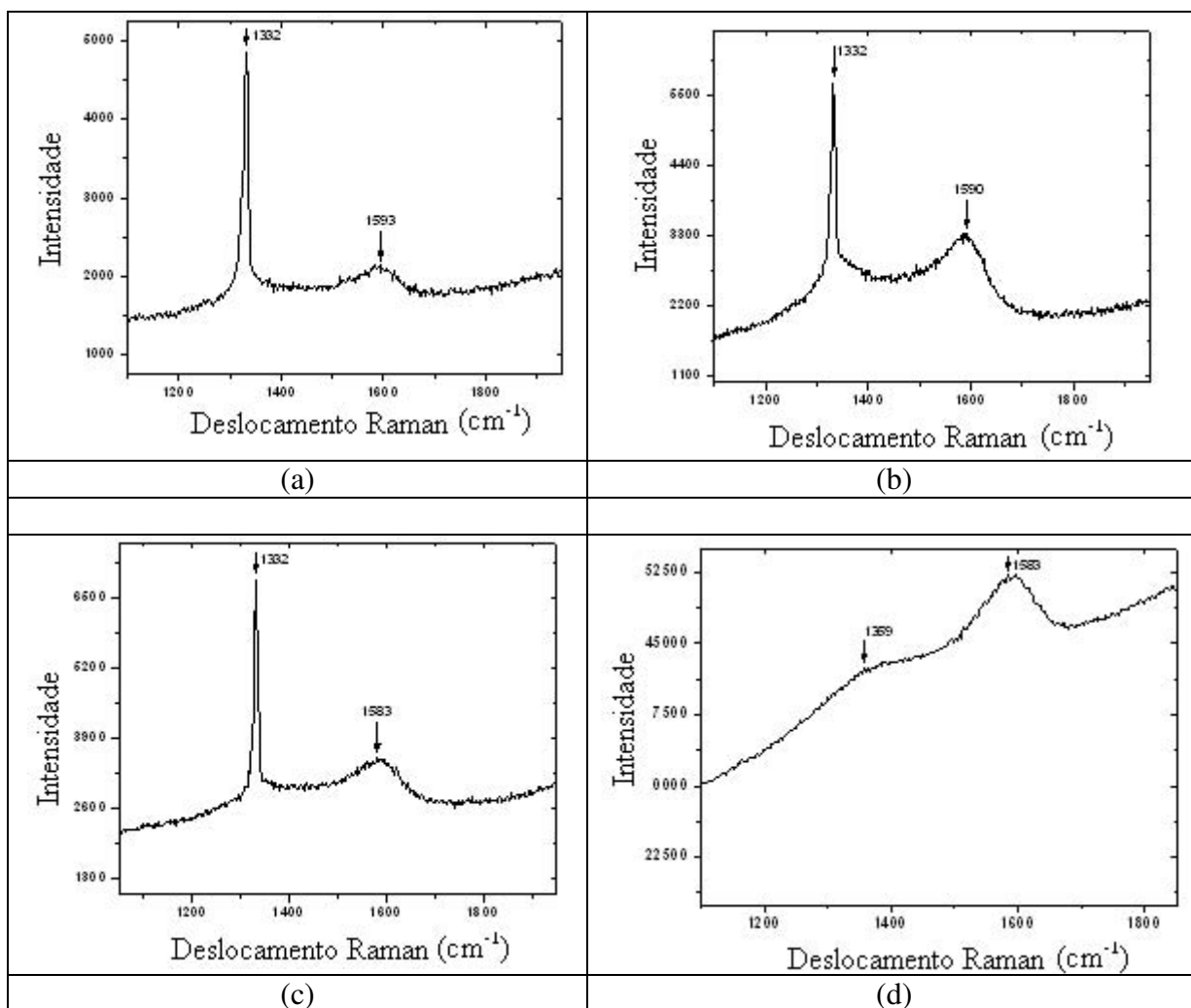


Figura 3.24 – Espectros Raman da amostra crescida com solução alcoólica 30% (v/v) e com DDP igual a 300V entre os eletrodos obtidos em diferentes regiões da amostra (Salc30-300V).

Nas Figuras 3.24 os espectros mostram que o filme consiste de diferentes estruturas carboníferas. As Figuras 3.24 (a) – (c), mostram a presença de diamante, enquanto a figura 3.24 (d) mostra um espectro típico de DLC com alto grau de grafite. Particularmente nesta amostra, através do mapeamento, em regiões distintas da amostra foram detectadas por mapeamento, diferentes estruturas carboníferas, como mostradas na Figura 3.24.

### 3.2.2.1 – Cálculo da Razão das Intensidades $\left(\frac{I_D}{I_G}\right)$ do DLC em função da composição do eletrólito

Os resultados a seguir se referem a amostras de filmes que apresentaram DLC. Tem em comum, no crescimento, o mesmo valor de DDP, igual a 90V, porém, diferentes soluções alcoólicas. O tempo de crescimento das amostras foi o mesmo (5 horas e 30 minutos). A tabela 3.5 apresenta a relação destas amostras. Observa-se que o potencial aplicado é constante, variando a composição da solução.

Tabela 3.5 – Relação das amostras de DLC em função do eletrólito.

Amostras	DDP (V)	Composição da solução (v/v)
Salc30-90V	90	Solução alcoólica 30%
Salc50-90V	90	Solução alcoólica 50%
Salc70-90V	90	Solução alcoólica 70%

Os espectros apresentados na sequência (Figuras 3.25 – 3.27) estão relacionados a uma amostra específica descrita na Tabela 3.5.

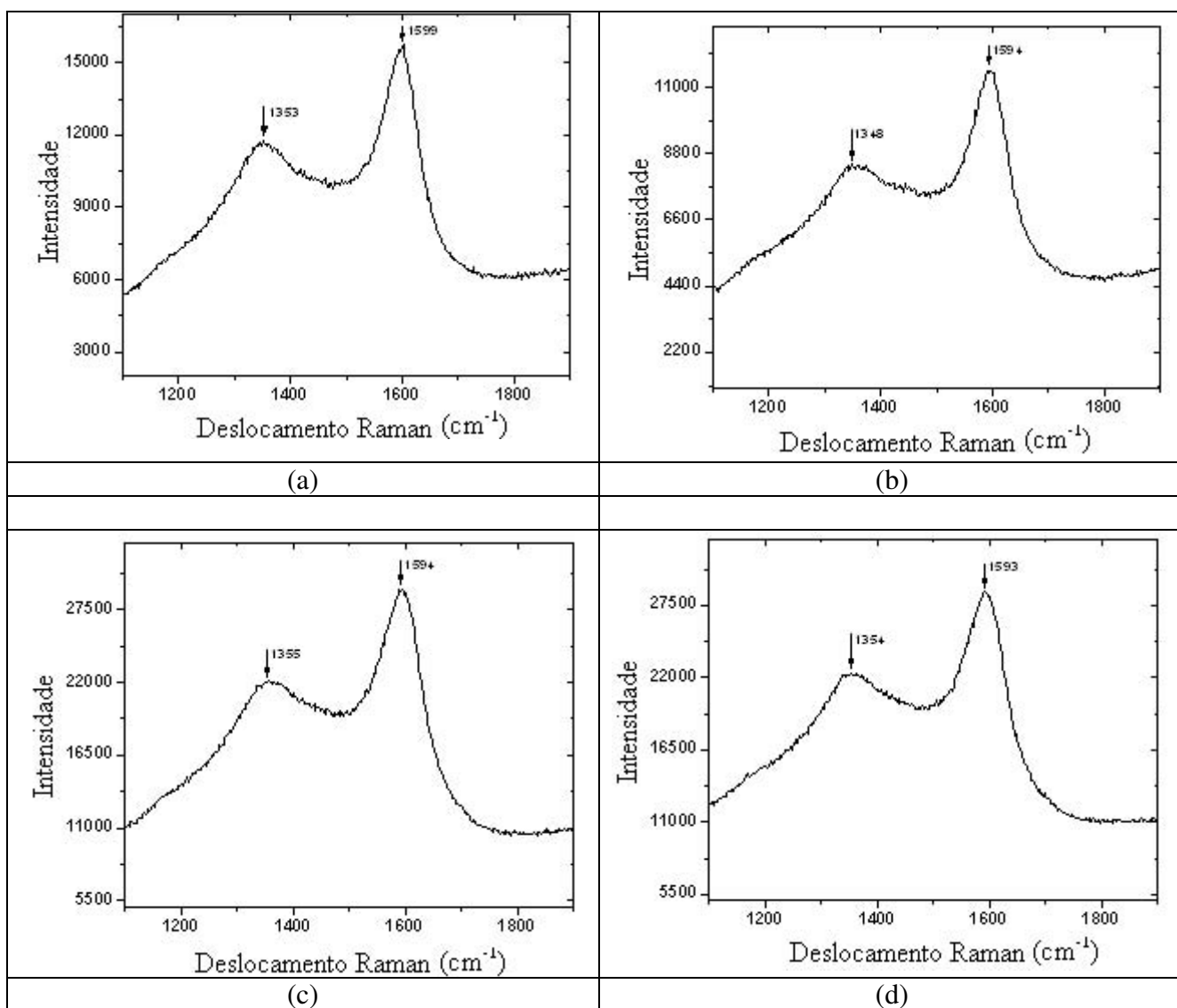


Figura 3.25 - Espectros Raman da amostra crescida com solução alcoólica 50% (v/v) obtidos em diferentes regiões da amostra (amostra Salc50-90V).

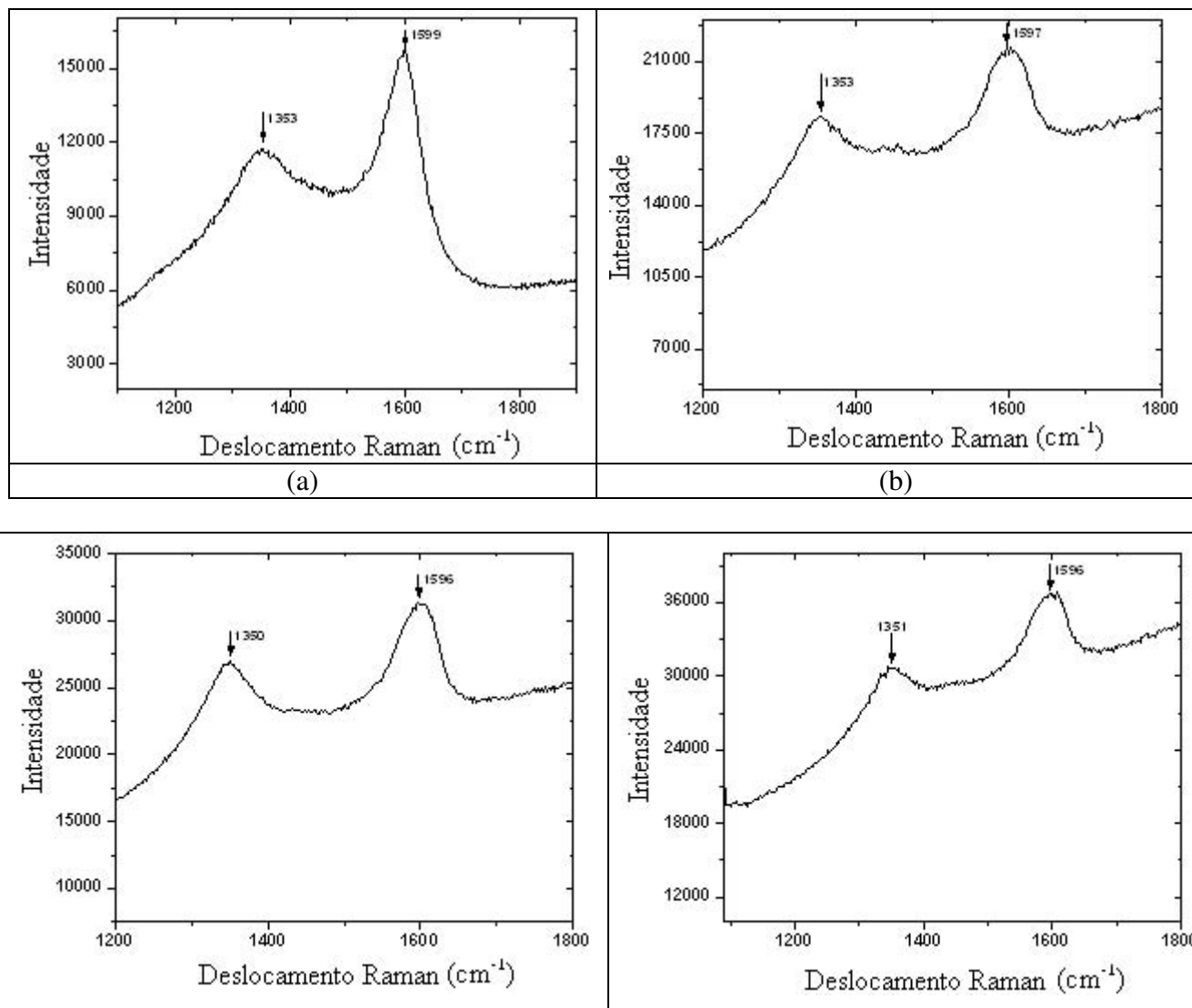


Figura 3.26 – Espectros Raman de amostras crescidas com solução alcoólica 70% (v/v) (amostra Salc70-90V).

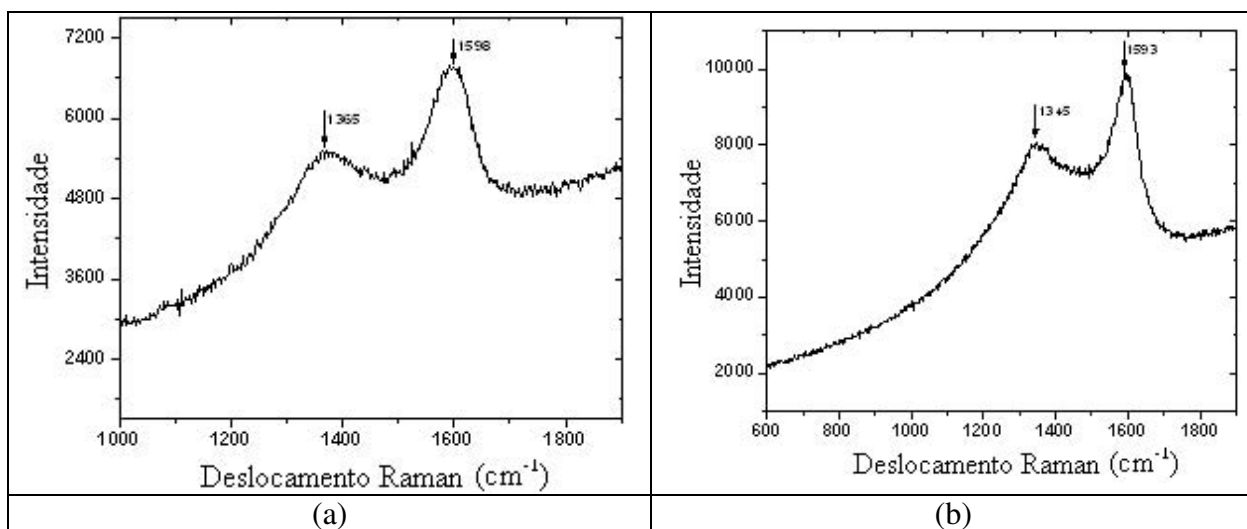


Figura 3.27 – Espectros Raman de amostras crescidas com solução alcoólica 30% (v/v) (amostra Salc30-90V).

A Tabela 3.6 apresenta os valores da razão das intensidades dos picos  $\left(\frac{I_D}{I_G}\right)$  obtidos dos espectros das Figuras 3.25 – 3.27 (valor de DDP constante igual a 90V e soluções alcoólicas distintas).

Tabela 3.6 – Valores da Razão das Intensidades ( $I_D/I_G$ ) e as proporções da solução.

Amostras	Composição da solução (v/v)	Razão da Intensidade ( $I_D/I_G$ )
Salc30-90V	Solução alcoólica 30%	0,74
Salc50-90V	Solução alcoólica 50%	0,61
Salc70-90V	Solução alcoólica 70%	0,9

A Figura 3.28 mostra o comportamento dos dados da Tabela 3.6.



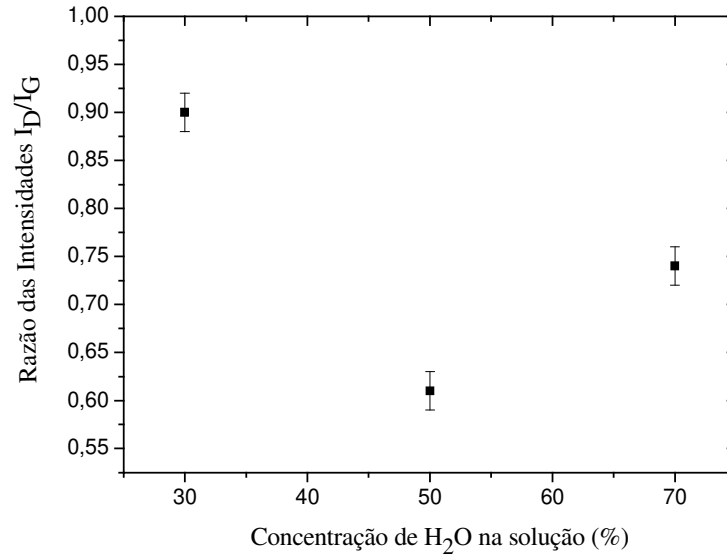


Figura 3.28 - Gráfico da razão de intensidades de  $\frac{I_D}{I_G}$  em função da concentração (%) de etanol na solução.

Outra questão a considerar além da razão  $\left(\frac{I_D}{I_G}\right)$ , é a posição da banda G, ou seja, o deslocamento da banda G para frequências menores ( $\text{cm}^{-1}$ ), que significa um elevado conteúdo de ligação do tipo  $\text{sp}^3$  [40,41].

A razão de  $\left(\frac{I_D}{I_G}\right)$  nos filmes depositados aqui varia de 0,61 a 0,90 (Tabela 3.6 e Figura 3.28). O filme depositado com 50% de H<sub>2</sub>O e 50% de etanol possui dentre estas amostras, a condição ótima, ou seja, apresenta o menor valor de  $\left(\frac{I_D}{I_G}\right)$ , o que significa o maior conteúdo de ligação tipo  $\text{sp}^3$  [42,43]. Os deslocamentos da banda G para frequências menores ( $\text{cm}^{-1}$ ) podem ser observados através dos espectros, figuras 3.25 (a) – (c).

O baixo valor de  $\left(\frac{I_D}{I_G}\right)$  e o deslocamento do pico G para frequências menores não seria somente possível por causa do elevado conteúdo de ligação do tipo  $\text{sp}^3$ , mas poderiam também ser causados pelo stress residual do filme ou por impurezas [44].

A espectroscopia Raman fornece apenas uma análise qualitativa sobre o conteúdo de ligações tipo  $sp^3$ . Para se ter uma melhor precisão sobre a quantidade de ligações tipo  $sp^3$  poderia ser interessante o uso da espectroscopia de perda de energia do elétron, do inglês EELS (Spectroscopy Less Energy Electron).

No que se refere à posição da banda G, quando ocorre um deslocamento da posição da banda G para frequências menores ( $cm^{-1}$ ), pode-se constatar que há um aumento no conteúdo de ligações do tipo  $sp^3$ . Ocorrendo o inverso, haverá um maior conteúdo de ligação tipo  $sp^2$  [45,46]. R.S. Li et al. [47] relatam que aumentando o potencial aplicado, a posição do pico G desloca-se para número de ondas menores ( $cm^{-1}$ ), bem como a razão  $\left(\frac{I_D}{I_G}\right)$ . Segundo os autores, isto indica uma redução no conteúdo de ligações tipo  $sp^2$  devido ao aumento do potencial.

Em resumo: Realizando uma comparação entre os valores da razão de intensidade  $\left(\frac{I_D}{I_G}\right)$  mostrados na Tabela 3.3 e 3.6 pode-se afirmar através dos estudos realizados para DLC que os resultados contidos na tabela 3.6 (com eletrólito de etanol mais água deionizada) possuem maior concentração de ligações tipo  $sp^3$ , tendo um DLC de melhor qualidade. As estruturas (DLC e diamante) obtidas em baixas temperaturas são de boa qualidade. A qualidade do diamante é comprovado pelos picos bem definidos e estreitos. Já as estruturas de DLC são comprovadas pela análise qualitativa da razão  $\left(\frac{I_D}{I_G}\right)$ , que é uma indicação do conteúdo de ligação do tipo  $sp^3$  em relação ao conteúdo de ligações do tipo  $sp^2$ .

### 3.3 – Picos não identificados

Nesta seção são mostrados espectros Raman de amostras crescidas (catodo), mas cujos picos não conseguimos identificar com estruturas de carbono. A Tabela 3.8 apresenta os parâmetros de crescimento destas amostras.

Tabela 3.7 – Parâmetros das amostras sem identificação de estruturas de carbono

Amostra	Composição da solução (v/v)	DDP (V)	Tempo de deposição (h)
Salc30 - 300V	Solução alcoólica 30 %	300	10
Salc30 - 300V	Solução alcoólica 30 %	300	20
Salc70 - 200V	Solução alcoólica 70 %	200	6

As Figuras 3.29 a 3.35 mostram espectros Raman com picos centrados no intervalo de  $1100\text{ cm}^{-1}$  a  $1800\text{ cm}^{-1}$  obtidos com linha de excitação do laser 633 nm realizados através de mapeamento em diferentes locais das amostras. Pelas figuras 3.29 a 3.32 observam-se picos centrados próximos de  $650\text{ cm}^{-1}$ ,  $710\text{ cm}^{-1}$ ,  $980\text{ cm}^{-1}$  e  $1090\text{ cm}^{-1}$ . Esses picos são desconhecidos. Estruturas encontradas na literatura mostram picos centrados em torno de  $1060\text{ cm}^{-1}$ , denominado de pico “T”, que são atribuídos a carbono de ligação do tipo  $\text{sp}^3$ , sendo este pico largo e somente visível com Raman ultravioleta [48-50]. O pico próximo a  $980\text{ cm}^{-1}$  pode estar associado à segunda ordem do silício.

As Figuras 3.33 a 3.37 também mostram espectros Raman desconhecidos.

Comparando as figuras 3.29 a 3.37, pode-se dizer que a característica dos espectros Raman, está relacionada aos parâmetros de crescimento adotados para o crescimento. Com isso há uma necessidade de mais pesquisas para se conseguir parâmetros ótimos de crescimento a fim de se obter estruturas desejadas.

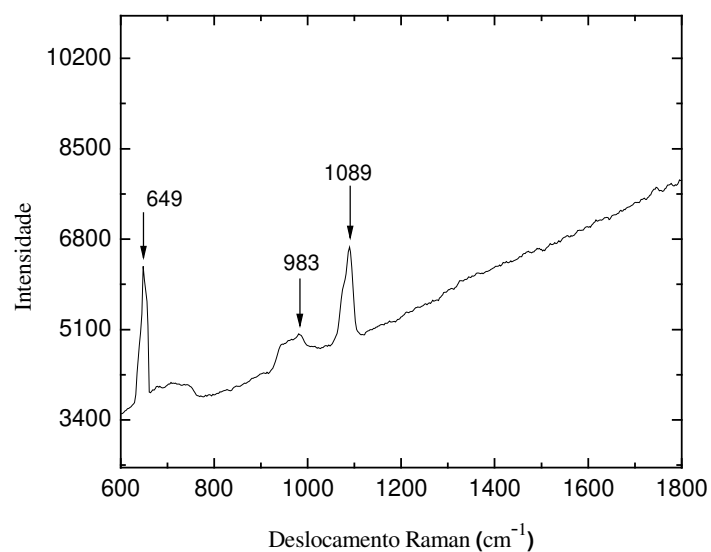


Figura 3.29 – Espectro Raman da amostra crescida com solução alcoólica 30% (v/v) obtido na região 1 (amostra Salc30-300V) – Tempo de deposição 10 h.

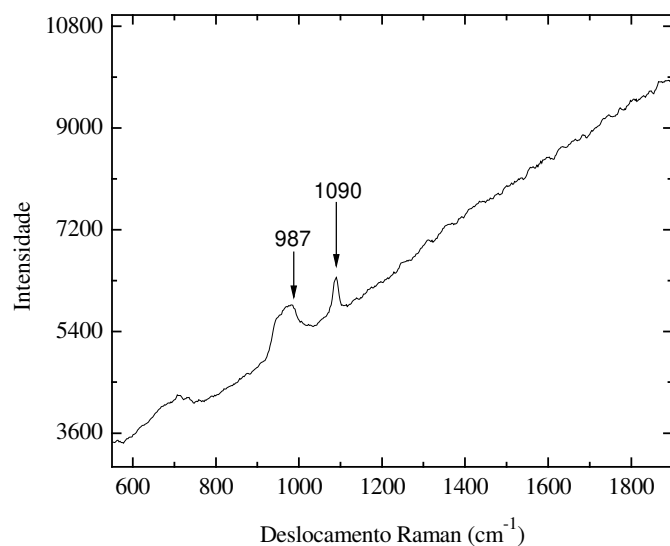


Figura 3.30 – Espectro Raman da amostra crescida com solução alcoólica 30% (v/v) obtido na região 2 (amostra Salc30-300V) – Tempo de deposição – 10 h.

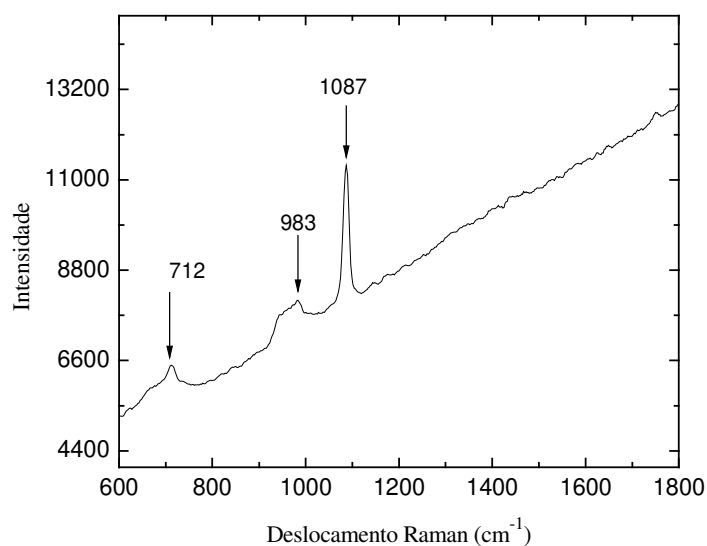


Figura 3.31 – Espectro Raman da amostra crescida com solução alcoólica 30% (v/v) obtido na região 3 (amostra Salc30-300V) – Tempo de deposição - 10 h.

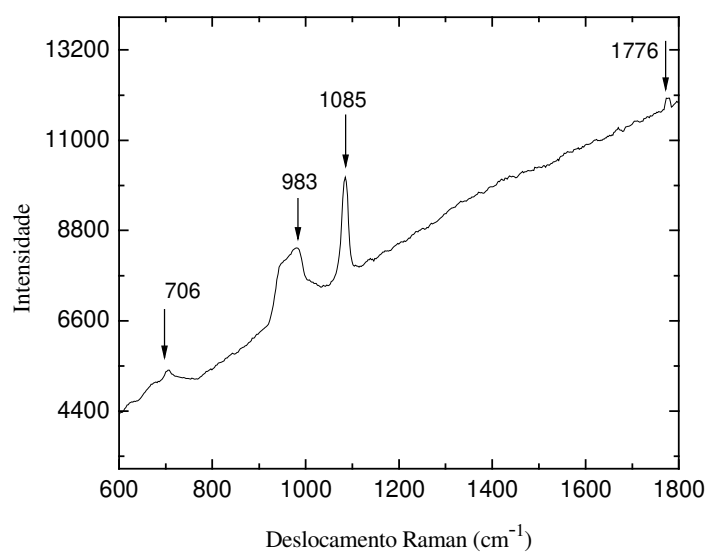


Figura 3.32 – Espectro Raman da amostra crescida com solução alcoólica 30% (v/v) obtido na região 4 (amostra Salc30-300V) – Tempo de deposição – 10 h.

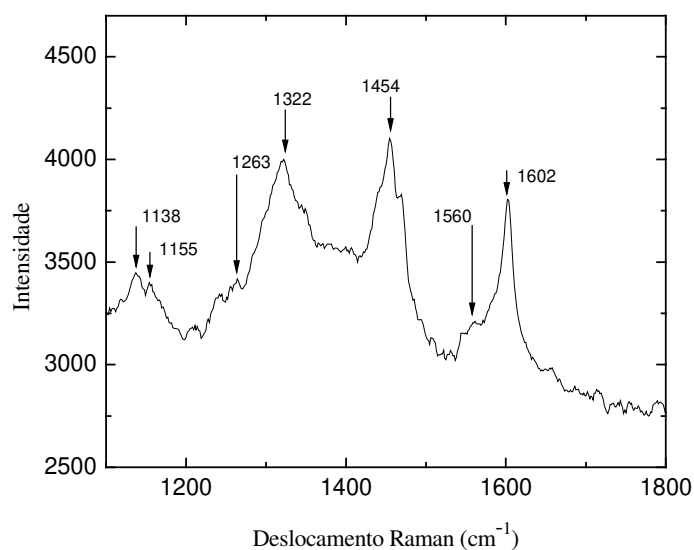


Figura 3.33 – Espectro Raman da amostra crescida com solução alcoólica 30% (v/v) obtido na região 1 (amostra Salc30-300V) – Tempo de deposição – 20 h.

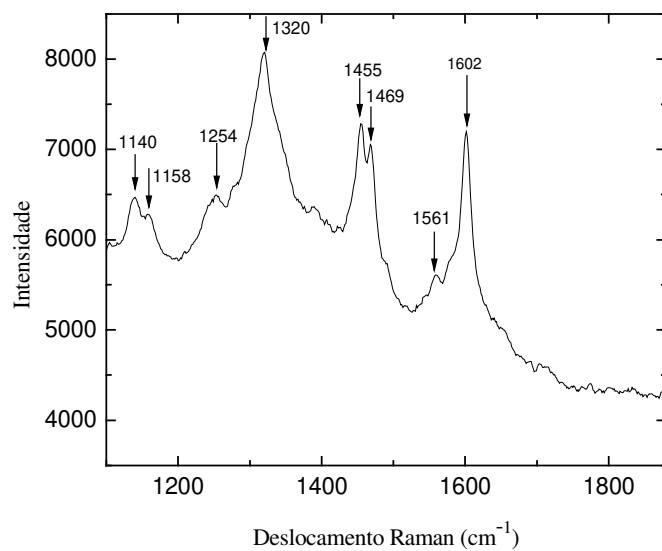


Figura 3.34 – Espectro Raman da amostra crescida com solução alcoólica 30% (v/v) obtido na região 2 (amostra Salc30-300V) – Tempo de deposição – 20 h.

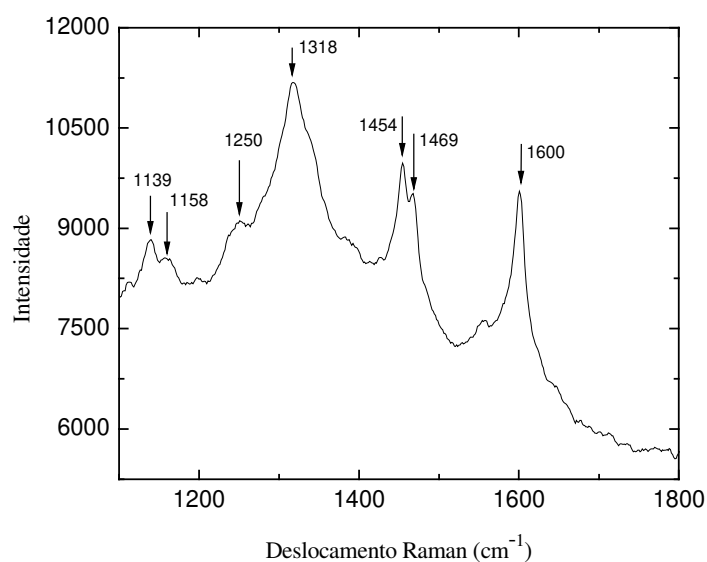


Figura 3.35 – Espectro Raman da amostra crescida com solução alcoólica 30% (v/v) obtido na região 3 (amostra Salc30-300V) – Tempo de deposição – 20 h.

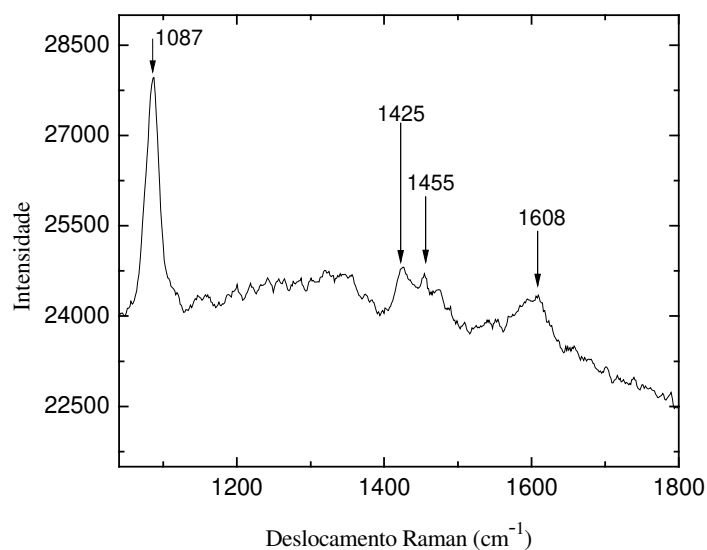


Figura 3.36 – Espectro Raman da amostra crescida com solução alcoólica 70% (v/v) obtido na região 1 (amostra Salc70-200V) – Tempo de deposição – 6 h.

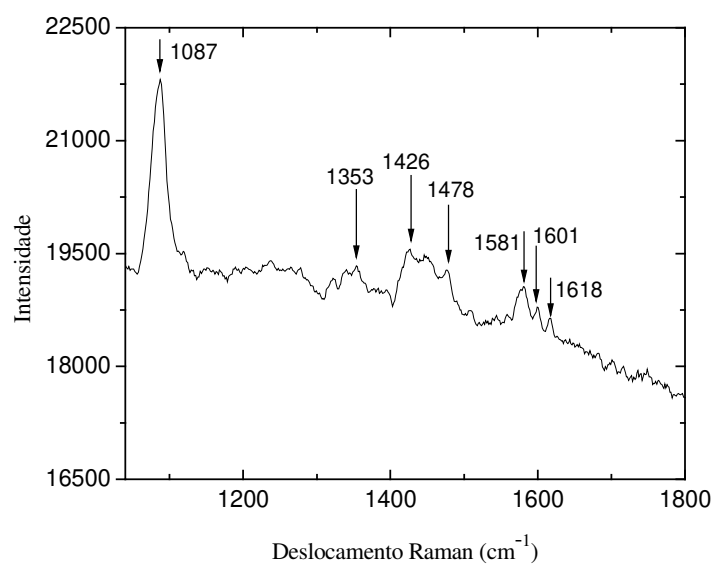


Figura 3.37 – Espectro Raman da amostra crescida com solução alcoólica 70% (v/v) obtido na região 2 (amostra Salc70-200V) – Tempo de deposição – 6 h.



## Referências

- [1] M.A.S. Pinto, “Contribuições ao desenvolvimento de filmes de diamante microcristalino dopados com enxofre”, Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas (2007).
- [2] M. Kadlecíková, M. Vojs, J. Breza, M. Veselý, Z. Frgala, M. Michalka, J. Matejková, A. Vojacková, T. Danis, M. Marton, *Microelectronics Journal* **38** (2007) 20.
- [3] P.W. May, J.A. Smith, K.N. Rosser, *Diamond and Related Materials* **17** (2008) 199.
- [4] Z. Sun, J.R. Shi, B.K. Tay, S.P. Lau, *Diamond and Related Materials* **9** (2000) 1979.
- [5] S. Praver, K. W. Nugent, D. N. Jamieson, J. O. Orwa, L. A. Bursill, J. L. Peng, *Chemical Physics Letters* **332** (2000) 93.
- [6] R. Kravets, Z. Remes, V. Vorlicek, Z. Bryknar, M. Nesladek, J. Potmesil, A. Poruba, M. Vanecek, *Journal of Non-Crystalline Solids* **352** (2007) 1344.
- [7] V.S. Purohit, D. Jain, V.G. Sathe, V. Ganesan, S.V. Bhoraskar, *Journal of Physics D: Applied Physics* **40** (2007) 1794.
- [8] A. C. Ferrari, J. Robertson, *Physical Review* **B 63** (2001) 121405 (R).
- [9] H. Kuzmany, R. Pfeiffer, N. Salk, B. Günther, *Carbon* **42** (2004) 911.
- [10] R. Pfeiffer, H. Kuzmany, P. Knoll, S. Bokova, N. Salk, B. Günther, *Diamond and Related Materials* **12** (2003) 268.
- [11] A.J.S. Fernandes, M.A. Neto, F.A. Almeida, R.F. Silva, F.M. Costa, *Diamond and Related Materials* **16** (2007) 757.
- [12] G. Socrates, “Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies”, 3<sup>rd</sup> Edition, John Wiley & Sons, LTD (2001).
- [13] P.W. May, J.A. Smith, K.N. Rosser, *Diamond and Related Materials* **17** (2008) 199.
- [14] S.J. Askari, F. Lu, *Vacuum* **82** (2008) 673.
- [15] A. M. Bonnot, *Physical Review* **B 41** (1990) 6040.

- [16] G.C.M. Vicente, “Caracterização de filmes de DLC com potencial de utilização em motores de combustão interna”, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Paraná, Curitiba (2005).
- [17] N. B. Colthup, L. H. Daly, S. E. Wiberley, “Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy”, Third Edition, Printed in the United States.
- [18] K. Teii, T. Ikeda, *Diamond and Related Materials* **16** (2007) 753.
- [19] G. Ma, H. Zhang, H. Wu, L. Peng, Y. Jiang, *Surface and Coatings Technology* **201** (2007) 6623.
- [20] N. Paik, *Surface and Coatings Technology* **200** (2005) 2170.
- [21] C. Casiraghi, A. C. Ferrari, J. Robertson, *Diamond and Related Materials* **14** (2005) 913.
- [22] S.C. Ray, G. Fanchini, A. Tagliaferro, B. Bose, D. Dasgupta, *Journal of Applied Physics* **94** (2003) 870.
- [23] G. Musa, R. Vladoiu, V. Ciupina, J. Janik, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* **8** (2006) 621.
- [24] A.C. Ferrari, J. Robertson, *Physical Review B* **61** (2000) 14095.
- [25] N.K. Cuong, M. Tahara, N. Yamauchi, T. Sone, *Surface and Coatings Technology* **174-175** (2003) 1024.
- [26] R. Gago, O. Sánchez-Garrido, A. Climent-Font, J.M. Albella, E. Román, J. Raisanen, E. Räuhala, *Thin Solid Films* **338** (1999) 88.
- [27] C.T. Guo, K.-H. Dittrich, *Applied Surface Science* **253** (2007) 4935.
- [28] M. Kahn, M. Cekada, R. Berghauser, W. Waldhauser, C. Bauer, C. Mitterer, E. Brandstätter, *Diamond and Related Materials* **17** (2008) 1647.
- [29] J.X. Liao, W.M. Liu, T. Xu, Q.J. Xue, *Carbon* **42** (2004) 387.
- [30] S. Nakao, J. Choi, J. Kim, S. Miyagawa, Y. Miyagawa, M. Ikeyama, *Diamond and Related Materials* **15** (2006) 884.
- [31] F. X. Liu, K. L. Yao, Z. L. Liu, *Diamond and Related Materials* **16** (2007) 1746..
- [32] G. Ma, H. Zhang, H. Wu, L. Peng, Y. Jiang, *Surface and Coatings Technology* **201** (2007) 6623.

- [33] S. E. Ong, S. Zhang, H. Du, D. Sun, *Diamond and Related Materials* **16** (2007) 1628.
- [34] M. Rubio-Roy, C. Corbella, J. Garcia-Céspedes, M. C. Polo, E. Pascual, J. L. Andujar, E. Bertrán, *Diamond and Related Materials* **16** (2007) 1286.
- [35] H. Y. Ueng, C. T. Guo, *Applied Surface Science* **249** (2005) 246.
- [36] J.H. Sui, Z.Y. Gao, W. Cai, Z.G. Zhang, *Materials Science and Engineering A* **454-455** (2007) 472.
- [37] A.M. Bonnot, *Physical Review B* **41**, n°9 (1990) 6040.
- [38] S. Praver, R.J. Nemanich, *Philosophical Transactions of the Royal Society London A* **362** (2004) 2537.
- [39] S. Talapatra, J.-Y. Cheng, N. Chakrapani, S. Trasobares, A. Cao, R. Vajtai, M.B. Huang and P.M. Ajayan, *Nanotechnology* **17** (2006) 305.
- [40] S. Chowdhury, M. T. Laugier, I. Z. Rahman, *Journal of Materials Processing Technology* **153-154** (2004) 804.
- [41] T. Saito, T. Ozeki, K. Terashima, *Solid State Communications* **136** (2005) 546.
- [42] R. Paul, S. N. Das, S. Dalui, R. N. Gayen, R. K. Roy, R. Bhar, A. K. Pal, *Journal of Physics D* **41** 055309 (7pp) (2008).
- [43] B. H. Lung, M. J. Chiang, M. H. Hon, *Thin Solid Films* **392** (2001) 16.
- [44] S. Chowdhury, M. T. Laugier, I. Z. Rahman, *Thin Solid Films* **468** (2004) 149.
- [45] T.M. Manhabosco, I.L. Muller, *Applied Surface Science* **255** (2009) 4082.
- [46] Z. Lin, S.-B. Lv, Z.-J. Yu, M. Li, T.-Y. Lin, D.-C. Ba, C.-K. Choi, I.-S. Lee, *Surface and Coatings Technology* **202** (2008) 5386.
- [47] R.S. Li, B. Liu, M. Zhou, Z.X. Zhang, T. Wang, B.A. Lu, E.Q. Xie, *Applied Surface Science* **255** (2009) 4754.
- [48] S. Pisanec, F. Mauri, A.C. Ferrari, M. Lazzeri, J. Robertson, *Diamond and Related Materials* **14** (2005) 1078.
- [49] C. Casiraghi, F. Piazza, A.C. Ferrari, D. Grambole, J. Robertson, *Diamond and Related Materials* **14** (2005) 1098.
- [50] A.C. Ferrari, J. Roberston, *Physical Review B* **64** (2001) 075414.

## Capítulo 4

### Desdobramento de espectros em picos componentes

A análise por espectroscopia Raman dos filmes crescidos por processo eletroquímico mostrou uma grande variedade nos espectros, desde picos estreitos e bem definidos, até bandas espectrais largas e com sobreposição de picos e bandas. Neste último caso procedemos ao desdobramento dos espectros em picos componentes, com o objetivo de buscar identificar os componentes. O desdobramento em picos componentes foi realizado com auxílio do software WIRE 2.0.

#### 4.1 – Descrição do Ajuste de Curvas (“*Curve Fitting*”)

O ajuste de curvas foi realizado utilizando uma mistura de curvas Gaussianas e Lorentzianas. Foi usado o menor número possível de picos para descrever cada espectro. Os parâmetros empregados foram impostos para que tivesse uma representação física e não somente um ajuste matemático.

A forma adotada para cada pico está apresentada na tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Descrição do critério utilizado para o ajuste (*fitting*) de curvas

Largura	Contribuição Gaussiana (%)	Contribuição Lorentziana (%)
$0 < \text{largura} < 11$	11	89
$11 \leq \text{largura} \leq 30$	30	70
$30 < \text{largura} \leq 40$	40	60
$40 < \text{largura} \leq 50$	50	50
$50 < \text{largura} < 60$	60	40
$60 \leq \text{largura} \leq 70$	70	30
$70 < \text{largura} \leq 100$	80	20
$100 < \text{largura} \leq 130$	85	15

#### 4.1.1-Picos componentes dos espectros

Nas Figuras 4.1 a 4.8 os ajustes de curvas foram feitos com picos centrados em torno de  $1250\text{ cm}^{-1}$ ,  $1332\text{ cm}^{-1}$ ,  $1350\text{ cm}^{-1}$ ,  $1540\text{ cm}^{-1}$  e  $1600\text{ cm}^{-1}$ . Os picos em torno de  $1350\text{ cm}^{-1}$  e em aproximadamente  $1600\text{ cm}^{-1}$  correspondem às bandas D (desordem) e G (grafite), respectivamente, já discutidas no capítulo 3). O pico próximo de  $1332\text{ cm}^{-1}$  é devido ao diamante (ligação do tipo  $\text{sp}^3$ ). O pico centrado próximo de  $1250\text{ cm}^{-1}$  pode estar associado ao trans-poliacetileno, às vezes não estando evidente, por estar obscurecido pela banda D [1]. O pico centrado em aproximadamente  $1540\text{ cm}^{-1}$  pode estar representando um tipo estrutural de forma de carbono dependendo da distorção da estrutura da grafite e pode estar associado à vibração C-C da camada gráfica [2]. Os picos centrados próximos de  $1140\text{ cm}^{-1}$  e em  $1450\text{ cm}^{-1}$  serão discutidos na seção 4.2. A Tabela 4.2 mostra uma descrição das amostras que foram empregadas para o ajuste de curvas.

Tabela 4.2 – Descrição das amostras que produziram os espectros submetidos ao ajuste de curvas

Amostras	Composição da solução (v/v)	DDP (V)
Alc100-200V	Solução alcóolica 100%	200
Salc30-100V	Solução alcóolica 30%	100
Salc50-90V	Solução alcóolica 50%	90
Salc30-90V	Solução alcóolica 30%	90

Nas amostras que apresentam bandas mais largas o ajuste de curvas requer a presença de picos em  $1140\text{ cm}^{-1}$  (ou próximo disto) e em torno de  $1450 - 1490\text{ cm}^{-1}$ , os quais provavelmente estão associados a trans-poliacetileno [1–10]. Estes picos aparecem em conjunto: se um existe, o outro também existe e em intensidades relativas aproximadamente constantes. Isto pode ser verificado pela razão das áreas dos picos ou pela razão de suas intensidades.

A Tabela 4.3 fornece valores da razão das áreas correspondentes às amostras Alc100-200V, Salc50-90V e Salc30-90V descritas na Tabela 4.2, e a Tabela 4.4 mostra os valores da razão das intensidades. Os sub-índices denotam os picos a que se referem.

Tabela 4.3 – Descrição dos valores das razões das áreas

Amostras	Razão das Áreas	Valores
Alc100-200V	$A_{1140}/A_{1454.76}$	0,24
Alc100-200V	$A_{1140}/A_{1452}$	0,26
Salc50-90V	$A_{1143}/A_{1450.21}$	0,25
Salc50-90V	$A_{1145}/A_{1470}$	0,15
Salc30-90V	$A_{1145}/A_{1470.51}$	0,19

Tabela 4.4 – Descrição dos valores das razões das intensidades

Amostras	Razão das Intensidades	Valores
Alc100-200V	$I_{1140}/I_{1454.76}$	0,29
Alc100-200V	$I_{1140}/I_{1452}$	0,26
Salc50-90V	$I_{1143}/I_{1450.21}$	0,28
Salc50-90V	$I_{1145}/I_{1470}$	0,22
Salc30-90V	$I_{1145}/I_{1470.51}$	0,23

Observando os valores das razões nas Tabelas 4.3 e 4.4, pode ser verificado que para estas amostras, os valores são razoavelmente semelhantes, podendo estar associados a uma mesma espécie de estrutura.

Existem trabalhos na literatura que mostram o ajuste de curvas de materiais carbonáceos, visando uma análise mais detalhada da estrutura do material [11–15].

Observa-se que para a amostra Salc30-100V, em que o ajuste de curvas (Figuras 4.3 e 4.4) apresentam picos mais estreitos, há a ausência do pico próximo a  $1140\text{ cm}^{-1}$ , porém, ambos os espectros apresentam um pico centrado próximo de  $1620\text{ cm}^{-1}$ . Este pico tem recebido distintas denominações na literatura. A. Sadezky et al. [12], denominam este pico como sendo o pico D2, já T. Jawhari et al. [13] denominam o pico de modo D'. Segundo os pesquisadores, este pico aparece quando a desordem é introduzida na estrutura de grafite. Por outro lado, J. Schwan et al. [14], relata que o pico próximo de  $1620\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuído ao pico G com uma possível contribuição de vibrações C=C ou de cadeias conjugadas de carbono, sendo que sua origem ainda não é bem compreendida [15].

Observando os espectros, podem ser vistos picos mais largos e picos mais estreitos. T. Jawhari et al. [13], relatam que picos mais estreitos apresentam menos desordem em sua estrutura (Figuras 4.3 e 4.4), enquanto bandas largas na região de frequência da banda D indicam mais desordem [16].

Estas características distintas entre as amostras apresentadas podem estar relacionadas aos parâmetros de crescimento adotados. Neste ajuste de curvas apresentado, foi verificado que não há um conjunto de posições dos picos único para todas as amostras, ou seja, não é possível ajustar todas as amostras utilizando os mesmos parâmetros de ajuste (Figura 4.8). O ajuste de curvas é específico para cada tipo de amostra, isto é, para amostras distintas, o ajuste de curvas também será distinto.

Os ajustes de curvas mostrados neste trabalho também concordam com os resultados referidos por [15], em que os pesquisadores comentam que em materiais carboníferos desordenados, as bandas Raman (picos largos) são geralmente uma combinação de curvas Gaussianas e Lorentzianas.

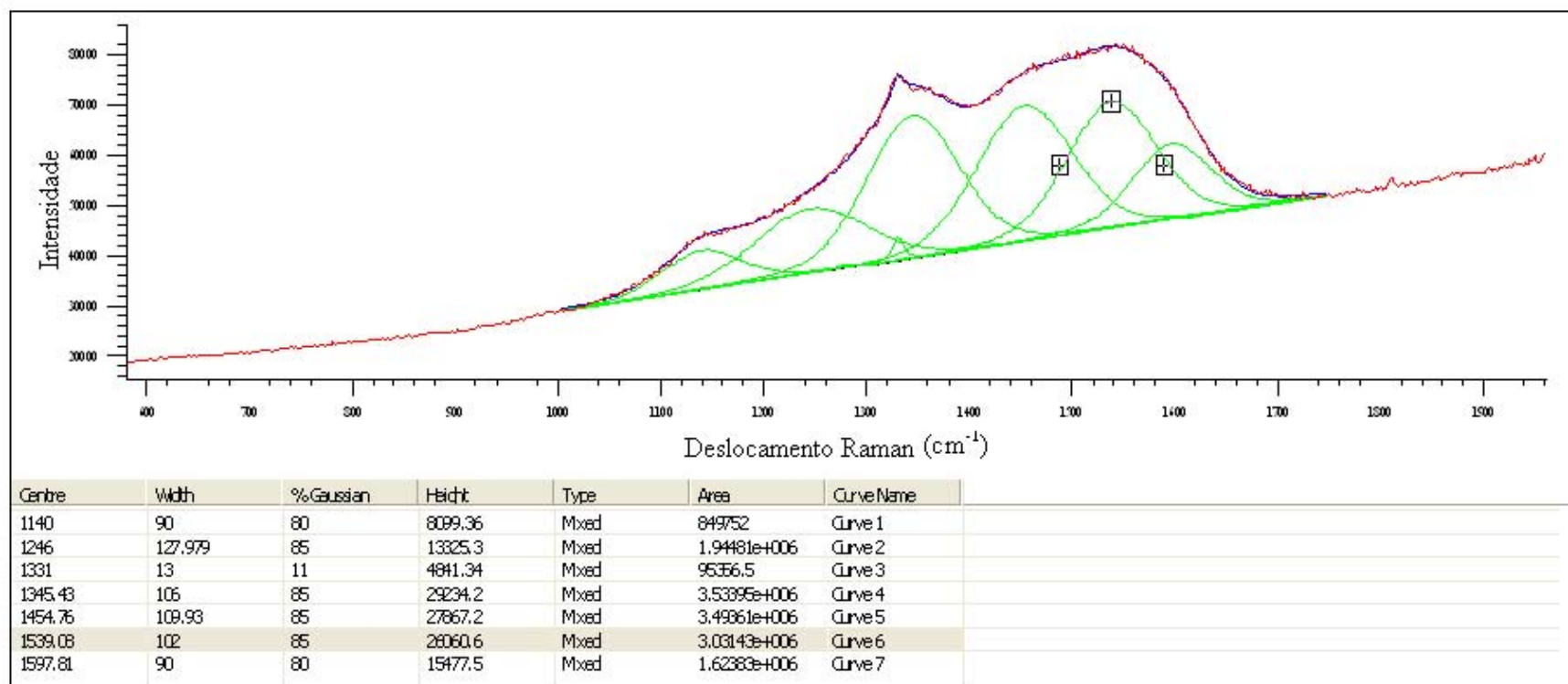


Figura 4.1-Espectro Raman de amostra crescida com potencial aplicado igual a 200V (amostra Alc100-200V).



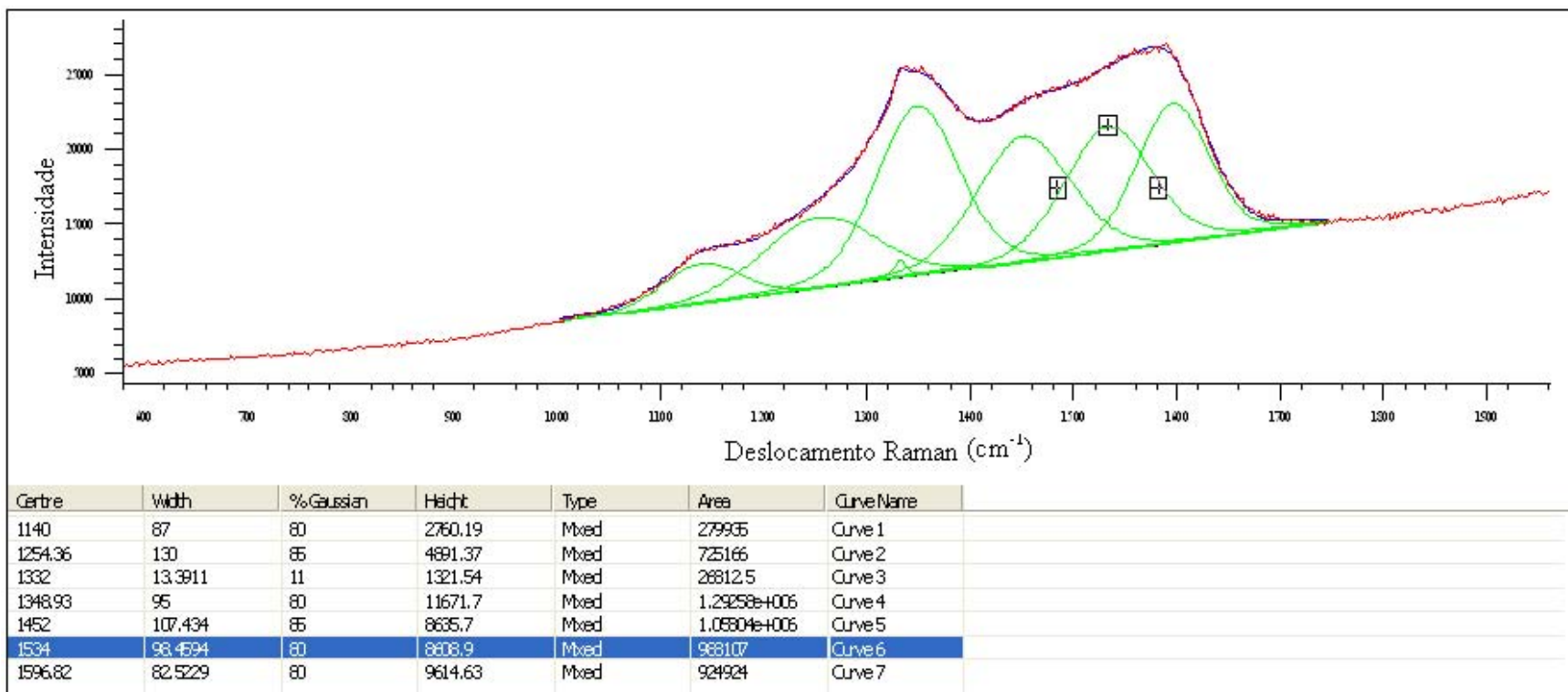


Figura 4.2-Espectro Raman de amostra crescida com potencial aplicado igual a 200V (amostra Alc100-200V).

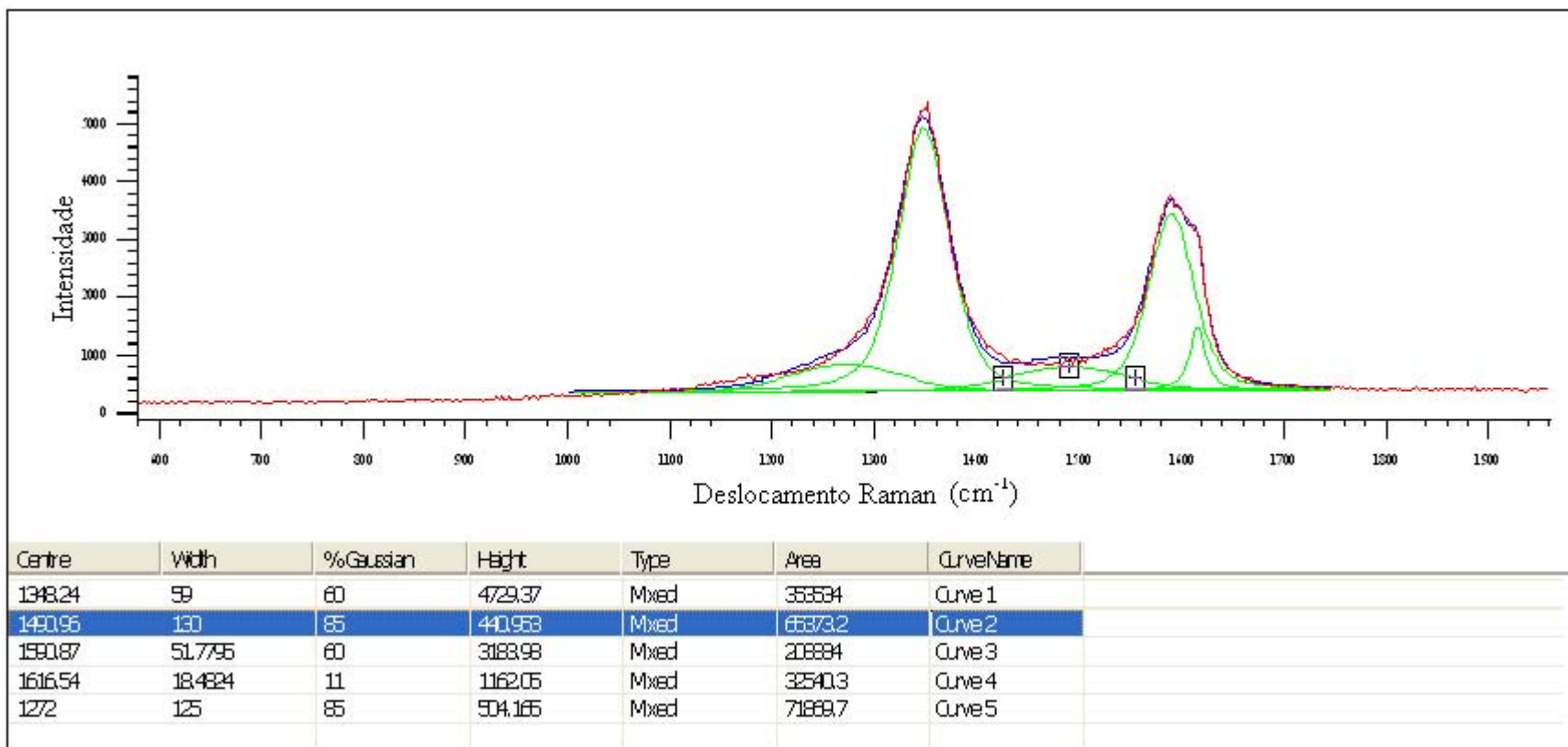


Figura 4.3-Espectro Raman de amostra crescida com potencial igual a100V (amostraSalc30-100V).

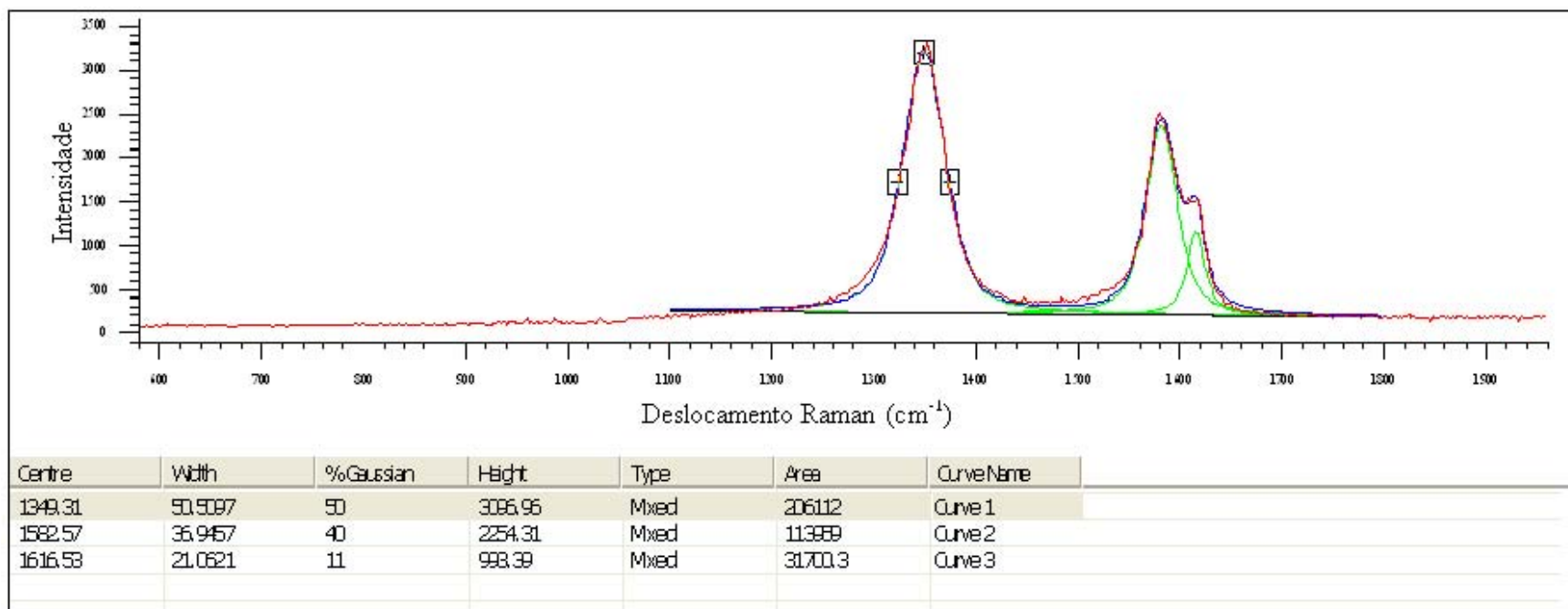


Figura 4.4-Espectro Raman de amostra crescida com potencial igual a 100V (amostra Salc30-100V).

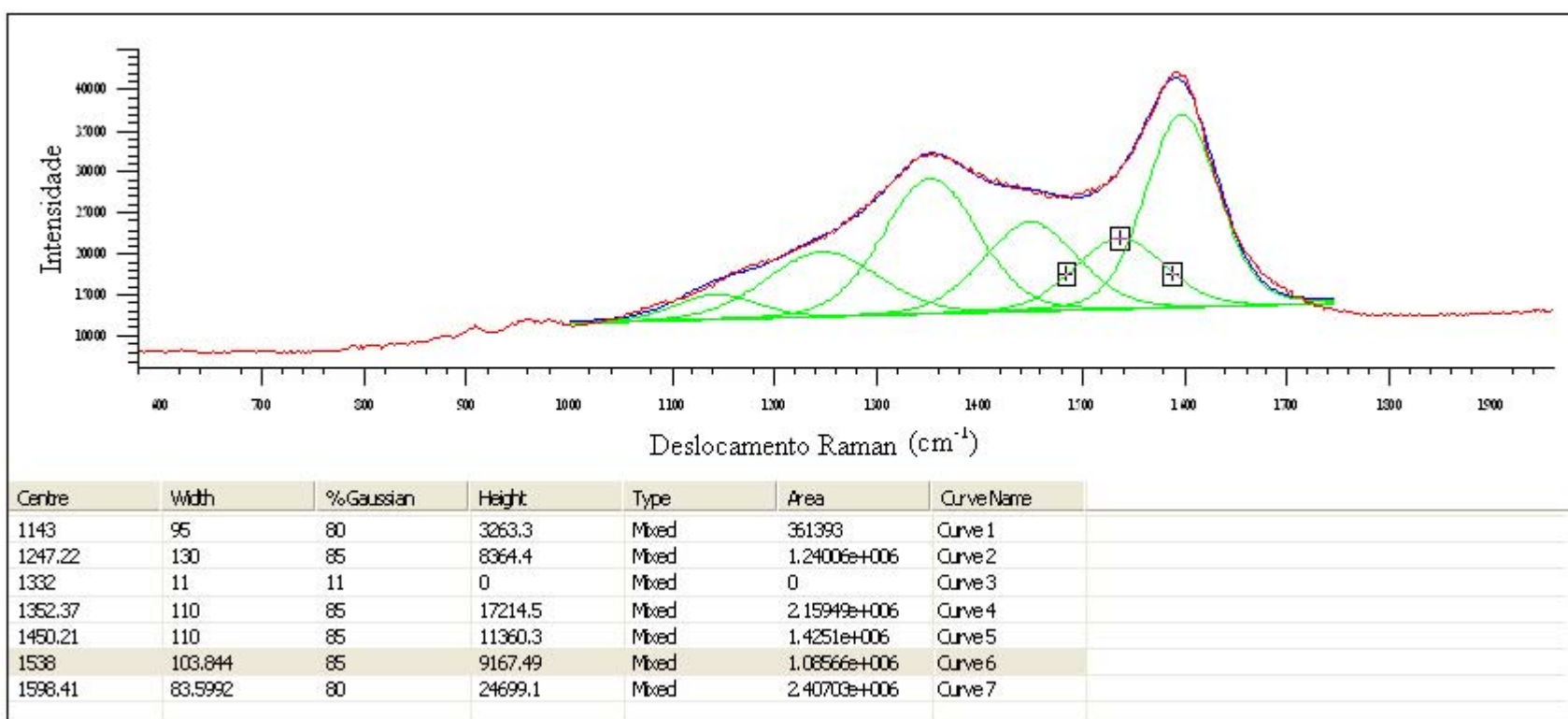


Figura 4.5-Espetro Raman de amostra crescida com potencial aplicado igual a 90V (amostra Salc50-90V).

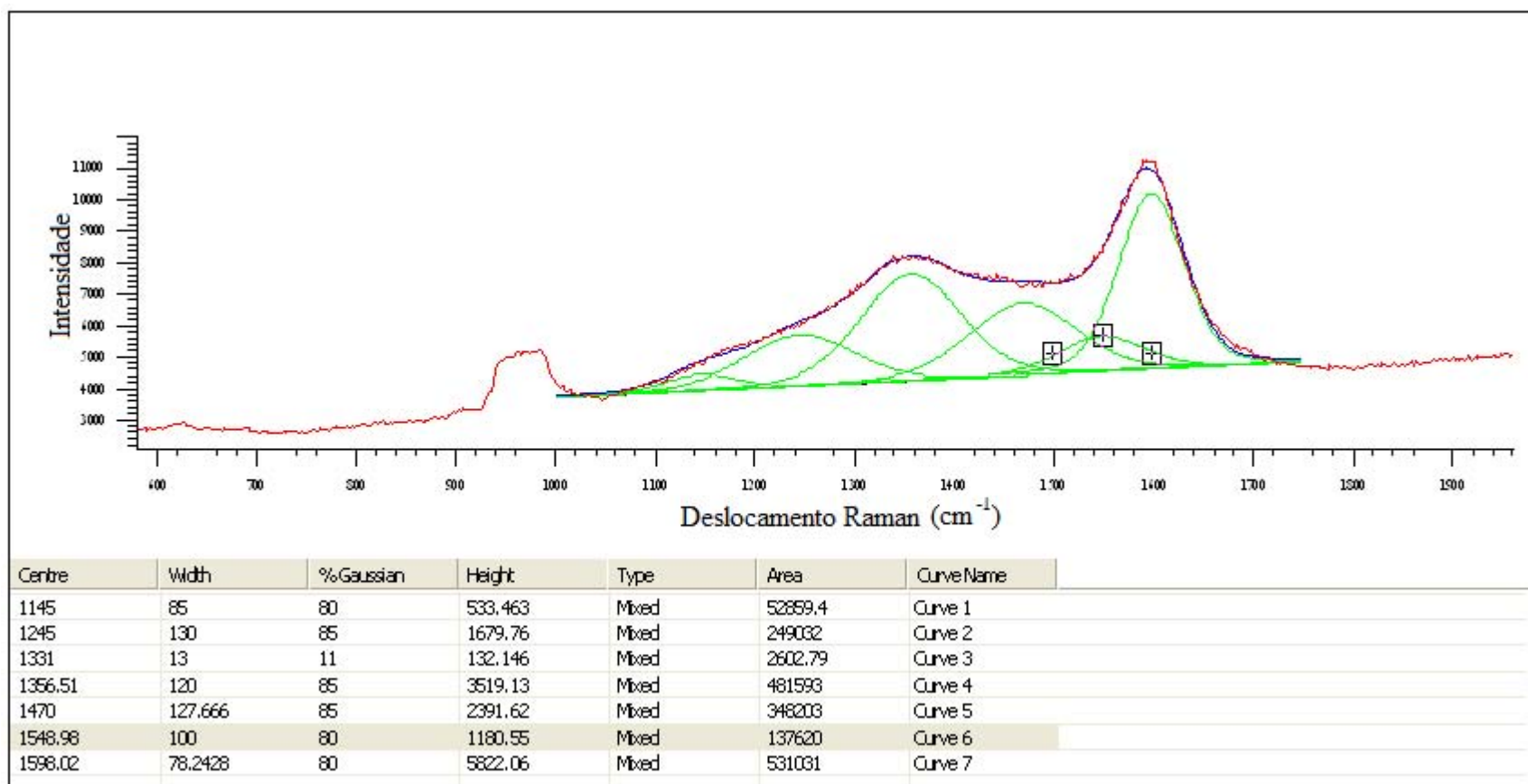


Figura 4.6-Espectro Raman de amostra crescida com potencial aplicado igual a 90V (amostra Salc50-90V).

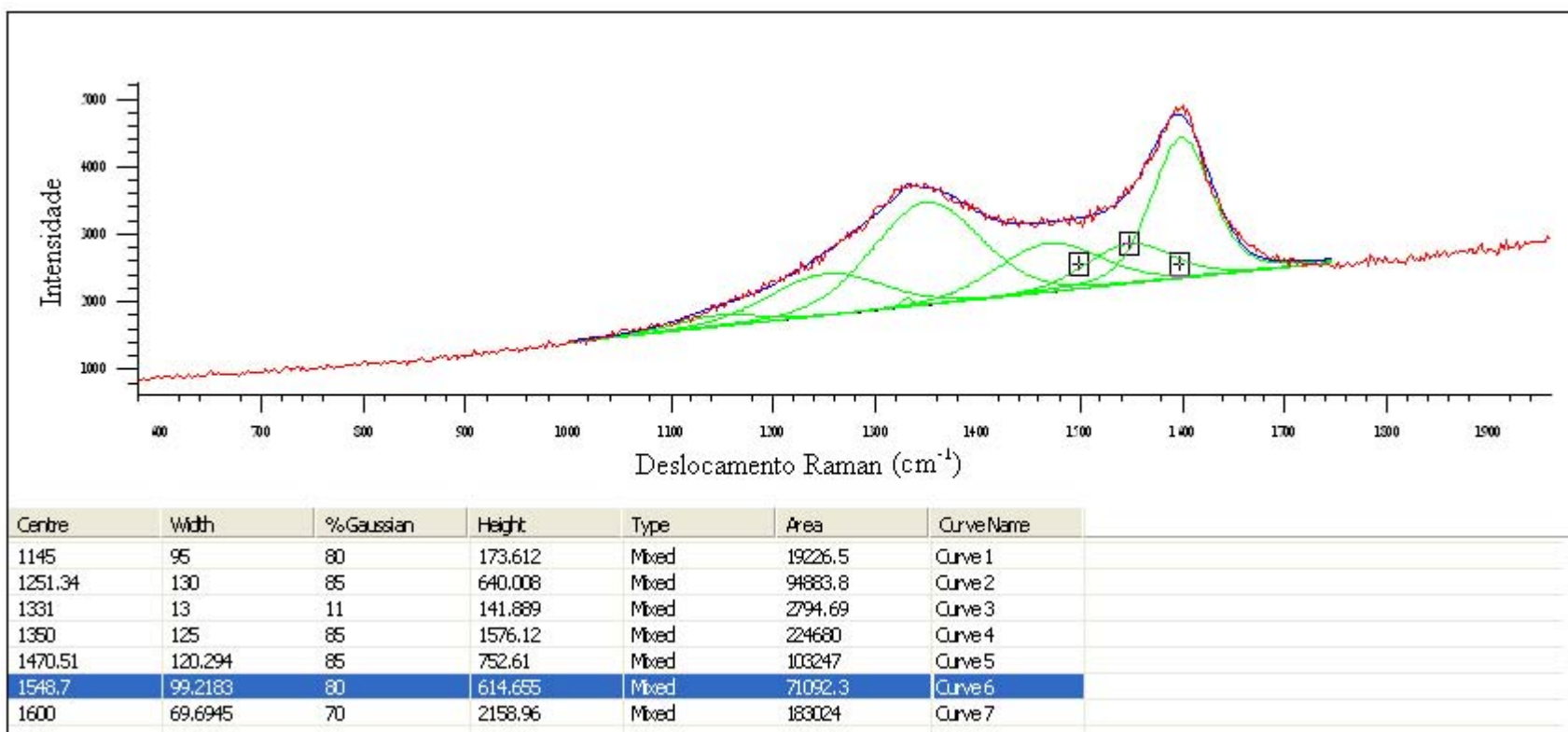


Figura 4.7-Espectro Raman de amostra crescida com potencial aplicado igual a 90V (amostra Salc30-90V).

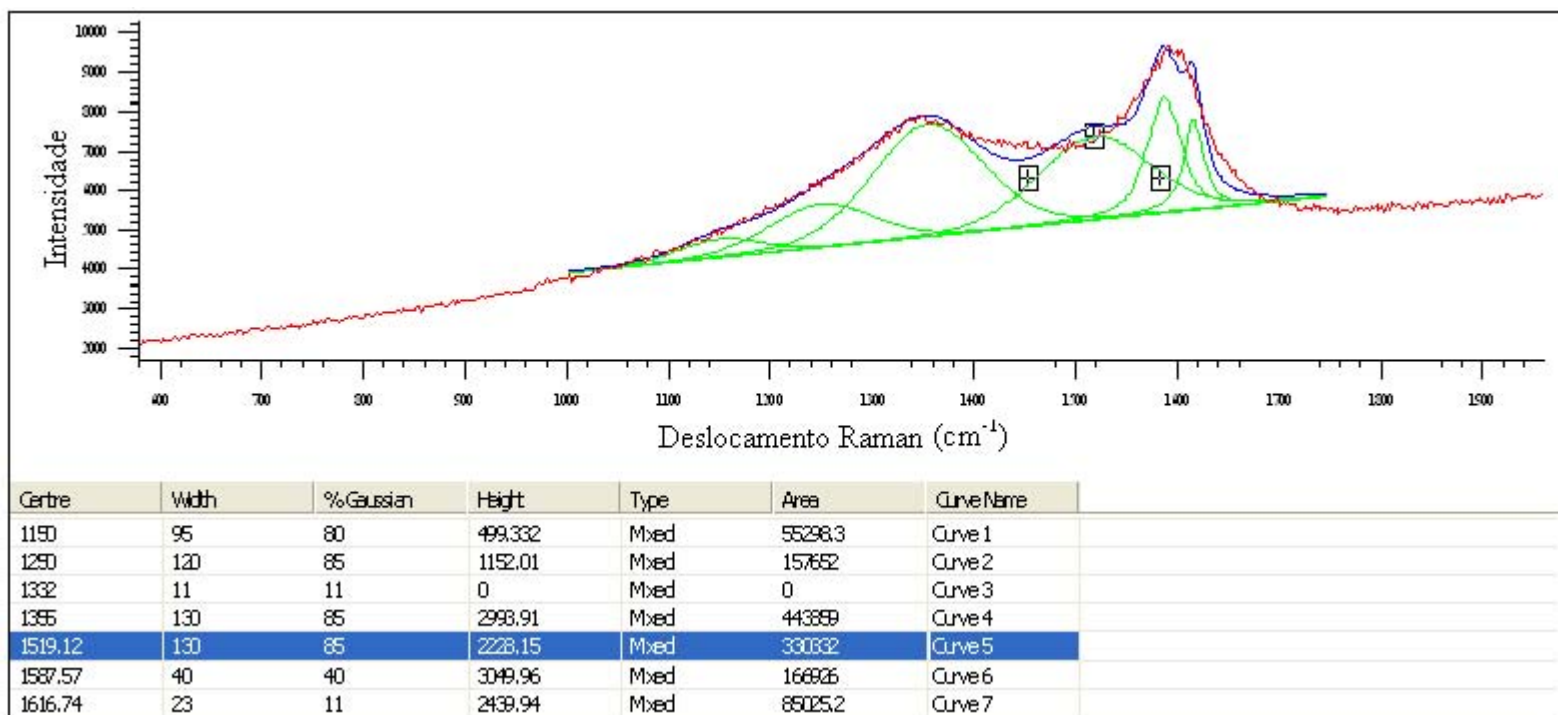


Figura 4.8-Representação de ajuste de curvas utilizando parâmetros para nanodiamante na amostra Salc30-90V , mostrando que não há um conjunto único de picos com larguras e posições fixas adequado ao ajuste de todos os espectros.

## 4.2-Estudo dos picos supostamente relacionados a trans-poliacetileno

Os picos ou “ombros” centrados no intervalo de  $1100 - 1150 \text{ cm}^{-1}$ , como observados nas Figuras 4.1, 4.2 e 4.5 a 4.7, têm sido alvos de algumas controvérsias na literatura. Há os que acreditam que estes picos ou “ombros” são associados ao diamante nanocristalino [3–6]. Esses picos ou “ombros” são acompanhados do pico centrado em aproximadamente  $1450 \text{ cm}^{-1}$ .

Por outro lado há os que entendem que os picos centrados no intervalo de  $1100 - 1150 \text{ cm}^{-1}$  bem como o pico em  $1450 \text{ cm}^{-1}$  estariam associados a trans-poliacetileno (Trans-PA) localizados nos limites dos grãos de diamante [1, 7-10]. Trans-PA é uma cadeia de átomos de carbono de ligação  $\text{sp}^2$ , com um hidrogênio ligado a cada átomo de carbono ( $\text{H-C}=\text{C-H}$ ). Na seção anterior (4.1.1), são observados picos centrados no intervalo de  $1100 - 1150 \text{ cm}^{-1}$  e picos próximos de  $1450 \text{ cm}^{-1}$ . Esses picos podem estar associados a trans-poliacetileno, mostrando variação na posição dos picos e não existindo um conjunto único de picos que pudesse ajustar todos os espectros. Caso o composto fosse puro, não haveria a variação nas posições dos picos. Na hipótese destes picos serem devidos a trans-PA, essas variações nas posições apareceriam devido a ligação do conjugado  $\pi$  ser quebrada em segmentos de diferentes comprimentos de conjugação ao longo da cadeia de poliacetileno [7]. Observa-se também que há espectros que não possuem os picos centrados próximos do intervalo de  $1100 - 1150 \text{ cm}^{-1}$  e em  $1450 \text{ cm}^{-1}$ , como por exemplo, a Figura 4.3. Isto pode ser devido aos parâmetros de crescimento adotados. Há os que entendem, entretanto, que os picos de trans-PA podem se apresentar em outras posições; sob esta perspectiva os picos centrados em  $1494 \text{ cm}^{-1}$  e  $1297 \text{ cm}^{-1}$  também seriam devidos a trans-PA [9].

A. C. Ferrari et al. [7] realizaram um estudo por análise Raman, utilizando amostra de diamante crescido por deposição química a partir da fase vapor, CVD. Segundo os autores trata-se de um diamante de baixa qualidade. A análise Raman do diamante confirmou a presença do pico de diamante em  $1332 \text{ cm}^{-1}$  e mais quatro picos extras próximos de  $1150 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1350 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1450 \text{ cm}^{-1}$  e  $1550 \text{ cm}^{-1}$ . Discutem no trabalho que os picos Raman próximos de  $1150 \text{ cm}^{-1}$  e  $1450 \text{ cm}^{-1}$  não se originam de nanodiamante ou fase relacionada à ligação C-C do tipo  $\text{sp}^3$ , e sim podem estar se originando de fases de ligação do tipo  $\text{sp}^2$ , que eles sugerem ser trans-poliacetileno. E os picos em  $1350 \text{ cm}^{-1}$  e  $1550 \text{ cm}^{-1}$  seriam de



modos de carbono desordenado (amorfo), e geralmente o pico  $1150\text{ cm}^{-1}$  aparece acompanhado do pico  $1450\text{ cm}^{-1}$ , que as vezes, é obscurecido pelo pico em  $1550\text{ cm}^{-1}$  de carbono desordenado.

Os autores utilizaram diferentes energias de excitação de laser (244 nm, 351 nm, 458 nm, 514,5 nm e 633 nm) sobre a amostra supostamente sendo de diamante nanocristalino. O pico próximo de  $1150\text{ cm}^{-1}$  foi denominado na análise de pico  $\nu_1$ , enquanto o pico próximo de  $1450\text{ cm}^{-1}$  foi denominado de pico  $\nu_3$ . Com as diferentes energias de excitação de laser sobre a amostra observaram a ocorrência de uma dispersão nos picos  $\nu_1$  e  $\nu_3$  de 50 a  $100\text{ cm}^{-1}$  na frequência, sendo que o pico de diamante permaneceu sem deslocamento na frequência. Esta dispersão nos modos não ocorreria caso os picos se originassem de ligações do tipo  $\text{sp}^3$ . As dispersões dos picos ocorreram para valores menores de frequência ( $\text{cm}^{-1}$ ).

As intensidades dos picos  $\nu_1$  e  $\nu_3$  diminuíram quando comparadas com a intensidade do pico de diamante em  $1332\text{ cm}^{-1}$ , conforme a energia de excitação foi aumentada. Se os dois picos fossem devidos a sítios  $\text{sp}^3$ , ambos aumentariam de intensidade conforme o aumento da energia de excitação. Os autores interpretaram que uma redução na intensidade nos picos próximos de  $1150\text{ cm}^{-1}$  e  $1450\text{ cm}^{-1}$  seria devido a sítios  $\text{sp}^2$ .

Com isso, concluíram que os picos próximos de  $1150\text{ cm}^{-1}$  e  $1450\text{ cm}^{-1}$  seriam atribuídos a trans-poliacetileno localizado no limite dos grãos de diamante.

Os resultados de R. Pfeiffer et al. [1], utilizando diferentes linhas de laser (458 nm a 568 nm) sobre a amostra de diamante nanocristalino, mostram a dispersão dos picos próximos de  $1150\text{ cm}^{-1}$  e do pico em torno de  $1480\text{ cm}^{-1}$ , o que está de acordo com os resultados de A. C. Ferrari et al. [7]. Os dois picos deslocaram para frequências menores conforme a linha do laser atingia valores maiores. Observaram que os dois picos apresentaram dispersões similares e, portanto, poderiam ter a mesma origem. Somente o pico em  $1332\text{ cm}^{-1}$  (pico de diamante) permaneceu sem dispersão. A amostra de NCD (diamante nanocristalino) também foi submetida a um tratamento térmico. As temperaturas empregadas foram  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Após o aquecimento de  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  o espectro Raman apresentou praticamente o mesmo comportamento que antes do aquecimento. Após o aquecimento de  $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$  os modos em  $1150\text{ cm}^{-1}$  e em  $1480\text{ cm}^{-1}$  desapareceram do

espectro Raman, permanecendo apenas o pico de diamante em  $1332\text{ cm}^{-1}$  (Figura 4.9). Para os autores, isto mostraria que estes dois modos não estão relacionados aos grãos de diamante, e sim ao trans-poliacetileno, sendo este conhecido por ser instável em elevadas temperaturas. Os autores relatam também que não observaram o pico em  $1150\text{ cm}^{-1}$  em pó de diamante nanocristalino e/ou diamante microcristalino.

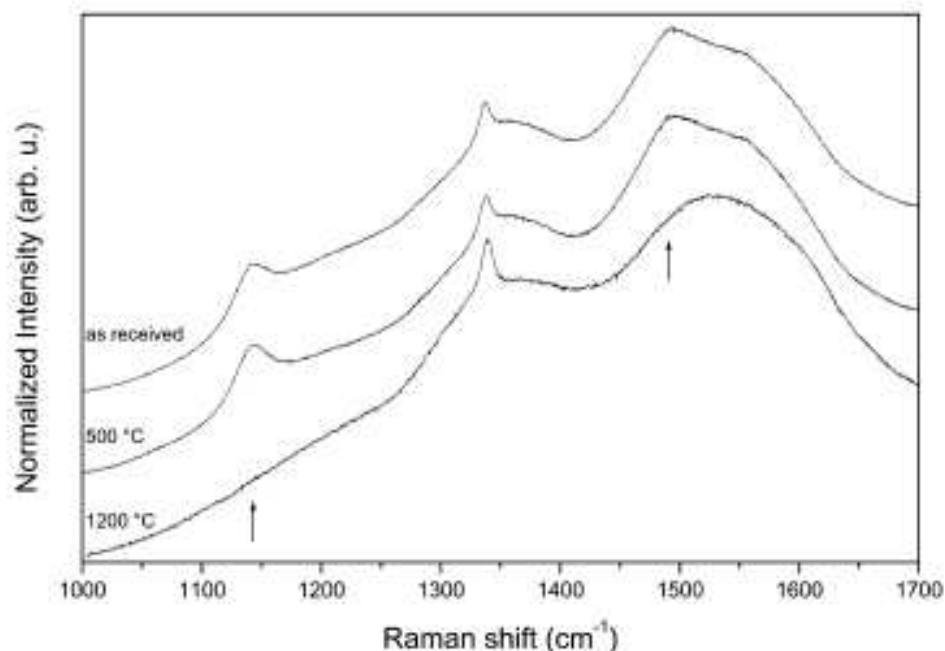


Figura 4.9-Espectroscopia Raman após tratamento térmico, com temperaturas de  $500^{\circ}\text{C}$  e  $1200^{\circ}\text{C}$  [1].

H. Kuzmany et al. [8] relatam que os modos em  $1140\text{ cm}^{-1}$  e em  $1490\text{ cm}^{-1}$  apresentam posições similares a trans-poliacetileno e também a mesma dispersão. Com o objetivo de verificar a teoria de  $\text{trans}-(\text{CH})_x$  (trans-poliacetileno), os autores realizaram dois experimentos. O primeiro, mostrando a instabilidade do  $\text{trans}-(\text{CH})_x$  em elevadas temperaturas, similares aos experimentos de R. Pfeiffer et al. [1]. O segundo, um experimento de substituição do isotópico H-D. A letra D origina da expressão “*deuterated*”, que é uma designação de uma substância, ou composto, na qual parte, ou todos os átomos normais de hidrogênio são substituídos por deutério (a expressão deutério, ou hidrogênio pesado, como também é chamado, possui peso atômico 2, e informalmente seu símbolo

químico é D; ou formalmente, 2H). Nos experimentos, os autores utilizaram amostras de diamante crescidas por CVD sobre diferentes substratos, tais como silício (Si), nitreto de alumínio (AlN) e um substrato comercialmente revestido de WC/Co (carbeto de tungstênio sinterizado por cobalto). Na primeira análise os modos em  $1140\text{ cm}^{-1}$  e em  $1490\text{ cm}^{-1}$  foram observados nos espectros Raman dos filmes de NCD sobre os diferentes substratos. A etapa seguinte foi realizada submetendo a amostra de diamante crescida sobre o substrato comercial (WC/Co) a um tratamento térmico. A amostra foi aquecida até  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ , sendo que após o aquecimento nenhuma mudança em relação aos modos foi observada. Para a temperatura de  $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ , porém, os dois modos ( $1140\text{ cm}^{-1}$  e  $1490\text{ cm}^{-1}$ ) desapareceram do espectro Raman, permanecendo somente o pico de diamante. Os autores afirmaram que nem o vácuo e nem o substrato tiveram influência no resultado. Esclarecendo esta afirmação, um outro experimento foi realizado, porém com temperaturas menores. Um filme de NCD sobre um substrato de AlN exposto ao ar foi aquecido a uma temperatura de  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ , sendo que as intensidades de ambos os modos ( $1140\text{ cm}^{-1}$  e em  $1490\text{ cm}^{-1}$ ) foram levemente diminuídas. Para temperatura de  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ , as intensidades dos modos em  $1140\text{ cm}^{-1}$  e em  $1490\text{ cm}^{-1}$  enfraqueceram, mas ainda puderam ser observadas sem dificuldades. Aumentando a temperatura para  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ , o filme de diamante foi oxidado. Por fim, os pesquisadores realizaram um experimento de substituição de isotópico H-D. Fizeram então uma comparação entre os espectros de um filme de NCD depositado sobre substrato de Si por plasma de  $\text{H}_2/\text{CH}_4/\text{Ar}$  e plasma de  $\text{D}_2/\text{CD}_4/\text{Ar}$  (hidrogênio pesado). Na amostra de hidrogênio pesado, o modo em  $1140\text{ cm}^{-1}$  foi deslocado para uma frequência menor, em  $860\text{ cm}^{-1}$ , enquanto que o modo em  $1490\text{ cm}^{-1}$  assumiu a posição em  $1430\text{ cm}^{-1}$ . Além disto, uma comparação foi realizada com estudos de I. Harada et al. [9], em que H. Kuzmany et al. [8] mostra que a dispersão do modo em  $1140\text{ cm}^{-1}$  para  $860\text{ cm}^{-1}$  de trans-(CH)<sub>x</sub> e trans-(CD)<sub>x</sub> respectivamente, são bastante próximos com as posições ( $\text{cm}^{-1}$ ) das posições obtidas na referência [9]. Para os autores, isso é uma prova definitiva da presença de trans-poliacetileno nos filmes de NCD. A comparação pode ser observada pelas Figuras 4.10 e 4.11.

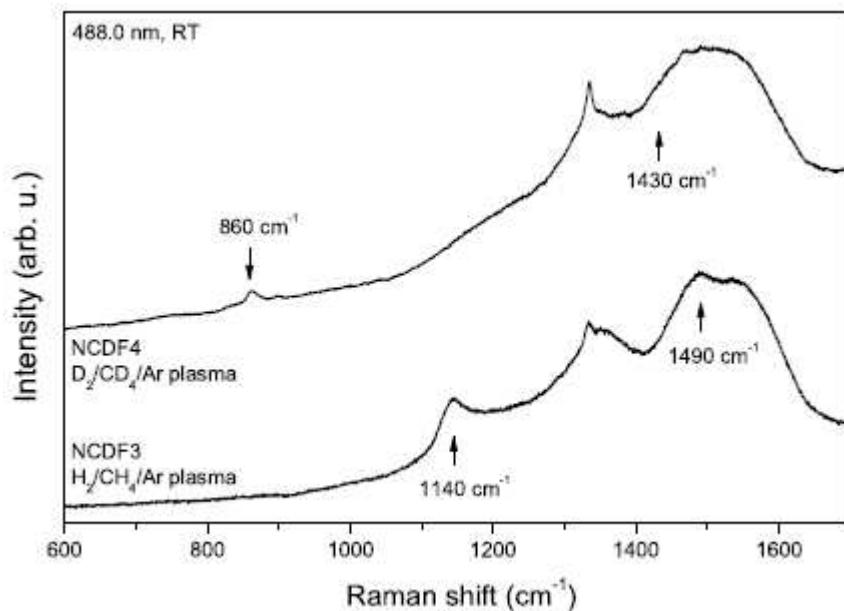


Figura 4.10-Espectros Raman de um filme de diamante nanocristalino mostrando o aparecimento do pico em  $860\text{ cm}^{-1}$  e a dispersão do pico  $1490\text{ cm}^{-1}$  para  $1430\text{ cm}^{-1}$  [8].

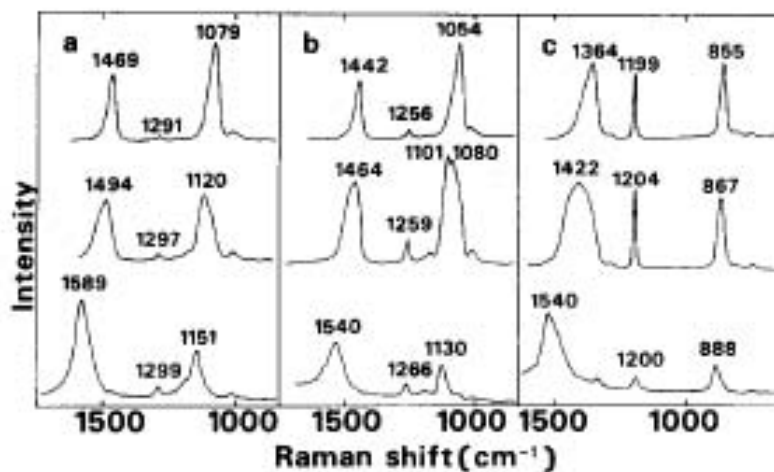


Figura 4.11-Espectros Raman de trans-PA. (a) e (b) trans-(CH)<sub>x</sub> e (c) trans-(CD)<sub>x</sub>. Espectros no topo – excitação 671nm; no centro - excitação 488 nm e o último (espectro na parte inferior – excitação 350,7 nm [9].

R. Pfeiffer et al. [10] também realizaram estudos para esclarecer a presença de trans-poliacetileno nos filmes de NCD. Produziram NCD sobre substratos de Si com plasma de hidrogênio normal e com plasma de hidrogênio pesado (“*deuterated*”). Em trans-CD<sub>x</sub> o modo em 1140 cm<sup>-1</sup> foi deslocado para frequências menores em 860 cm<sup>-1</sup>, semelhantemente ao resultado obtido na referência [8].

Realizaram um estudo em três amostras: filme depositado com plasma H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>/Ar (amostra1), plasma de H<sub>2</sub>/CD<sub>4</sub>/Ar (amostra2) e plasma de D<sub>2</sub>/CD<sub>4</sub>/Ar (amostra 3). As três amostras foram analisadas por espectroscopia Raman com laser de comprimento de onda de 488 nm. A amostra 1, apresentou características bem conhecidas de um filme de NCD produzido por H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>. O espectro Raman da amostra 2 mostrou um pico de diamante um pouco mais intenso, em relação a amostra 1.

O espectro mais interessante foi o da amostra 3. Nesta amostra o pico de diamante (1332 cm<sup>-1</sup>) manteve-se presente, porém, o modo em 1140 cm<sup>-1</sup> desapareceu e um pico em 860 cm<sup>-1</sup> apareceu. O “ombro” em 1480 cm<sup>-1</sup> foi deslocado para frequências menores, em aproximadamente 1430 cm<sup>-1</sup> (Figura 4.12). Isto indicou que trata-se de trans-poliacetileno.

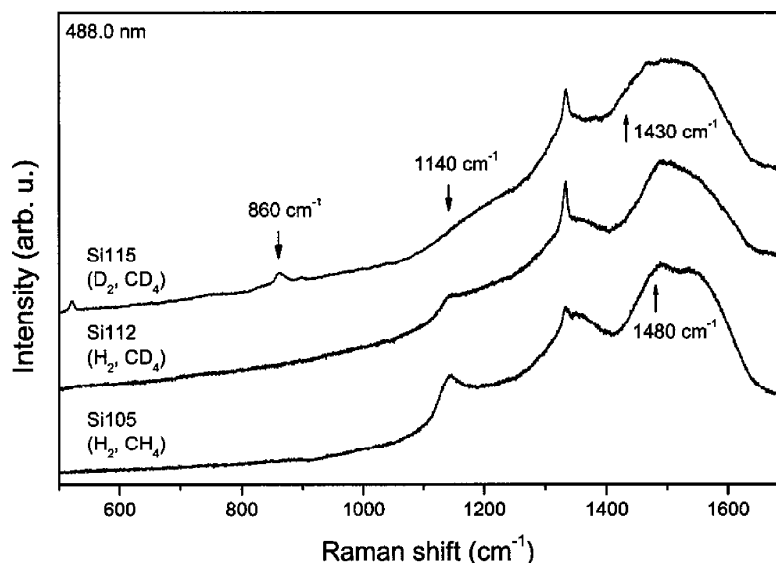


Figura 4.12-Espectros Raman de filmes de diamante nanocristalino obtidos com Deutério ou hidrogênio e laser de comprimento de onda igual a 488 nm [10].

Os estudos realizados neste capítulo tiveram por objetivo realizar uma avaliação sobre a origem dos picos em  $1140\text{ cm}^{-1}$  e  $1450\text{ cm}^{-1}$ , mostrando estarem relacionados, muito provavelmente, aos modos vibracionais de trans-poliacetileno.

## Referências

- [1] R. Pfeiffer, H. Kuzmany, P. Knoll, S. Bokova, N. Salk, . Günther, *Diamond and Related Materials* **12** (2003) 268.
- [2] B.H. Lung, M.J. Chiang, M.H. Hon, *Thin Solid Films* **392** (2001) 16.
- [3] S.J. Askari, G.C. Chen, F.X. Lu, *Materials Research Bulletin* **43** (2008) 1086.
- [4] S.J. Askari, F. Lu, *Vacuum* **82** (2008) 673.
- [5] M. Miyake, A. Ogino, M. Nagatsu, *Thin Solid Films* **515** (2007) 4258.
- [6] S.-M. Huang, F.C.-N. Hong, *Surface and Coatings Technology* **200** (2006) 3160.
- [7] A.C. Ferrari, J. Robertson, *Physical Review B* **63** (2001) 121405 (R).
- [8] H. Kuzmany, R. Pfeiffer, N. Salk, B. Günther, *Carbon* **42** (2004) 911.
- [9] I. Harada, Y. Furukawa, M. Tasumi, H. Shirakawa, S. Ikeda, *Journal of Chemical Physics* **73** (10) (1980) 4746.
- [10] R. Pfeiffer, H. Kuzmany, N. Salk, B. Günther, *Applied Physics Letters* **82** (2003) 4149.
- [11] S.-K. Sze, N. Siddique, J.J. Sloan, R. Escibano, *Atmospheric Environment* **35** (2001) 561.
- [12] A. Sadezky, H. Muckenhuber, H. Grothe, R. Niessner, U. Pöschl, *Carbon* **43** (2005) 1731.
- [13] T. Jawhari, A. Roid, J. Casado, *Carbon* **33** (1995) 1561.
- [14] J. Schwan, S. Ulrich, V. Batori, H. Ehrhardt, S.R.P. Silva, *Journal of Applied Physics* **80** (1996) 440.
- [15] O. Beyssac, B. Goffé, J.-P. Petitet, E. Froigneux, M. Moreau, J.-N. Rouzaud, *Spectrochimica Acta Part A* **59** (2003) 2267.
- [16] H. Wang, M.-R. Shen, Z.-Y. Ning, C. Ye, H.-Y. Dang, C.-B. Cao, H.-S. Zhu, *Thin Solid Films* **293** (1997) 87.

## Capítulo 5

### Mecanismo de crescimento

#### 5.1. - Comportamento da corrente em relação ao tempo de deposição

Nesta seção são apresentados os valores médios da corrente elétrica medida através do eletrólito nas experiências de deposição das amostras carboníferas (diamante e DLC). A Tabela 5.1 descreve os parâmetros adotados para o crescimento das amostras.

Tabela 5.1 – Parâmetros de crescimento das amostras de DLC.

Amostras	Composição da solução %(v/v)	DDP (V)
Salc30-80V	Solução alcoólica 30%	80
Salc30-90V	Solução alcoólica 30%	90
Salc50-90V	Solução alcoólica 50%	90
Salc70-90V	Solução alcoólica 70%	90
Salc30-100V	Solução alcoólica 30%	100
Salc30-120V	Solução alcoólica 30%	120
Salc70-200V	Solução alcoólica 70%	200
Salc70-300V	Solução alcoólica 70%	300

As Tabelas 5.2, 5.3 e 5.4 descrevem os parâmetros da corrente média em relação a DDP e a composição do eletrólito.

Tabela 5.2 – Valores da corrente média das amostras de DLC com a DDP constante

DDP (V)	Composição da Solução (v/v)	Corrente ( $\mu$ A)
90	Solução alcoólica 70%	35,62
90	Solução alcoólica 50%	57,92
90	Solução alcoólica 30%	63,84



Tabela 5.3 – Valores da corrente média das amostras de DLC com variação da DDP e variação da solução alcoólica

DDP (V)	Composição da Solução (v/v)	Corrente ( $\mu\text{A}$ )
80	Solução alcoólica 30%	44,2
90	Solução alcoólica 70%	35,62
100	Solução alcoólica 30%	57,38
120	Solução alcoólica 30%	93,56
200	Solução alcoólica 70%	113,97
300	Solução alcoólica 70%	223,89

Tabela 5.4 – Valores da corrente média das amostras diamantíferas

DDP (V)	Composição da solução (v/v)	Corrente ( $\mu\text{A}$ )
80	Etanol	32,27
200	Etanol	96,01
300	Solução alcoólica 30%	262,53

As Tabelas 5.2, 5.3 e 5.4 se referem a amostras com variação na composição da solução, sendo as crescidas com maior concentração de água e maior diferença de potencial as que apresentaram valores maiores de corrente. Isso também é observado nas Figuras 5.1 e 5.2 estando claro que, com maior concentração de água deionizada, há maior condutividade, ou seja, há mais corrente elétrica através do eletrólito. Pode-se observar que a água exerce um papel importante, favorecendo o processo de deposição dos filmes no processo eletroquímico.

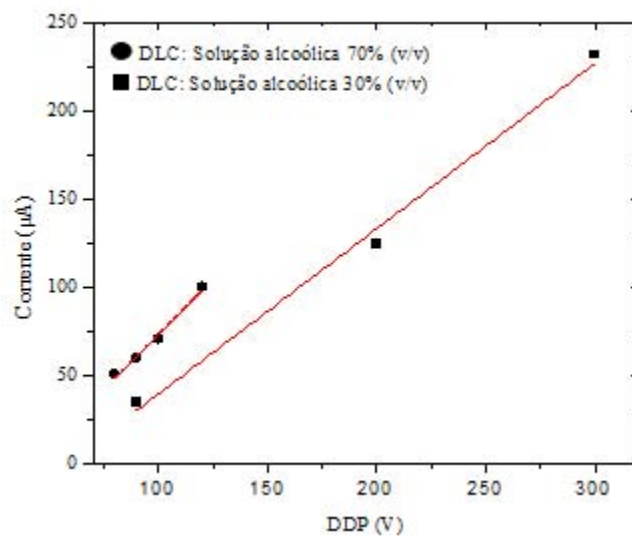


Figura 5.1 – Comportamento da corrente nas amostras de DLC após 30 minutos de deposição.

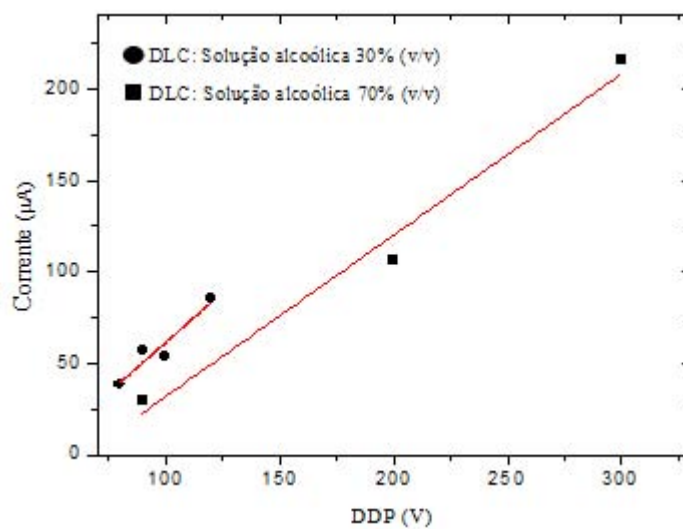


Figura 5.2 – Comportamento da corrente nas amostras de DLC após 5 horas e 30 minutos de deposição.

## 5.2. – Densidade de corrente das amostras e análise do aumento da DDP

A Figura 5.3 mostra a densidade de corrente de amostras de DLC de solução alcoólica 70% (v/v), com diferentes valores de DDP.

Pode ser observado que além do aumento do potencial aplicado entre os eletrodos, a água deionizada também exerce papel importante na densidade de corrente. O etanol que possui um valor pequeno de constante dielétrica (24,55) [1], com a presença de água na solução, as propriedades básicas da solução podem ser alteradas. A constante dielétrica da solução pode ser aumentada, pois a água tem constante dielétrica (80,10) [2], superior ao etanol. Assim a capacidade das moléculas da solução para responder ao potencial aplicado é melhorada com a água. Os resultados convêm que a condutividade e a capacidade para responder ao potencial aplicado da solução são melhoradas com o aumento do potencial aplicado e com maior concentração de água na solução.

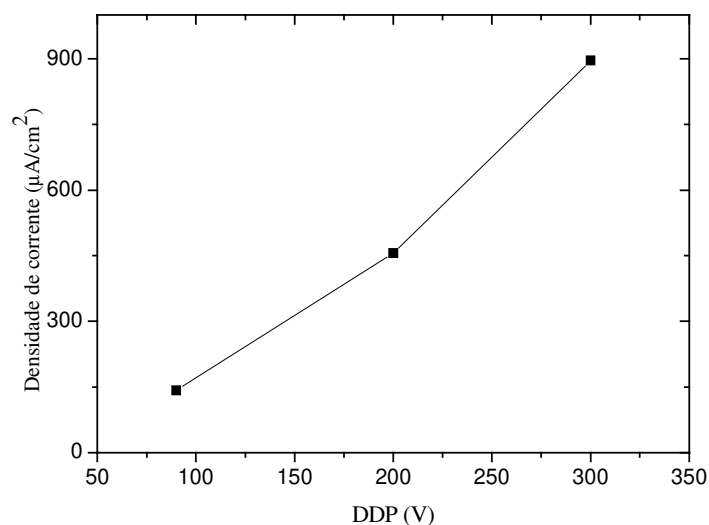


Figura 5.3 – Densidade de corrente de amostras de DLC de solução alcoólica 70% (v/v) em diferentes potenciais.

A Figura 5.4 apresenta comportamento similar, sendo soluções alcoólicas 30% (v/v). Também é observada a influência da água e do aumento do potencial. A densidade de corrente depende da constante dielétrica da solução. Adicionando mais água na solução, e

tendo esta constante dielétrica igual a 80,10 e momento dipolo igual a 1,85 D, causa o aumento da constante dielétrica da solução orgânica, e como consequência mais ligações do tipo  $sp^3$ , ou seja, carbono tipo diamante. Usando-se soluções com constante dielétrica elevada, tem-se a formação de estruturas mais do tipo diamante.

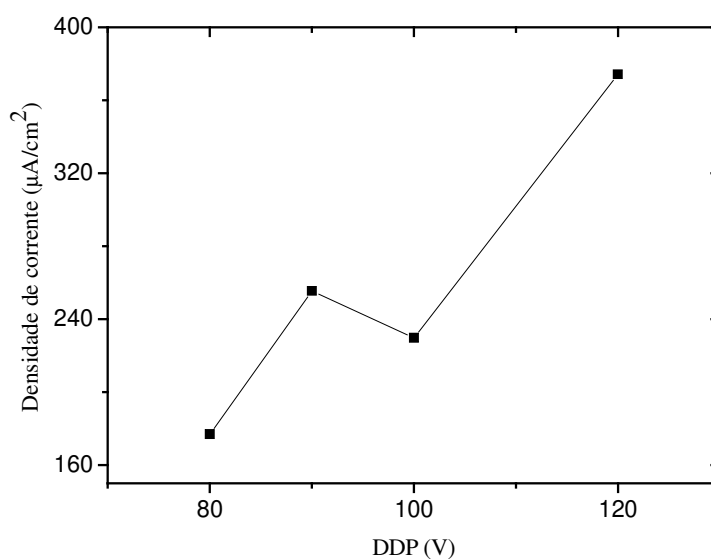


Figura 5.4 – Densidade de corrente de amostras de DLC de solução alcoólica 30% (v/v) em diferentes potenciais.

Na Figura 5.5 têm-se o comportamento da densidade da corrente de amostras de diamante, crescidas através de etanol, com DDP aplicado de 80 V e 200V.

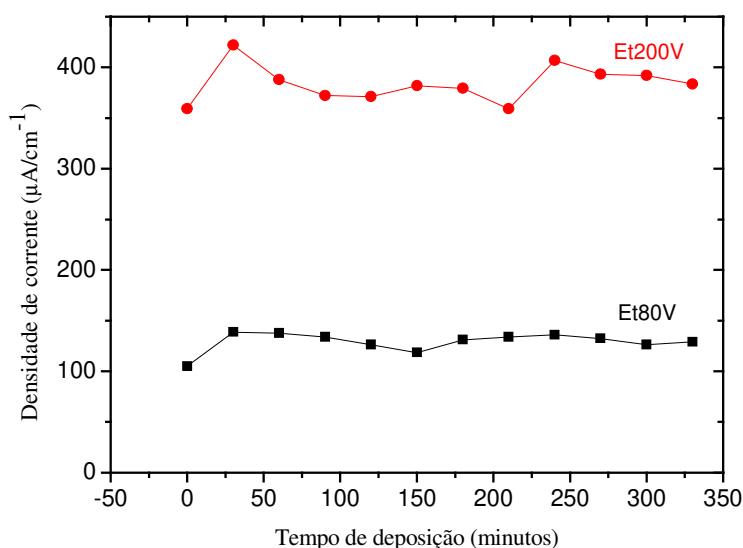


Figura 5.5 – Densidade de corrente apresentada por amostras de diamante (Et200V e Et80V) quando usado etanol puro e diferenças de potencial de 80V e 200V.

No início do processo (eletrolise), a densidade de corrente apresenta um aumento que está relacionado ao aumento da temperatura da solução. Quando a eletrolise ocorre é produzida uma corrente elétrica que passa através da substância, no caso o etanol, que apresenta um valor pequeno de constante dielétrica, sendo uma substância de elevada resistividade. Com isso o efeito térmico Joule deve ser significativo, causando o aumento da temperatura da solução, e isto, conduz a um decréscimo na viscosidade da solução orgânica, fazendo com que a reação na solução ocorra mais fácil [3,4] e assim ocorrendo a formação do filme de carbono. A temperatura da solução aumenta até um patamar estável, pouco acima da temperatura ambiente.

Na Figura 5.5, após o aumento inicial, a corrente tende a diminuir gradualmente até um comportamento praticamente estável, havendo alterações muito pequenas na corrente. Com o aumento do tempo de deposição, um filme de elevada resistência é formado sobre o substrato. Durante a realização do experimento, a formação desse filme de elevada resistividade reduzirá gradualmente a densidade de corrente [4]. Aumentos bruscos na densidade de corrente podem ser observados quando ocorre a ruptura do filme, ou seu descolamento do substrato, devido a tensões entre o filme e o substrato.

### 5.3. – Suposição sobre o mecanismo de crescimento das estruturas carboníferas

Até a data de 1999, as tentativas para depositar filmes de carbono por eletrodeposição foram baseadas em líquidos relacionados a álcool, tais como etanol, metanol, etileno glicol e água [3].

Após esta data, foram realizadas tentativas de crescimento de filmes de carbono usando outros líquidos orgânicos, tais como acetonitrila, acetona, propanol-2 e nitrometano [5,6]. O objetivo das pesquisas foi de encontrar uma regra de seleção, a fim de se saber qual o líquido que melhor favoreceria a deposição dos filmes de carbono.

As pesquisas realizadas sugeriram que líquidos com elevada constante dielétrica ( $\epsilon$ ) e elevado momento dipolo ( $D$ ) seriam mais favoráveis para a síntese de filmes de carbono contendo maior número de ligações C-C  $sp^3$  e, conseqüentemente, os filmes seriam mais do tipo diamante [5,6]. A Tabela 5.5 mostra as propriedades físicas de alguns líquidos que tem sido usados.

Tabela 5.5 – Valores da Constante Dielétrica ( $\epsilon$ ), Momento Dipolo ( $D$ ) e Viscosidade de solventes orgânicos [5,6]

Líquidos	Constante Dielétrica ( $\epsilon$ )	Momento Dipolo ( $D$ )	Viscosidade ( $mN.s.m^{-2}$ )
Glicerina $C_3H_5(OH)_3$	42,5	2,56	945
Etileno Glicol $C_2H_4(OH)_2$	38,66	2,20	21
Acetonitrila $(CH_3CN)$	37,5	3,92	0,375
N-Dimetilformamida $(HCON(CH_3)_2)$	36,71	3,86	0,802
Metanol $(CH_3OH)$	32,70	1,70	0,544
Etanol $(CH_3CH_2OH)$	24,55	1,69	1,078

Conforme alguns pesquisadores [6,7], nota-se pela Tabela 5.5 que o melhor líquido orgânico, como fonte de carbono para o processo de eletrodeposição para obter filmes de carbono, seria acetonitrila ( $CH_3CN$ ) por apresentar valores mais elevados de  $\epsilon$ . H. S. Zhu et. al [5] relatam, entretanto, que não é todo líquido que tem elevada constante dielétrica que pode ser considerado uma boa fonte de carbono. Segundo estes o etileno glicol ( $\epsilon = 38,66$ ) e glicerina ( $\epsilon = 42,5$ ), embora apresentem elevada constante dielétrica, não podem ser considerados como fontes de carbono adequadas para eletrodeposição de filmes de carbono devido à elevada viscosidade. Durante o processo de deposição as moléculas orgânicas são polarizadas com o potencial aplicado e assim migram para a superfície do eletrodo, onde são adsorvidas na superfície do mesmo. Líquidos com alta viscosidade reduzem a capacidade das moléculas migrarem do líquido para o substrato, afetando o processo de deposição. Então, além dos líquidos orgânicos terem elevada constante dielétrica, é preciso que eles também tenham baixa viscosidade [5].

É bem conhecido também que pelo método de CVD, o grupo  $-CH_3$  e os íons  $CH_3^+$  exercem um papel importante no crescimento de diamante e DLC [8]. Os autores [5,6], [9- 11] acreditam que para crescimento de filmes de carbono por eletrodeposição na fase líquida, os mesmos radicais ( $CH_3$  e  $CH_3^+$ ) também podem exercer um papel importante no crescimento dos filmes.

Os eletrólitos metanol, acetonitrila e etanol, são constituídos de duas partes, o grupo alquila ( $A=C_2H_5$  ou  $CH_3$ ) e um grupo de enorme eletrofilicidade ( $X=OH^-$ ,  $CN^-$  e  $NHCOH$ ) [10]. A expressão “eletrofilicidade”, deriva de um método para ordenar os eletrófilos (reativo químico atraído até as zonas ricas em elétrons, que participa de uma reação química aceitando um par de elétrons, formando uma ligação com um doador de par de elétrons).

As cargas nestas moléculas são distribuídas na forma de:  $A^{\delta+} - X^{\delta-}$ , sendo que  $A^{\delta+}$  e  $X^{\delta-}$  correspondem aos elementos de menor e maior eletronegatividade, respectivamente. No caso do eletrólito ser o etanol,  $A=C_2H_5$  e  $X=OH$ , tem-se o grupo apolar  $C_2H_5$  e o grupo polar  $OH^-$ .

O potencial aplicado aos eletrodos e líquido fará com que as moléculas sejam polarizadas. Conforme as diferenças de eletronegatividade, o grupo  $OH^-$  tenderá a atrair

os elétrons mais próximos dele, tornando-se mais negativo, enquanto o grupo  $C_2H_5$  ou  $CH_3$  será mais positivo.

Quando o potencial aplicado for suficientemente elevado, a ligação covalente será quebrada, e o grupo  $A^{\delta+}$  será atraído para o catodo (eletrodo negativo) onde reagirá formando o filme de carbono. Por outro lado, o grupo  $X^{\delta-}$  será atraído para o anodo (eletrodo positivo) [3]. Em suma: as moléculas orgânicas devem ter a capacidade para responder ao potencial aplicado. Esta capacidade depende principalmente da estrutura molecular e algumas propriedades físicas do líquido, como constante dielétrica e momento dipolo. Compostos líquidos com valores elevados do momento dipolo e constante dielétrica tem mostrado uma maior possibilidade de terem suas ligações covalentes quebradas [1].

Na literatura também foram encontrados trabalhos relacionados à eletrodeposição de solventes orgânicos misturados com água deionizada [2,12-14].

J. Zhang et al. [2] relatam o crescimento de filmes de carbono utilizando água deionizada misturada em acetonitrila. Os autores relatam que a água exerce um papel importante no crescimento do filme. Eles variaram o percentual do volume da solução orgânica de 5 a 90%. Baseado em seus experimentos, comprovaram que com maior concentração de água deionizada no eletrólito, o conteúdo de ligação  $sp^3$  aumentou no filme. Segundo estes, após adicionar mais água com elevada constante dielétrica ( $\epsilon \sim 80,10; \mu \sim 1,85D$ ) no eletrólito, a constante dielétrica do acetonitrila pura, ( $\epsilon \sim 37,5; \mu \sim 3,92D$ ) também pode ser aumentada, favorecendo o processo de eletrodeposição. Isso também pode ser observado nos resultados apresentados nas seções 5.1, 3.2.2 e 3.2.1. Nos resultados apresentados nas seções citadas, foi utilizado como solvente orgânico um líquido com constante dielétrica menor que o acetonitrila (o etanol), porém com a presença de água no eletrólito, observando os valores de corrente elétrica nas Tabelas 5.2, 5.3 e 5.4, a corrente é maior para solução contendo água deionizada. Aumentando-se a constante dielétrica, melhora-se então a condutividade. Filmes depositados na fase líquida com um valor elevado do momento dipolo e um elevado valor da constante dielétrica conteriam, portanto, mais ligações do tipo  $sp^3$  e seriam mais próximo ao diamante [1,6]. A Tabela 5.4 mostra isso nos resultados, sendo que para uma DDP de 300V (maior potencial aplicado) e com um volume percentual maior de água na



solução, foi comprovado crescimento de estruturas diamantíferas (ligação de carbono do tipo  $sp^3$ ).

Porém, não é claro quais são os melhores percentuais de água e solvente orgânico para se poder obter um filme de alta qualidade. Um outro fator relacionado à estrutura do filme é a diferença de potencial aplicado. Potencial com valor elevado poderia melhorar a formação de ligação C-C tipo  $sp^3$  [5,11].

H. S. Zhu et al. [8] afirmam que existem muitos problemas que necessitam ser estudados, tais como, o processo de nucleação e crescimento do grupo  $CH_3$  sobre a superfície do substrato, e também sua decomposição para a formação de ligações C=C tipo  $sp^2$  ou ligações C-C tipo  $sp^3$ .

Pesquisas na literatura mostram suposições e tentativas que podem conduzir ao mecanismo de crescimento dos filmes de carbono [11,15]. O mecanismo de crescimento de filmes de carbono por eletrodeposição em fase líquida ainda não é bem entendido.

## Referências

- [1] C. Cao, H. Zhu, H. Wang, *Thin Solid Films* **368** (2000) 203.
- [2] J. Zhang, L. Huang, L. Yu, P. Zhang, *Applied Surface Science* **254** (2008) 3896.
- [3] W. L. He, R. Yu, H. Wang, H. Yan, *Carbon* **43** (2005) 2000.
- [4] Q.-f. Zheng, G.-n. Dong, Y.-b. Xie, *Applied Surface Science* **254** (2008) 2425.
- [5] H.-S. Zhu, J.-T. Jiu, Q. Fu, H. Wang, C.-B. Cao, *Journal of Materials Science* **38** (2003) 141.
- [6] Q. Fu, J. T. Jiu, C. B. Cão, H. Wang, H. S. Zhu, *Surface and Coatings Technology* **124** (2000) 196.
- [7] A. H. C. Sirk, D. R. Sadoway, *Journal of The Electrochemical Society* **155** (5) (2008) E49-E55.
- [8] K. Sreejith, J. Nuwad, C. G. S. Pillai, *Applied Surface Science* **252** (2005) 296.
- [9] D. Guo, K. Cai, L. T. Li, Y. Huang, Z. L. Gui, *Applied Physics A* **74** (2002) 69.
- [10] P. K. Lim, M. Shen, W. Cao, *Carbon* **41** (2003) 579.
- [11] D. Guo, K. Cai, L. Li, Y. Huang, Z. Gui, H. Zhu, *Carbon* **39** (2001) 1395.
- [12] R. K. Roy, B. Deb, B. Bhattacharjee, A. K. Pal, *Thin Solid Films* **422** (2002) 92.
- [13] S. Gupta, R. K. Roy, B. Deb, S. Kundu, A. K. Pal, *Materials Letters* **57** (2003) 3479.
- [14] S. Gupta, M. P. Chowdhury, A. K. Pal, *Diamond and Related Materials* **13** (2004) 1680.
- [15] L. Huang, H. Jiang, J. Zhang, Z. Zhang, P. Zhang, *Electrochemistry Communications* **8** (2006) 262.

## Capítulo 6

### Conclusão

O presente trabalho teve por objetivo investigar a formação de filmes finos de carbono por processo eletroquímico. Como líquido empregou-se etanol puro e também soluções alcoólicas (etanol com água, nas concentrações de 30%, 50% e 70%); a diferença de potencial aplicada entre os eletrodos foi relativamente baixa (no máximo, 300V).

As técnicas de caracterização utilizadas foram microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia Raman. Esta última foi fundamental para identificar a presença de diamante microcristalino, diamante nanocristalino e carbono tipo diamante.

Experiências realizadas com diversos valores de diferença de potencial aplicada aos eletrodos, mas mantendo invariantes as composições do eletrólito, mostraram que com valores maiores de diferença de potencial tem-se maior condutividade, comparada a valores menores de potencial. Os filmes crescidos não apresentaram composição homogênea. De todo o conjunto de amostras, aquelas que apresentaram diamante foram as crescidas com DDP de 80V e 200V quando usou-se apenas etanol puro como líquido orgânico; a de 200V apresentou diamante micro-estruturado, bem como nano-estruturado. Também foi produzido diamante com DDP de 200V e de 300V; nestes casos as soluções alcoólicas foram, respectivamente, de 70% e de 30% (v/v). Amostras crescidas com soluções alcoólicas de 30%, 50% e 70% (v/v) produziram estruturas de carbono tipo diamante com potencial aplicado entre os eletrodos igual a 80V, 90V, 100V e 120V; quando foi maior a concentração de água apresentaram DLC de qualidade superior, com mais ligações de carbono tipo  $sp^3$ . Foi observado também que aumentando a concentração de água no eletrólito, ocorre uma maior corrente elétrica, devido ao aumento da condutividade da solução, o que favorece o processo de deposição.

A partir do ano de 1992, após a primeira experiência de deposição de filmes de carbono na fase líquida, houve alguns avanços com trabalhos em que se sintetizou estruturas de carbono, porém, com diferenças de potencial aplicado entre os eletrodos não

tão pequenos quantos os usados no presente trabalho. Muitos têm usado valores elevados de diferença potencial entre os eletrodos ( $>1000\text{V}$ ), tendo obtido apenas filmes de DLC.

Neste trabalho foi mostrado que utilizando valores menores de potencial dos que encontrados na literatura, pode-se crescer estruturas diamantíferas, e também DLC. Ainda há a necessidade de pesquisas, com o objetivo de conseguir definir parâmetros ótimos para crescimento de filmes homogêneos, bem como é necessário um melhor entendimento sobre o mecanismo de crescimento dos filmes.