

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Instituto de Física

**NOVAS FASES AMORFAS DE CARBONO
PRODUZIDAS POR IRRADIAÇÃO IÔNICA DE
FILMES DE C_{60} , $a-C$ E $a-C:H$ [†]**

Daniel Lorscheitter Baptista

*Tese elaborada sob orientação do Prof.
Dr. Fernando Claudio Zawislak,
apresentada ao Instituto de Física da
UFRGS, em preenchimento parcial dos
requisitos à obtenção do título de
Doutor em Ciências.*

Porto Alegre, Julho de 2003

[†]Trabalho parcialmente financiado por CNPq e FINEP (PRONEX).

*aos meus pais Luis e Maria Luisa
à minha família
à Marina*

Agradecimentos

Ao Professor Fernando C. Zawislak pela orientação, por todo estímulo e trabalho conjunto, pelas idéias e discussões, pela perseverância e determinação, por ter contribuído enormemente na minha formação acadêmica desde a iniciação científica, por todo o incentivo transmitido e pela dedicação incansável ao progresso da ciência. Devo ao Prof. Fernando a oportunidade de ter estudado e trabalhado em diversas técnicas de síntese e caracterização de materiais.

Aos professores Moni Behar, Pedro Grande, Henry Boudinov, Paulo Fichtner, Israel Baumvol, Ricardo Papaléo, Marcos Vasconcelos e Altair, pelo apoio.

Ao Eng. Agostinho Bulla, Clodomiro Castello, Paulo Borba, André do Prado, Luis Vieira, Ivo Bello e Manuel, do Laboratório de Implantação Iônica, pela ajuda e eficiência.

Aos professores João A. da Jornada e Naira M. Balzaretto do Lab. de Altas Pressões e Materiais Avançados da UFRGS pelo auxílio nas medidas de Raman e FTIR.

Ao professor João E. Schimit e ao colega Ângelo do Lab. de Magnetismo da UFRGS pela total disponibilidade de uso do AFM e do microscópio óptico.

Ao professor Sérgio Teixeira (Durão) e ao técnico Sílvio do Lab. de Filmes Finos da UFRGS pela ajuda nas deposições dos filmes de fulereno.

Aos professores Carlos M. Lepienski da UFPR e Carlos E. Foerster da UEPG pelos ensinamentos na técnica de nanoindentação.

Ao professor Fernando L. Freire Jr. e aos colegas Luis G. Jacobsohn e Marcelo do Lab. Van de Graff da PUC do Rio de Janeiro pela ajuda e deposição dos filmes de carbono por “*magnetron sputtering*”.

Ao Antônio C. Costa da UNICAMP pelos ensinamentos e disponibilidade do uso do espectrofotômetro.

À Wanda, Luíza, Silvana e Sílvia pela ajuda e eficiência.

À colega Irene pelas proveitosas discussões.

Aos colegas e amigos, do grupo de Implantação Iônica, das salas M201 e M215 e a todos outros que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

Aos meus pais, irmão e família pela ajuda e compreensão.

À Marina, por todo o carinho e compreensão.

Resumo

Neste trabalho estuda-se a formação de novas fases de carbono amorfo através da irradiação iônica de filmes de fulereno, *a*-C e *a*-C:H polimérico. Os efeitos da irradiação iônica na modificação das propriedades ópticas e mecânicas dos filmes de carbono irradiados são analisados de forma correlacionada com as alterações estruturais a nível atômico.

O estudo envolve tanto a análise dos danos induzidos no fulereno pela irradiação iônica a baixas fluências, correspondendo a baixas densidades de energia depositada, quanto a investigação das propriedades físico-químicas das fases amorfas obtidas após irradiações dos filmes de fulereno, *a*-C e *a*-C:H com altas densidades de energia depositada. As propriedades ópticas, mecânicas e estruturais das amostras são analisadas através de técnicas de espectroscopia Raman e infravermelho, espectrofotometria UV-VIS-NIR, microscopias ópticas e de força atômica, nanoindentação e técnicas de análise por feixe de íons, tais como retroespalhamento Rutherford e análises por reação nuclear.

As irradiações produzem profundas modificações nas amostras de fulereno, *a*-C e *a*-C:H, e por consequência significativas alterações em suas propriedades ópticas e mecânicas. Após máximas fluências de irradiação fases amorfas rígidas (com dureza de 14 e 17 GPa) e com baixos gaps ópticos (0,2 e 0,5 eV) são formadas. Estas estruturas não usuais correspondem a arranjos atômicos com 90 a 100% de estados sp^2 . Em geral fases sp^2 são planares e apresentam baixa dureza, como predito pelo modelo de “*cluster*”. Entretanto, os resultados experimentais mostram que as propriedades elásticas das novas fases formadas são alcançadas através da criação de uma estrutura sp^2 tridimensional. A indução de altas distorções angulares, através da irradiação iônica, possibilita a formação de anéis de carbono não hexagonais, tais como pentágonos e heptágonos, permitindo assim a curvatura da estrutura.

Utilizando um modelo de contagem de vínculos é feita uma análise comparativa entre a topologia (estrutura geométrica) de ligações C- sp^2 e as propriedades nanomecânicas. São comparados os efeitos de estruturas sp^2 planares e tridimensionais (aleatórias) no

processo de contagem de vínculos e, conseqüentemente, nas propriedades elásticas de cada sistema. Os resultados mostram que as boas propriedades mecânicas das novas fases de carbono formadas seguem as predições do modelo de vínculos para uma rede atômica sp^2 tridimensional.

A formação de uma fase amorfa dura e 100% sp^2 representa uma importante conquista na procura de novas estruturas rígidas de carbono. A síntese da estrutura desordenada sp^2 tridimensional e vinculada aqui apresentada é bastante incomum na literatura. O presente trabalho mostra que o processo de não-equilíbrio de deposição de energia durante a irradiação iônica permite a formação de distorções angulares nas ligações sp^2 -C, possibilitando a criação de estruturas gráficas tridimensionais.

Abstract

The formation of new carbon amorphous phases through the ion irradiation of fullerene, *a*-C and polymeric *a*-C:H films is presented. The ion irradiation effects on the optical and mechanical properties modifications of the irradiated carbon films are analysed and correlated with the structural alterations at the atomic level.

This study involves the analysis of the induced damages in C₆₀ by the ion irradiation at low fluences, corresponding to low deposited energy densities, as well as the investigation of the physical and chemical properties in the amorphous phases obtained after irradiation of three carbon films, with high deposited energy densities. The optical, mechanical and structural properties of the samples are analysed through the Raman and FTIR spectroscopy, AFM, nanoindentation and ion beam analysis techniques such as Rutherford backscattering and nuclear reaction analysis.

The irradiation produces deep modifications on the C₆₀, *a*-C and *a*-C:H films, and, as a consequence, significant alterations in their optical and mechanical properties. After high fluences of irradiation, rigid amorphous phases with hardness of 14-17 GPa and with low optical gaps of 0,2 to 0,5 eV are produced. These unusual structures correspond to atomic arrangements with 90 to 100% of *sp*² phases. In general, *sp*² phases are organized in planar form and show low hardness, as predicted by the cluster model. However, the experimental results show that the elastic properties of the produced new phases are due to the creation of a three-dimensional *sp*² structure. The generated high bond angle distortions by the ion irradiation induces the formation of non hexagonal carbon rings, such as pentagons and heptagons, allowing therefore the formation of curved *sp*² structures.

A comparative analysis between the C-*sp*² bonds topology (geometric structure) and the nanomechanic properties is made using a constraint-counting model. The effect of the flat and three-dimensional (aleatory) *sp*² structures on the counting of the constraints and consequently on the elastic properties of each system are analysed. The results show

that the improved mechanical properties of the newly produced carbon phases follow the predictions of the constraint-counting model for an atomic three-dimensional sp^2 network.

The formation of a hard and 100% amorphous phase represents an important conquest in the search of new rigid carbon structures. The synthesis of a three-dimensional and constrained sp^2 disordered structure presented here is uncommon in the literature. Our work shows that the non-equilibrium process of energy deposition during ion irradiation allows the formation of angular distortions on the sp^2 -C bonds, making the creation of three-dimensional graphite structures possible.

Sumário

Lista de Figuras	xi
Lista de Tabelas	xvii
Introdução	1
1 Estruturas à Base de Carbono	5
1.1 O Átomo de Carbono	5
1.2 O Grafite e o Diamante	9
1.3 Fullerenos e Nanotubos	11
1.4 O Carbono Amorfo	15
1.4.1 Introdução	15
1.4.2 O Sólido Amorfo	17
1.4.3 Modelo de Clusters	20
2 Modificação de Materiais por Feixe de Íons	23
2.1 Introdução	23
2.2 Teoria da Interação de Íons com a Matéria	23
2.2.1 Introdução	23
2.2.2 Poder de Freamento Nuclear	26
2.2.3 Poder de Freamento Eletrônico	29

2.2.4	Seção de Choque de Freamento em Materiais Compostos	33
2.2.5	Alcance dos Íons na Matéria	33
2.2.6	Simulação	34
2.3	Danos e Modificações Induzidas por Irradiação Iônica	36
3	Procedimentos Experimentais	42
3.1	Metodologia	42
3.2	Deposição dos Filmes de Carbono	44
3.2.1	Substratos	44
3.2.2	Filmes de Fulereo	44
3.2.3	Filmes de a-C e a-C:H Polimérico	45
3.3	Irradiação dos Filmes	46
3.4	Técnicas de Caracterização Utilizadas	48
3.4.1	Técnicas de Análise por Feixe de Íons	48
3.4.2	Espectroscopia Raman	57
3.4.3	Espectroscopia FTIR	58
3.4.4	Espectrofotometria NIR-VIS-UV	58
3.4.5	Microscopia Óptica	59
3.4.6	Microscopia de Força Atômica	59
3.4.7	Perfilometria	59
3.4.8	Nanoindentação	60
4	Resultados Experimentais	64
4.1	Irradiação Iônica dos Filmes de Fulereo a Baixas Fluências	64
4.1.1	Introdução	64
4.1.2	Espectroscopia Raman e Monitoramento de Danos	66

4.1.3	Adsorção de Oxigênio	71
4.2	Irradiação dos Filmes de Fulereo, a-C e a-C:H Polimérico com Íons de N ⁺ e Xe ⁺⁺ ..	74
4.2.1	Introdução	74
4.2.2	Espectroscopia Raman	75
4.2.3	Perda de Hidrogênio	85
4.2.4	Adsorção de Oxigênio	92
4.2.5	Espectrofotometria UV-VIS-NIR	94
4.2.6	Propriedades Nanomecânicas	100
4.2.7	Densidade	108
4.2.8	Propriedades Mecânicas e Densidade dos Filmes Irradiados com Xe	111
5	Discussão	115
5.1	Irradiação Iônica dos Filmes de Fulereo a Baixas Fluências	115
5.2	Irradiação dos Filmes de Fulereo, a-C e a-C:H Polimérico com Íons de N ⁺ e Xe ⁺⁺ ..	118
5.2.1	Efeitos das Irradiações nas Estruturas Atômicas e nas Propriedades Ópticas e Mecânicas dos Filmes de Fulereo, a-C e a-C:H	119
5.2.2	Propriedades Mecânicas e Topologia de Ligações Químicas	126
5.2.3	Dinâmica da Perda de Hidrogênio	133
6	Conclusões	141
	Referências	145

Lista de Figuras

Figura 1.1	Representação esquemática dos estados eletrônicos fundamental e excitado do átomo de carbono e a distribuição espacial dos orbitais de valência s , p_x , p_y e p_z	006
Figura 1.2	Orbitais eletrônicos dos estados híbridos sp^3 , sp^2 e sp do carbono.	007
Figura 1.3	Representação das ligações químicas na molécula de benzeno (C_6H_6).	008
Figura 1.4	Diagrama de fase (temperatura e pressão) para o grafite e o diamante.	009
Figura 1.5	Representação da estrutura cristalina do grafite e do diamante.	010
Figura 1.6	Representação da barreira cinética entre as fases grafite e diamante, em pressão e temperatura ambientes.	011
Figura 1.7	Estrutura geométrica de algumas moléculas da família dos fulerenos.	012
Figura 1.8	Representação da rede cristalina FCC do sólido de C_{60}	013
Figura 1.9	Representação das três estruturas possíveis na formação de nanotubos de carbono, Armachair, Zig-zag e Chiral.	014
Figura 1.10	Diagrama ternário para o carbono amorfo.	016
Figura 1.11	Desenho esquemático e comparativo das densidades de estados eletrônicos de um sólido cristalino e amorfo.	018
Figura 1.12	Desenho esquemático da densidade de estados eletrônicos de um sólido amorfo com estados localizados de defeitos.	019
Figura 1.13	Representação esquemática da densidade de estados eletrônicos (EDOS) para o carbono amorfo.	020
Figura 1.14	Pareamento entre dois elétrons de orbitais p_z , formando uma ligação química tipo π	021
Figura 1.15	Pareamento entre elétrons π , resultando na formação de "clusters" grafiticos planares.	022
Figura 2.16	Desenho esquemático das curvas de poder de freamento eletrônico e nuclear como função da energia do íon normalizada pela sua massa atômica.	025

Figura 2.17	Colisão elástica entre o projétil de massa M_1 e o átomo alvo M_2 , nos referenciais do laboratório e do centro de massa.	026
Figura 2.18	Curvas das funções de blindagem para 522 pares projétil-alvo e o colapso das 522 curvas em uma curva universal quando graficadas em relação ao raio reduzido x	029
Figura 2.19	Simulação do perfil de implantação iônica utilizando o programa TRIM.	035
Figura 2.20	Interação de um ion de Xe a 800 keV com um alvo de carbono amorfo.	037
Figura 2.21	Desenho esquemático das trilhas formadas pela passagem de um ion veloz.	039
Figura 2.22	Fluxograma dos principais eventos durante os processos de transferência de energia nuclear e eletrônico ao sistema irradiado.	041
Figura 3.23	Desenho esquemático de um experimento de RBS.	049
Figura 3.24	Ilustração do processo de colisão frontal entre um feixe de íons de massa M_1 e energia E_0 com átomos de massa M_2 de uma amostra qualquer.	052
Figura 3.25	Exemplo de um espectro de RBS de um filme de composição A_mB_n	053
Figura 3.26	Seção de choque de espalhamento σ para a reação nuclear elástica $^{16}\text{O}(\alpha,\alpha)^{16}\text{O}$, comparada com a seção de choque de espalhamento Rutherford σ_R calculada para a mesma energia.	054
Figura 3.27	Espectro de retroespalhamento contendo a reação $^{16}\text{O}(\alpha,\alpha)^{16}\text{O}$ para uma amostra padrão de SiO_2 sobre substrato de Si.	055
Figura 3.28	Montagem experimental do sistema de detecção de raios- γ para a reação nuclear $^1\text{H}(^{15}\text{N},\alpha\gamma)^{12}\text{C}$	056
Figura 3.29	Espectro γ típico, obtido através da reação nuclear $^1\text{H}(^{15}\text{N},\alpha\gamma)^{12}\text{C}$	057
Figura 3.30	Desenho esquemático do sistema nanoindentador.	061
Figura 3.31	Desenho esquemático de uma seção em dois momentos de uma indentação.	062
Figura 3.32	Desenho pictórico de um ciclo completo de carga e descarga de um teste de nanoindentação.	063
Figura 4.33	Espectros Raman dos filmes de C_{60} virgem e irradiados com He a 30 keV.	066

Figura 4.34	Espectros Raman dos filmes de C_{60} virgem e irradiados com Xe a 800 keV.	067
Figura 4.35	Detalhe dos espectros Raman dos filmes de C_{60} virgem e irradiados com Xe a 800 keV.	068
Figura 4.36	Intensidade de danos do C_{60} em função da fluência de irradiação para íons leves (He, N) e pesados (Xe, Bi).	069
Figura 4.37	Intensidade de danos das moléculas de C_{60} em função da densidade total de energia depositada durante as irradiações com He, N, Xe e Bi.	071
Figura 4.38	Espectro típico de um filme de C_{60} sobre substrato de Si analisado pela técnica de reação nuclear elástica $^{16}O(\alpha,\alpha)^{16}O$ em geometria de retroespalhamento e com feixe de He a 3050 keV.	072
Figura 4.39	Perfis em profundidade de concentração de oxigênio adsorvido após irradiação iônica de filmes de C_{60}	073
Figura 4.40	Exemplo de linhas Raman ativas de fases ordenadas de carbono.	076
Figura 4.41	Autovetores dos modos Raman G e D para redes de carbono.	077
Figura 4.42	Espectros Raman dos filmes de a -C virgem e irradiados com N a 400 keV.	078
Figura 4.43	Pico Raman do Si e sua área em função da fluência de irradiação de N, nas amostras de a -C.	079
Figura 4.44	Razão das intensidades dos picos D e G (I_D/I_G) para o filme de a -C virgem e irradiado com N.	080
Figura 4.45	Espectros Raman dos filmes de a -C:H polimérico virgem e irradiados com N a 400 keV.	081
Figura 4.46	Espectros Raman dos filmes de fulereno virgem e irradiados com N a 400 keV.	082
Figura 4.47	Espectros Raman dos filmes de a -C virgem e irradiados com Xe a 800 keV.	083
Figura 4.48	Espectros Raman dos filmes de a -C:H polimérico virgem e irradiados com Xe a 800 keV.	084
Figura 4.49	Espectros Raman dos filmes de fulereno virgem e irradiados com Xe a 800 keV.	085

Figura 4.50	Espectros de FTIR dos filmes de <i>a</i> -C:H polimérico virgem e irradiados com N, na região dos modos vibracionais de estiramento C-H.	086
Figura 4.51	Perfis de profundidade da concentração atômica de hidrogênio nos filmes de <i>a</i> -C:H polimérico virgem e irradiados com N, medidos através da reação nuclear ${}^1\text{H}({}^{15}\text{N}, \alpha\gamma){}^{12}\text{C}$	087
Figura 4.52	Perfis de profundidade da concentração atômica de hidrogênio nos filmes virgem e irradiados com N de fulereno e <i>a</i> -C, medidos através da reação nuclear ${}^1\text{H}({}^{15}\text{N}, \alpha\gamma){}^{12}\text{C}$	088
Figura 4.53	Concentração atômica de hidrogênio nos filmes de fulereno, <i>a</i> -C e <i>a</i> -C:H polimérico em função da fluência de irradiação de N e da densidade total de energia depositada.	089
Figura 4.54	Espectros de FTIR dos filmes de <i>a</i> -C:H polimérico virgem e irradiados com Xe, na região dos modos vibracionais de estiramento C-H.	090
Figura 4.55	Perfis de profundidade da concentração atômica de hidrogênio nos filmes de <i>a</i> -C:H polimérico virgem e irradiados com Xe.	091
Figura 4.56	Concentração atômica de hidrogênio nos filmes de fulereno, <i>a</i> -C e <i>a</i> -C:H polimérico em função da fluência de irradiação de Xe e da densidade total de energia depositada.	092
Figura 4.57	Perfis de profundidade da concentração atômica de oxigênio nos filmes de <i>a</i> -C:H polimérico virgem e irradiados com N.	093
Figura 4.58	Espectros de transmitância e reflectância totais do substrato de quartzo na região de 200 a 2500nm.	095
Figura 4.59	Espectros de (a) transmitância e (b) reflectância totais das amostras de <i>a</i> -C:H polimérico virgem e irradiadas com N, na região de 200 a 2500nm.	096
Figura 4.60	Gráfico de Tauc para as amostras de <i>a</i> -C:H polimérico virgem e irradiados com N.	097
Figura 4.61	Correlação entre o "gap" de Tauc e a fração de estados sp^2 de carbonos amorfos, referentes a diversos trabalhos publicados na literatura.	099
Figura 4.62	Curvas de carga/descarga versus penetração em profundidade nos testes de nanoindentação, para as amostras virgens e irradiadas de fulereno, <i>a</i> -C:H polimérico e <i>a</i> -C.	101

Figura 4.63	Imagens de microscopia óptica das regiões nanoindentadas das amostras virgens e irradiados a 3×10^{16} N.cm ⁻² dos filmes de fulereno, <i>a</i> -C:H polimérico e <i>a</i> -C.	102
Figura 4.64	Imagem topográfica da região nanoindentada do filme de fulereno virgem.	103
Figura 4.65	Perfil em profundidade de uma nanoindentação do filme de fulereno.	104
Figura 4.66	Imagem topográfica da região nanoindentada do filme de fulereno irradiado com 3×10^{16} N.cm ⁻²	105
Figura 4.67	Nanodureza e módulo de Young dos filmes de fulereno, <i>a</i> -C:H polimérico e <i>a</i> -C como função da fluência de irradiação de N e da densidade total de energia depositada.	107
Figura 4.68	Espectro de RBS do filme virgem de fulereno.	108
Figura 4.69	Imagem de AFM do degrau formado pelo filme de fulereno e o substrato de Si.	109
Figura 4.70	Densidade de massa dos filmes de fulereno, <i>a</i> -C:H polimérico e <i>a</i> -C em função da fluência de irradiação de N e da densidade total de energia depositada.	110
Figura 4.71	Curvas de carga versus penetração em profundidade para as amostras virgens e irradiadas de fulereno, <i>a</i> -C:H polimérico e <i>a</i> -C.	112
Figura 4.72	Nanodureza e módulo de Young dos filmes de fulereno, <i>a</i> -C:H polimérico e <i>a</i> -C como função da fluência de irradiação de Xe e da densidade total de energia depositada.	114
Figura 5.73	Simulação da trajetória e da geração de cascatas de colisões durante a passagem de íons de Bi a 800 keV no interior de um filme de fulerita de 600 nm de espessura.	117
Figura 5.74	Síntese dos resultados obtidos relativos à variação da dureza, módulo de Young, densidade média e concentração de hidrogênio como função da fluência e da densidade de energia depositada para as irradiações com N e para as irradiações com Xe.	120
Figura 5.75	Representação das estruturas atômicas dos filmes de fulereno, <i>a</i> -C e <i>a</i> -C:H polimérico e da nova fase formada após irradiação com N a 400 keV.	123
Figura 5.76	Representação das estruturas atômicas dos filmes de fulerita, <i>a</i> -C e <i>a</i> -C:H polimérico antes e após irradiação com Xe a 800 keV.	124

- Figura 5.77 Dependência do módulo de Young com a coordenação média para carbonos amorfos com sítios sp^2 aleatórios ou na forma de "clusters" grafiticos planares, obtidos através do modelo de contagem de vínculos. 130
- Figura 5.78 Dependência do módulo de Young com o gap de Tauc para carbonos amorfos com sítios sp^2 aleatórios ou na forma de "clusters" grafiticos planares. 131
- Figura 5.79 Dependência das concentrações de hidrogênio do filme de a -C:H com as fluências de irradiação para o N e Xe. 134
- Figura 5.80 Ajustes da dependência das concentrações de hidrogênio do filme de a -C:H em função das fluências de irradiação para o N e Xe, considerando o modelo de recombinação molecular. 136
- Figura 5.81 Seção de choque efetiva de recombinação molecular (K) em função do poder de freamento total σ_T 139
- Figura 5.82 Seção de choque efetiva de recombinação molecular (K) em função do poder de eletrônico σ_e 140

Lista de Tabelas

Tabela 1.1	Comparação entre as propriedades físicas do grafite e do diamante, sendo "a" a distância interatômica na ligação σ	011
Tabela 2.1	Métodos de cálculo da seção de choque de freamento eletrônico em três faixas de energias.	032
Tabela 3.1	Síntese das irradiações e técnicas de análise utilizadas nas etapas I e II da tese.	043
Tabela 3.2	Características do ambiente de deposição dos filmes de α -C e α -C:H polimérico por "dc-magnetron sputtering".	046
Tabela 3.3	Características e parâmetros das irradiações realizadas durante a primeira etapa do trabalho.	047
Tabela 3.4	Características e parâmetros das irradiações realizadas durante a segunda etapa do trabalho.	048
Tabela 4.1	Características e parâmetros das irradiações de He, N, Xe e Bi.....	063
Tabela 4.2	Seção de choque e raio efetivo de danos das irradiações.	070
Tabela 4.3	Características e parâmetros das irradiações de N e Xe.....	074
Tabela 4.4	Número de onda e correspondentes modos vibracionais C-H na região de 2800-3000 cm^{-1}	086
Tabela 4.5	Gaps ópticos de Tauc para os filmes virgens e irradiados a diferentes fluências de N.	098
Tabela 4.6	Gaps ópticos de Tauc para os filmes virgens e irradiados a diferentes fluências de Xe.	098
Tabela 5.1	Características das irradiações dos filmes de fulereno, apresentando os íons, suas energias (E_0), os poderes de freamento eletrônico e nuclear (S_e e S_n), os raios da ultra-trilha (R_{ultra}) e os respectivos raios de danos induzidos (R_{danos}).	118
Tabela 5.2	Parâmetros ρ_0 e ρ_f , concentração inicial e final de hidrogênio e K, a seção de choque molecular efetiva, para cada irradiação.	135

Introdução

Os carbonos amorfos (*a-C's*) têm atraído a atenção de muitos pesquisadores durante os últimos anos. A inúmera variedade de formas e a diversidade de suas propriedades físicas são características interessantes destes materiais. Dependendo da técnica de síntese utilizada, filmes de carbono amorfo com diferentes propriedades ópticas e mecânicas podem ser crescidos. Os *a-C's* podem ser isolantes ou condutores do tipo “*hopping*”, transparentes ou opacos e, do ponto de vista de propriedades mecânicas, podem ser bastante maleáveis como polímeros ou muito duros como o diamante (“*diamond-like carbons*”, DLC) [1]. Toda essa diversidade de propriedades faz dos *a-C's* importantes materiais em diversas áreas de aplicação tecnológica. Estes materiais têm sido utilizados como revestimentos protetores e biomecânicos [2, 3] e mais recentemente como emissores de elétrons, na tecnologia de “*field emission*” para telas de televisão, monitores e outros [4].

Toda gama de propriedades físicas dos *a-C's* está associada intrinsecamente com sua estrutura atômica. A possibilidade do carbono estar em estados eletrônicos híbridos diversifica os possíveis arranjos atômicos existentes. A razão do número de estados sp^2 e sp^3 e a concentração de hidrogênio presente na rede atômica do carbono amorfo são variáveis importantes na obtenção de características específicas. A topologia (estrutura geométrica) das ligações σ entre átomos de carbono é outra variável crucial no entendimento das propriedades mecânicas de filmes *a-C*. Os estados sp^2 apresentam 3 ligações σ localizadas e fortemente coordenadas no plano x-y com simetria trigonal e ângulo de 120° entre si e um quarto orbital p não localizado perpendicular ao plano x-y. Os estados sp^3 apresentam 4 ligações σ localizadas e fortemente coordenadas, formando entre si um ângulo de 109.5° .

Através do cálculo das energias de diferentes arranjos sp^2 , Robertson [5] mostrou que, durante a síntese de filmes de carbono amorfo, os sítios constituídos por carbonos sp^2 tendem a segregar, formando “*clusters*” grafiticos planares, ou seja, sítios constituídos por anéis aromáticos (hexágonos). Mesmo apresentando ligações σ bastante fortes (mais fortes do que as encontradas entre carbonos sp^3), tais formações planares, assim como no grafite, não contribuem para a rigidez e dureza do material [6]. A geometria bidimensional das ligações σ dos sítios sp^2 , mesmo promovendo alta rigidez na direção do plano, não apresenta resistência mecânica nas direções perpendiculares aos diversos sítios planares existentes. Sendo assim, boas propriedades mecânicas

em materiais à base de carbono têm sido atribuídas às concentrações de estados sp^3 , cujas ligações σ apresentam um caráter tridimensional. Contudo, grande parte dos filmes de a -C constituídos por altas concentrações de carbonos sp^3 apresentam alto grau de tensão interna, impossibilitando o crescimento de filmes espessos e, por conseguinte, limitando o seu uso em diversas aplicações tecnológicas.

Na procura de novas fases rígidas e não tensionadas de carbono amorfo, alguns trabalhos recentes apresentam a possibilidade de obter estruturas tridimensionais ricas em carbonos sp^2 [7, 8]. A descoberta e investigação de estruturas sp^2 curvas tais como os fulerenos e os nanotubos têm motivado esta procura. O objetivo é explorar a força das ligações σ - sp^2 [9] em uma nova estrutura rígida. A formação de estruturas sp^2 -C duras através de moléculas de C_{60} submetidas à pressão anisotrópica [10, 11] ou pela inclusão de nanopartículas distorcidas tipo-fulereno numa matriz de carbono amorfo [12] foi uma das primeiras comprovações de que tais materiais poderiam ser sintetizados. Entretanto, para obter essa nova fase sp^2 tridimensional, é preciso induzir distorções angulares nas ligações σ - sp^2 , uma vez que tais ligações tendem a formar estruturas bidimensionais estáveis termodinamicamente. Sendo assim, uma fase sp^2 tridimensional só pode ser obtida por processos de deposição de energia fora do equilíbrio termodinâmico.

Várias técnicas de deposição de filmes, tais como decomposição de plasma (“*chemical vapor deposition*”, CVD e “*pulsed-enhanced chemical vapor deposition*”, PECVD), deposição por laser pulsado (PLD), “*sputtering*” e “*vacuum cathodic arc*” podem ser utilizadas para crescer filmes de a -C(:H) com diferentes características [1]. Por outro lado, a irradiação iônica de materiais à base de carbono pode representar uma poderosa ferramenta na síntese de novas fases metaestáveis de carbono amorfo. Sua principal característica é o processo discreto de deposição de energia. A transferência energética durante a irradiação provém da interação individual de cada íon com o material alvo no decorrer de suas trajetórias. A possibilidade de alta transferência energética a partir da somatória de eventos individuais rápidos e muitas vezes espacialmente confinados pode induzir à formação de diferentes fases metaestáveis assim como à formação de nanoestruturas. Um exemplo é o crescimento controlado de “*clusters*” grafiticos no interior de carbonos amorfos tetraédricos submetidos à irradiação iônica [13]. Dependendo da fluência de irradiação, diferentes tamanhos de clusters foram obtidos. Este exemplo mostra claramente o uso da deposição de energia localizada (espacialmente e temporalmente) para obtenção de ilhas grafiticas, evitando assim a grafitização macroscópica do material, tal como acontece em procedimentos de “*annealing*”

térmico.

A irradiação iônica de filmes moles de carbono, tais como polímeros e carbono vítreo, tem induzido melhoras significativas nas propriedades mecânicas desses materiais. A melhora das propriedades tribológicas de filmes de fulereno e grafiticos irradiados, em função da fluência de diferentes íons, está bem documentada [14-17]. Fenômenos de amorfização e “crosslink”, no caso de polímeros, são freqüentemente descritos na literatura[18]. Entratanto, uma investigação sistemática do efeito da irradiação iônica na síntese de novas fases sp^2 de carbono amorfo ainda não foi feita. Uma análise detalhada da estrutura atômica formada após altas densidades de energia depositada e a correlação dessa com as propriedades ópticas e mecânicas não foi ainda realizada.

O presente trabalho analisa de forma detalhada os efeitos da irradiação iônica em três diferentes materiais à base de carbono: filmes de fulereno, a -C e a -C:H polimérico. O objetivo é correlacionar as modificações estruturais da rede atômica de cada material irradiado com as alterações de suas propriedades ópticas e mecânicas. Dessa maneira, será possível entender a dinâmica das modificações induzidas pelas irradiações, proporcionando, por fim, uma descrição e caracterização mais profunda da nova fase amorfa formada. A análise topológica das ligações sp^2 -C e a correlação com as propriedades nanomecânicas será feita através de um modelo de contagens de vínculo.

O trabalho é dividido em duas etapas, uma envolvendo o estudo dos efeitos da irradiação iônica com baixas fluências e densidades de energia depositada, em filmes de fulereno, e outra etapa relativa à irradiação iônica dos três filmes (fulereno, a -C e a -C:H polimérico) até altas fluências e densidades de energia depositada. As propriedades ópticas, mecânicas e estruturais das amostras são avaliadas através das técnicas de espectroscopia Raman e infravermelho (FTIR), espectrofotometria UV-VIS-NIR, nanoindentação, microscopia óptica e de força atômica (AFM) e técnicas de análise por feixe de íons, tais como análise por retroespalhamento Rutherford (RBS) e análise por reação nuclear (NRA).

O capítulo 1 traz uma descrição básica e fundamental sobre o átomo de carbono, suas ligações químicas e estruturas formadas, tais como o grafite, diamante, fulereno, nanotubos e o carbono amorfo. No segundo capítulo, são apresentados aspectos teóricos relativos a modificação de materiais por feixe de íons, evidenciando os fundamentos da interação íon-matéria e descrevendo os possíveis eventos geradores de danos induzidos por esta interação. No capítulo 3, os procedimentos experimentais são descritos, apresentando a metodologia de trabalho, as

características de deposição e irradiação dos filmes de carbono e uma síntese das técnicas de análise utilizadas. No capítulo 4, são mostrados os principais resultados obtidos e, no quinto capítulo, estes resultados são discutidos, analisados e comparados com modelos. No sexto e último capítulo, são apresentadas as conclusões finais do trabalho.

Capítulo 1

Estruturas à Base de Carbono

1.1 O Átomo de Carbono

O carbono é um elemento químico de grande abundância na natureza e muito importante na formação de muitos materiais. O carbono é a base de diversos compostos orgânicos e também pode ser encontrado em diferentes formas alotrópicas tais como o grafite, o diamante, e, mais recentemente, os fulerenos e nanotubos. Além de suas formas cristalinas, o carbono pode formar fases amorfas tais como o carvão, o carbono vítreo, fibras de carbono e o carbono amorfo. Toda essa diversidade de estruturas e conseqüentemente de propriedades físicas está relacionada com a capacidade de o carbono se apresentar em três diferentes estados eletrônicos híbridos sp , sp^2 e sp^3 ao formar ligações químicas.

Um átomo de carbono possui 6 elétrons, dos quais quatro são de valência. No estado fundamental os quatro elétrons de valência apresentam-se na configuração $2s^2 2p^2$. Um dos primeiros estados excitados corresponde à configuração $2s^1 2p^3$, na qual um elétron ocupa o orbital $2s$ e os outros três o orbital $2p(p_x, p_y, p_z)$ como representado na Fig.1.1. Contudo, muitas ligações moleculares tais como a do metano (CH_4), não podem ser explicadas considerando esta configuração eletrônica. O fato é que estes quatro estados (s, p_x, p_y, p_z) estão energeticamente muito próximos, permitindo que combinações lineares das funções de onda desses estados também sejam autoestados de energia do sistema. Dessa maneira, um determinado conjunto de combinações lineares das funções de onda s, p_x, p_y, p_z irá gerar quatro novos estados híbridos que serão ocupados pelos quatro elétrons de valência do carbono na formação de ligações químicas. Para cada conjunto de possíveis combinações lineares dá-se o nome de hibridização sp , sp^2 e sp^3 .

A hibridização sp^3 é constituída por 4 estados híbridos $(\Psi_1, \Psi_2, \Psi_3, \Psi_4)$ provenientes da seguinte combinação linear:

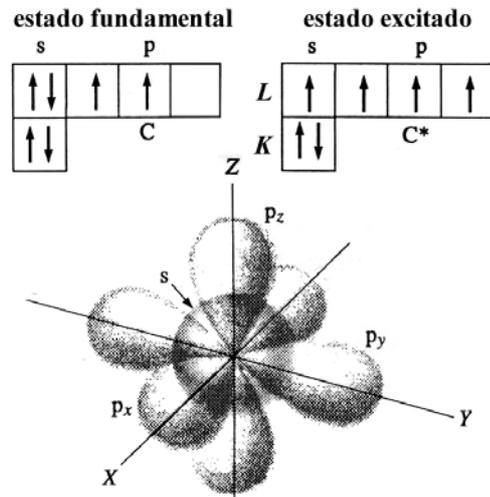


FIGURA 1.1. Representação esquemática dos estados eletrônicos fundamental e excitado do átomo de carbono e a distribuição espacial dos orbitais de valência s , p_x , p_y e p_z . (adaptado de [19])

$$\begin{aligned}
 \Psi_1 &= \frac{1}{2}(s + p_x + p_y + p_z) \\
 \Psi_2 &= \frac{1}{2}(s + p_x - p_y - p_z) \\
 \Psi_3 &= \frac{1}{2}(s - p_x + p_y - p_z) \\
 \Psi_4 &= \frac{1}{2}(s - p_x - p_y + p_z).
 \end{aligned} \tag{1.1}$$

Neste estado de hibridização, os 4 elétrons de valência apresentam-se em orbitais híbridos fortemente coordenados e simétricos, formando entre si um ângulo de 109.5° , tal qual as arestas de um tetraedro regular [Fig. 1.2 (a)]. Dizemos que o átomo de carbono na hibridização sp^3 possui coordenação espacial 4.

Na hibridização sp^2 temos,

$$\begin{aligned}
 \Psi_1 &= \frac{1}{\sqrt{3}}(s + \sqrt{2}p_x) \\
 \Psi_2 &= \frac{1}{\sqrt{3}}\left(s - \frac{1}{\sqrt{2}}p_x + \sqrt{\frac{3}{2}}p_y\right)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Psi_3 &= \frac{1}{\sqrt{3}} \left(s - \frac{1}{\sqrt{2}} p_x - \sqrt{\frac{3}{2}} p_y \right) \\ \Psi_4 &= p_z.\end{aligned}\quad (1.2)$$

Três elétrons formam orbitais híbridos fortemente coordenados no plano $x - y$ com simetria trigonal e ângulo de 120° entre si e o quarto elétron apresenta-se em um orbital p_z não híbrido e perpendicular ao plano $x - y$ [Fig. 1.2 (b)]. A coordenação atômica neste caso é 3.

A terceira configuração possível é a sp , na qual

$$\begin{aligned}\Psi_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}} (s + p_z) \\ \Psi_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}} (s - p_z) \\ \Psi_3 &= p_x \\ \Psi_4 &= p_y,\end{aligned}\quad (1.3)$$

formando dois orbitais híbridos coordenados (coordenação 2) no eixo z e dois orbitais p_x e p_y não híbridos nas direções x e y [Fig. 1.2 (c)].

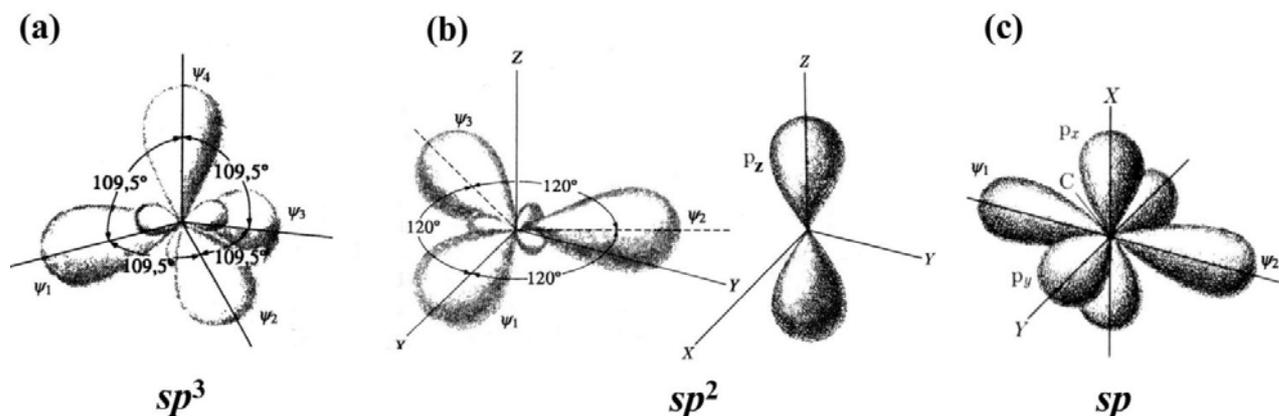


FIGURA 1.2. Orbitais eletrônicos dos estados híbridos (a) sp^3 , (b) sp^2 e (c) sp do carbono. (adaptado de [19])

As formações de ligações químicas do carbono nestes estados ocorrem de duas formas: pela interação forte e frontal de dois orbitais híbridos da qual resultam ligações σ , ou pela

fraca interação paralela de orbitais não híbridos p , resultando em ligações π . As ligações σ , derivadas da interação entre orbitais híbridos, apresentam alto grau de localização e coordenação. Diferentemente, as ligações π originadas a partir de funções de onda p_x , p_y ou p_z não apresentam localização nem coordenação. Dessa forma, a estrutura geométrica de moléculas e sólidos formados por átomos de carbono está intrinsecamente relacionada ao caráter espacial de suas ligações, ou seja, à coordenação de cada átomo. Tais propriedades de localização e coordenação, bem como suas conseqüências em relação à geometria de moléculas e sólidos, podem ser facilmente exemplificadas ao considerarmos a molécula de benzeno, C_6H_6 . Esta molécula é constituída por 6 átomos de carbono no estado de hibridização sp^2 , ou seja, coordenação 3. Portanto, cada átomo de carbono apresenta 3 elétrons formando ligações σ e um formando ligação π . Uma das ligações σ de cada carbono é utilizada para se ligar com um átomo de hidrogênio e as outras duas com outros dois átomos de carbono adjacentes [Fig. 1.3 (a)]. Devido à forte localização e coordenação das ligações σ , a molécula de benzeno apresenta a forma de um hexágono, uma vez que os ângulos entre as ligações coordenadas sp^2 são de 120° . Por sua vez, os elétrons p_z de cada átomo de carbono não apresentam localização definida, podendo circular livremente no hexágono, sem estarem ligados a um átomo de carbono em particular, tal como representado na Fig. 1.3 (b).

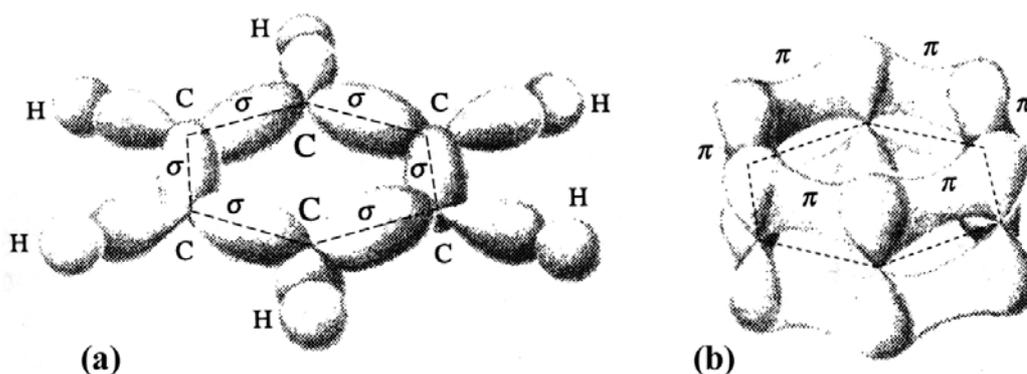


FIGURA 1.3. Representação das ligações químicas na molécula de benzeno (C_6H_6). As ligações σ fortemente coordenadas espacialmente, definem a geometria hexagonal da molécula. Os elétrons envolvidos nas ligações π não apresentam localização definida, podendo circular livremente ao redor do hexágono. (adaptado de [19])

Além de definir o caráter geométrico da molécula ou sólido, a configuração das ligações σ e π é responsável pelas características físicas do material. As propriedades elétricas e mecânicas do

grafite e do diamante, por exemplo, são resultados da configuração de suas ligações atômicas. De modo simplificado, podemos dizer que as propriedades mecânicas estão associadas às ligações σ e as propriedades eletrônicas às ligações π . Devido à forte interação dos elétrons, assim como ao seu caráter localizado e coordenado, as ligações σ respondem pelas propriedades elásticas do material. Por outro lado, a fraca interação entre os elétrons e o caráter de não localidade espacial tornam os elétrons π responsáveis pelas propriedades eletrônicas, tal como a de mobilidade eletrônica.

1.2 O Grafite e o Diamante

O Grafite é a forma mais estável do carbono cristalino nas condições ambientes de temperatura e pressão (Fig. 1.4). Ele consiste de átomos de carbono com hibridização sp^2

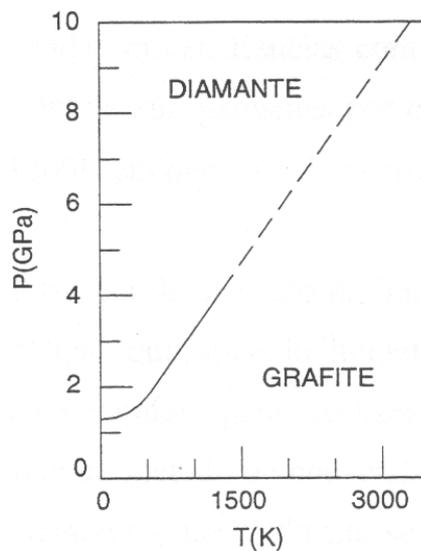


FIGURA 1.4. Diagrama de fase (temperatura e pressão) para o grafite e o diamante.

formando camadas planas de átomos ligados entre si por ligações σ fortemente coordenadas, resultando em uma configuração geométrica tipo hexagonal [Fig. 1.5 (a)]. No cristal existem vários planos de átomos sobrepostos formando uma estrutura planar tridimensional anisotrópica. As ligações σ entre os átomos de um mesmo plano são extremamente fortes, tal que o módulo de

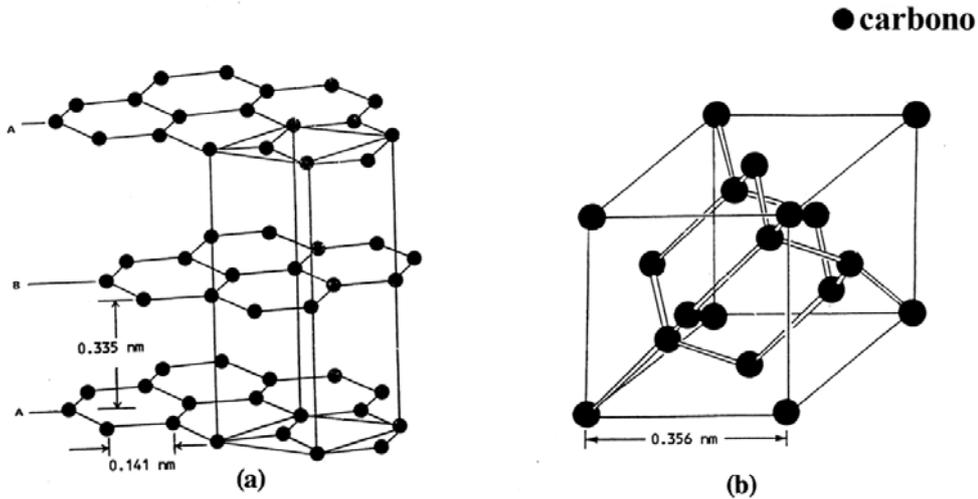


FIGURA 1.5. Representação da estrutura cristalina do grafite (a) e do diamante (b).

Young na direção do plano é bastante alto (Tabela 1.1). Contudo, a interligação de planos é feita através de forças de Van der Waals, fazendo com que sua conectividade seja baixa e que os planos possam deslizar facilmente um sobre o outro. Dessa forma, a dureza do grafite na direção normal aos planos gráficas torna-se bastante baixa.

Por sua vez, os elétrons das ligações π são altamente deslocalizados, podendo se estender por todo espaço na direção dos planos gráficas. Como resultado da alta mobilidade dos elétrons π , o grafite apresenta uma condutividade elétrica bastante alta na direção dos planos. Isto já não ocorre na direção normal aos planos, onde a mobilidade eletrônica é baixa.

O diamante é outra forma cristalina do carbono puro. Consiste integralmente de átomos com hibridização sp^3 dispostos em uma rede cúbica de face centrada. Devido à coordenação 4 dos átomos da rede, as ligações σ no diamante formam uma estrutura rígida tridimensional [Fig. 1.5 (b)]. Diferentemente do grafite, o diamante possui uma resistividade elétrica muito alta, da ordem de 10^{16} ohms.cm, sendo assim considerado um isolante elétrico muito eficaz. Além de possuir alta dureza, 100 GPa, o diamante possui baixo coeficiente de atrito.

Mesmo não sendo, em temperatura e pressão ambientes a forma mais estável termodinamicamente, a fase diamante do carbono existe e se mantém em condições ambientes, longe de sua região de estabilidade termodinâmica. Este fenômeno é resultado da existência de uma barreira cinética alta para a transição diamante-grafite, 3,5 eV/átomo, tal como representada

na Fig. 1.6. Para altas temperaturas esta barreira pode ser superada e o processo de grafitização acontece.

Tabela 1.1: Comparação entre as propriedades físicas do grafite e do diamante, sendo “a” a distância interatômica na ligação σ .

	sp^3 (%)	a (nm)	Densidade (g/cm ³)	Mód. de Young (GPa)	Dureza (GPa)	Gap ópt. (eV)
Grafite	0	1,42	2,26	685 (ao plano), 10 (\perp)	baixa (\perp ao plano)	0
Diamante	100	1,52	3,51	1050	100	5

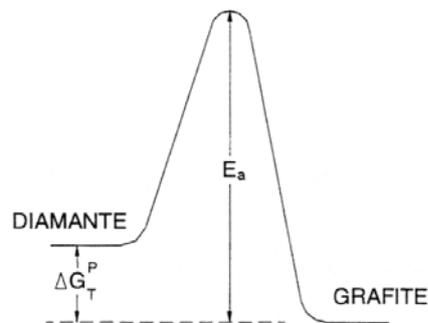


FIGURA 1.6. Representação da barreira cinética entre as fases grafite e diamante, em pressão e temperatura ambientes. A barreira cinética E_a é de 3,545 eV/átomo. ΔG_T^P é a diferença entre a energia de Gibbs do diamante e do grafite, que em pressão e temperatura ambientes, equivale a 0,03 eV/átomo. (adaptada de [20])

1.3 Fulerenos e Nanotubos

Em 1985, Kroto e colaboradores [21] sugeriram a existência de uma molécula de 60 átomos de carbono, onde os átomos ocupavam posições simetricamente equivalentes formando uma estrutura geométrica fechada na forma de um icosaedro truncado (Fig. 1.7). Essas moléculas exóticas de C_{60} foram obtidas durante experimentos de vaporização de grafite por meio de laser pulsado em atmosfera de He e detectadas através de espectrometria de massa. A estrutura fechada em forma de gaiola era a mais apropriada em relação a estabilidade e satisfazia todas

as regras básicas associadas às ligações químicas do carbono. A esta molécula foi dado o nome de Buckminsterfullereno em homenagem ao arquiteto Buckminster Fuller que desenhou várias cúpulas geodésicas com a simetria icosaédrica¹.

Posteriormente, Krätschmer, Huffman e colaboradores [22] conseguiram produzir quantidades macroscópicas de C_{60} . Utilizando um processo de descarga entre eletrodos de grafite em atmosfera de gás inerte, foi possível obter uma grande quantidade de fuligem rica em C_{60} . Para separar as macromoléculas de C_{60} do resto da fuligem, bastava dissolver a fuligem em benzeno, pois somente as moléculas de fulereno eram solúveis. Ao evaporar a solução de benzeno e C_{60} , formavam-se pequenos cristais de C_{60} chamados de fullerita. Submetendo estes cristais a técnicas analíticas, tais como espectroscopia Raman, infravermelho, ressonância magnética nuclear (NMR) e difração de raios-X, foi possível, pela primeira vez, confirmar a estrutura icosaédrica proposta por Kroto em 1985.

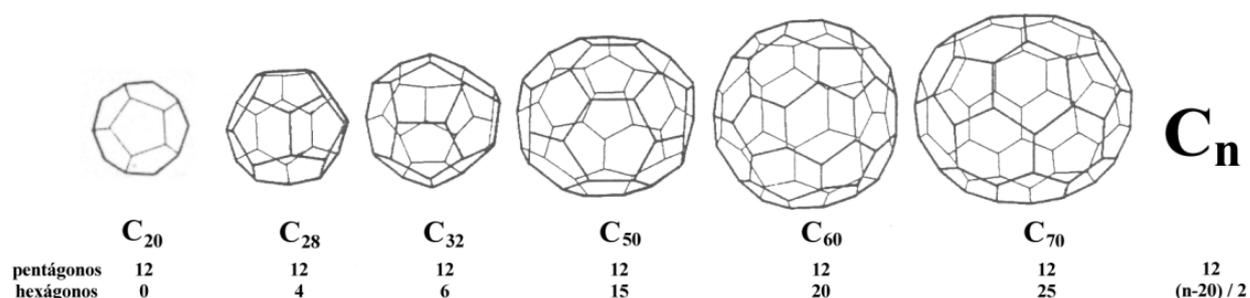


FIGURA 1.7. Estrutura geométrica de algumas moléculas da família dos fulerenos. O C_{60} , a molécula mais abundante e famosa da família dos fulerenos, apresenta a estrutura de um icosaedro truncado, tal como previsto por Kroto e colaboradores [21].

O C_{60} é apenas o mais abundante e estável membro de uma família de macromoléculas de carbono em forma de gaiola, que chamamos em geral de fulerenos. A estrutura do C_{60} é composta por 12 pentágonos e 20 hexágonos, formados por átomos de carbono posicionados em cada aresta. Os 60 átomos de carbono encontram-se no estado de hibridização sp^2 , tendo cada átomo três vizinhos atômicos com os quais são formadas ligações σ coordenadas. O quarto elétron de cada átomo de carbono é partilhado pelos orbitais π não localizados. Em condições favoráveis,

¹ FULLER, R. B. Inventions- The patented works of Buckminster Fuller, St. Martins, New York, 1983.

um conjunto de átomos de carbono com hibridização sp^2 formaria uma estrutura planar de faces hexagonais, tal como no grafite. Entretanto, distorções angulares nas ligações entre os carbonos sp^2 geram curvatura e a formação de faces pentagonais, possibilitando a origem de estruturas tipo gaiola. Essas distorções angulares são resultado de uma fraca mistura entre as hibridizações sp^2 e sp^3 .

Outras moléculas contendo faces hexagonais e pentagonais podem ser formadas (Fig. 1.7). Porém, a partir do teorema de Euler para poliedros, é possível mostrar que o número de faces pentagonais deve ser sempre igual a 12. Dessa forma, o menor fullereno possível seria o C_{20} , ou seja, um dodecaedro regular com 12 faces pentagonais. Entretanto, uma estrutura com pentágonos adjacentes apresenta uma curvatura muito acentuada, gerando como consequência fortes tensões que desestabilizam a molécula. Por esta razão, fullerenos contendo menos do que 60 átomos de carbono (número mínimo de átomos para formar uma estrutura tipo gaiola sem conter pentágonos adjacentes) não são muito estáveis.

Filmes de fullereno podem ser crescidos a partir da evaporação de pó de fullereno à 450 °C em vácuo. Estudos de difração de elétrons e raios-X mostram que filmes de C_{60} apresentam estrutura cristalina tipo cúbica de face centrada, na qual cada molécula de C_{60} ocupa uma das posições de equilíbrio, formando assim uma super cela (Fig. 1.8). A força de coesão entre as

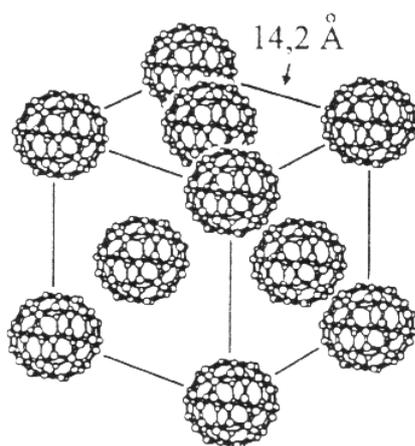


FIGURA 1.8. Representação da rede cristalina FCC do sólido de C_{60} . As posições de equilíbrio são ocupadas por moléculas de C_{60} , formando assim uma supercela.

moléculas no filme é resultado de forças fracas de Van der Waals. Como consequência, o filme

apresenta comportamento mecânico do tipo plástico, devido a fácil maleabilidade das moléculas. É importante mencionar que de forma isolada, a molécula de C_{60} apresenta alta rigidez.

Recentemente, uma nova estrutura de carbono foi descoberta, os nanotubos de carbono ou também conhecidos como “*buckytubes*” [23]. Estes tubos são formados por camadas de átomos de carbono arranjados em hexágonos, tal como no grafite. Existem tubos isolados, “*single walled carbon nanotube (SWNT)*” ou arranjos de tubos concêntricos chamados de “*multi-walled carbon nanotube (MWNT)*”. No caso dos *MWNT*, tubos com até 50 cilindros concêntricos podem ser formados, sendo que a distância entre cada cilindro é igual à distância interplanar do grafite, 0,34 nm. Os tubos podem ter comprimentos variados, podendo atingir até alguns μm de extensão e diâmetro externo de 4 a 30nm. Os nanotubos de carbono também podem apresentar extremidades fechadas ou abertas. A estrutura geométrica da extremidade fechada é equivalente a metade de uma molécula de C_{60} . Existem três estruturas geométricas possíveis para a formação da parede do nanotubo, Armchair, Zig-zag e Chiral (Fig. 1.9). Dependendo da estrutura, o nanotubo pode apresentar um comportamento metálico ou semicondutor.

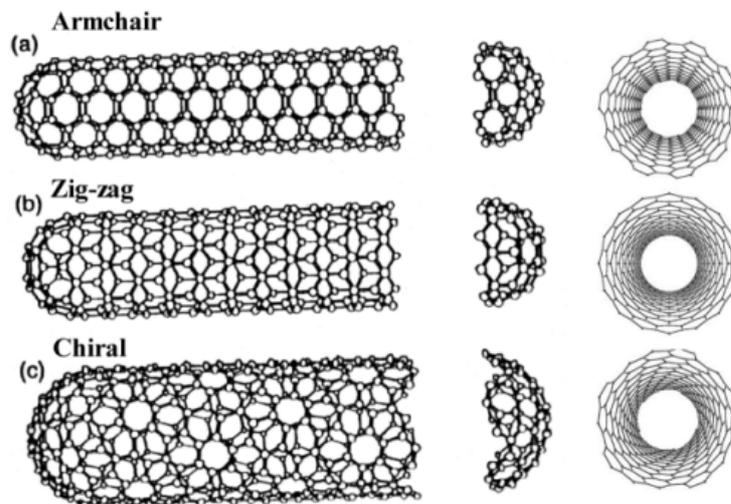


FIGURA 1.9. Representação das três estruturas possíveis na formação de nanotubos de carbono, Armchair, Zig-zag e Chiral.

1.4 O Carbono Amorfo

1.4.1 Introdução

O carbono amorfo ($a\text{-C}$) é um sólido amorfo de carbono, metaestável e que contempla uma vasta gama de possíveis arranjos atômicos e ligações químicas. Esta estrutura compreende um conjunto de átomos de carbono ligados entre si de forma amorfa, ou seja, não existindo ordem de médio a longo alcance, podendo cada átomo estar no estado híbrido sp , sp^2 ou sp^3 . O estado eletrônico sp dificilmente é observado nos carbonos amorfos em pressão e temperatura ambiente devido a sua baixa estabilidade.

Existem diversos tipos de carbonos amorfos, incluindo os não-hidrogenados ($a\text{-C}$) e os hidrogenados ($a\text{-C:H}$). As principais variáveis na formação de um carbono amorfo são a concentração relativa de carbonos sp^2 e sp^3 , e a concentração de hidrogênio. Dependendo dessas variáveis, diferentes estruturas podem ser formadas e, portanto, diferentes propriedades mecânicas, ópticas e elétricas podem ser obtidas. Os $a\text{-Cs}$ podem ser isolantes ou condutores do tipo “*hopping*”, transparentes ou opacos e, do ponto de vista de propriedades mecânicas, podem ser bastante maleáveis como polímeros ou muito duros como o diamante.

Os carbonos amorfos apresentam uma banda de valência completa e uma banda de condução vazia. Dependendo do arranjo atômico, seu gap pode variar em geral de 0,5 a 3 eV, sendo considerado usualmente como mais um semicondutor do grupo IV.

Várias técnicas de deposição de filmes, tais como decomposição de plasma (CVD, PECVD), deposição por laser pulsado (PLD), “*sputtering*” e “*vacuum cathodic arc*” podem ser utilizadas para crescer filmes de $a\text{-C}(\text{:H})$ com diferentes características [1]. Atualmente é possível crescer filmes de carbono amorfo de maneira controlada a fim de obter a concentração de hidrogênio e de estados sp^2 e sp^3 que se deseja. Podemos representar os diferentes tipos de carbonos amorfos na forma de um diagrama ternário (Fig. 1.10), no qual as três principais variáveis de formação dos carbonos amorfos estão apresentadas. Alguns grupos com características específicas geralmente recebem uma nomenclatura própria. Filmes com grandes concentrações de estados sp^3 ou tetraédricos são chamados de “*tetrahedral amorphous carbon*” ($ta\text{-C}$), assim como filmes com grandes quantidades de estados sp^2 são chamados de “*graphitic amorphous carbons*” ($ga\text{-C}$).

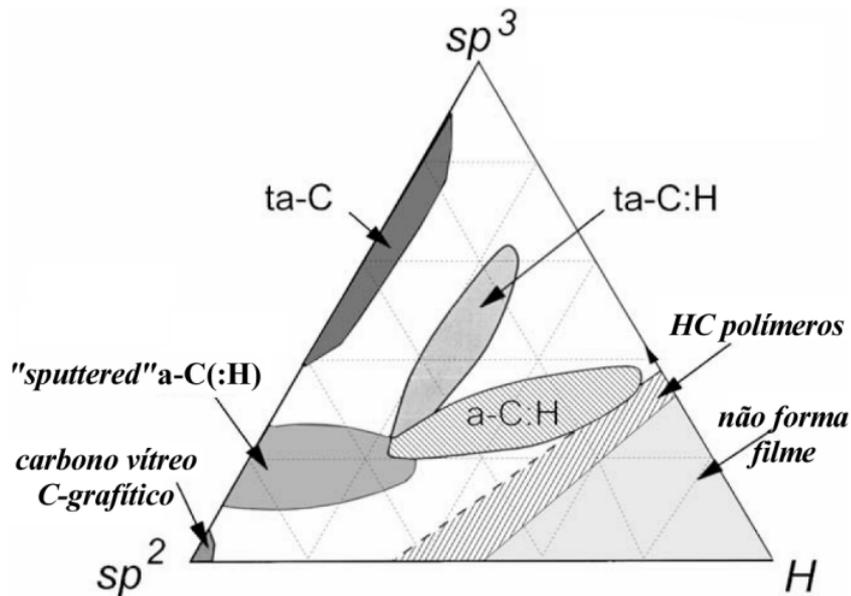


FIGURA 1.10. Diagrama ternário para o carbono amorfo. As concentrações de estados sp^2 e sp^3 e de hidrogênio definem a estrutura e as propriedades físicas dos carbonos amorfos. Algumas regiões do diagrama definem grupos específicos de carbonos, tais como os carbonos amorfos formados por “sputtering”, os tetraédricos (ta-C), os grafíticos (ga-C), assim como suas fases hidrogenadas. Também estão representadas as regiões do carbono vítreo, dos polímeros HC e a região na qual não se forma filme. (adaptado de [1])

Dentre o conjunto dos carbonos amorfos, existe um importante grupo que se caracteriza por ter propriedades físicas semelhantes às do diamante cristalino. Este grupo apresenta alta dureza (maior do que 10 GPa), baixo coeficiente de atrito, inercidade química e transparência na região do infra-vermelho. Devido a essas características esse conjunto de carbonos amorfos recebe o nome de “*diamond-like carbons*” ou DLC.

A investigação e modelagem teórica da estrutura dos diversos tipos de carbonos amorfos existentes é bastante complexa. A existência de ambos estados sp^2 e sp^3 diversifica os possíveis arranjos atômicos existentes durante o crescimento de filmes de carbono amorfo. Embora comumente os carbonos amorfos sejam caracterizados pela sua quantidade de hidrogênio e pela concentração de estados sp^2 e sp^3 , o grau de ordem de curto e médio alcance de suas ligações químicas pode afetar de forma significativa suas propriedades físicas. Um dos modelos mais conhecidos para a descrição da estrutura atômica de filmes de carbono amorfo é o modelo de “*clusters*”, proposto por Robertson [24]. Porém, antes de apresentá-lo, devemos entender como se

forma a estrutura eletrônica em sólidos amorfos.

1.4.2 O Sólido Amorfo

Um sólido amorfo distingue-se de um cristalino pela ausência de ordem atômica de longo alcance, tal qual é encontrada numa rede periódica. Somente alguma ordem de curto alcance, ou seja, de alguns vizinhos atômicos, é encontrada num sólido amorfo. As conseqüências da inexistência de periodicidade na rede atômica fazem com que a estrutura eletrônica do sólido amorfo seja diferente daquela encontrada em sólidos cristalinos. Em um cristal perfeito, a periodicidade da rede atômica faz com que seja possível considerar os estados eletrônicos como funções de onda de Bloch, ou seja, expansões de ondas planas totalmente deslocalizadas moduladas por uma função que possui a periodicidade da rede. Conseqüentemente, os estados eletrônicos de uma banda num cristal são estendidos, ou seja, um elétron pode ser encontrado com mesma probabilidade em qualquer cela unitária.

Considerando um sistema amorfo, devemos levar em conta o efeito da desordem da rede sobre as funções de onda eletrônica do sólido. Como conseqüência dessa desordem, o caráter estendido das funções de onda eletrônica para elétrons de uma determinada faixa de energia é alterado, devido a flutuações na configuração atômica. Para estes elétrons, considera-se uma função de onda localizada, cuja amplitude é maior que zero somente em regiões finitas na rede atômica. Uma das primeiras abordagens teóricas sobre a estrutura eletrônica de sólidos amorfos foi feita por Weaire e Thorpe. Eles utilizaram o modelo de ligações fortes (“*tight-binding model*”) para a construção de funções de onda eletrônica a partir da combinação linear de orbitais atômicos ou moleculares locais.

Seja $\phi(\vec{r} - \vec{l})$ um orbital localizado de tipo atômico de um átomo situado no sítio \vec{l} de um sólido amorfo com N átomos e caracterizado pelo número atômico n . Então, podemos construir uma função de onda eletrônica $\Psi_{\vec{k}}^{(n)}(\vec{r})$ a partir da expansão desses orbitais atômicos $\phi(\vec{r} - \vec{l})$ da seguinte forma:

$$\Psi_{\vec{k}}^{(n)}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{l}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{l}} \phi_n(\vec{r} - \vec{l}). \quad (1.4)$$

Dependendo do grau de recobrimento entre os orbitais atômicos, a função de onda $\Psi_{\vec{k}}^{(n)}(\vec{r})$ pode ser estendida ou localizada. Quanto menor for o recobrimento dos orbitais atômicos, maior será o grau de localização de $\Psi_{\vec{k}}^{(n)}(\vec{r})$. Para o limite de recobrimento zero, a função $\Psi_{\vec{k}}^{(n)}(\vec{r})$ representará exatamente o próprio orbital atômico. O grau de recobrimento e portanto o caráter espacial da função $\Psi_{\vec{k}}^{(n)}(\vec{r})$ é dependente do grau de desordem existente na rede atômica do sólido.

Se compararmos o diagrama de densidade de estados eletrônicos (EDOS) de um sólido cristalino perfeito e outro amorfo, verificaremos a presença de regiões de estados localizados formando uma cauda na borda das bandas de valência e condução do sólido amorfo, tal como representado na Fig. 1.11. Estas regiões são chamadas de caudas de Hurbach e representam estados eletrônicos localizados intrínsecos, ou seja, originários de flutuações na configuração atômica da rede. Os estados de energia menores que E_v e maiores que E_c permanecem estendidos, e o tamanho das caudas de Hubarch varia de acordo com o grau de desordem do sólido.

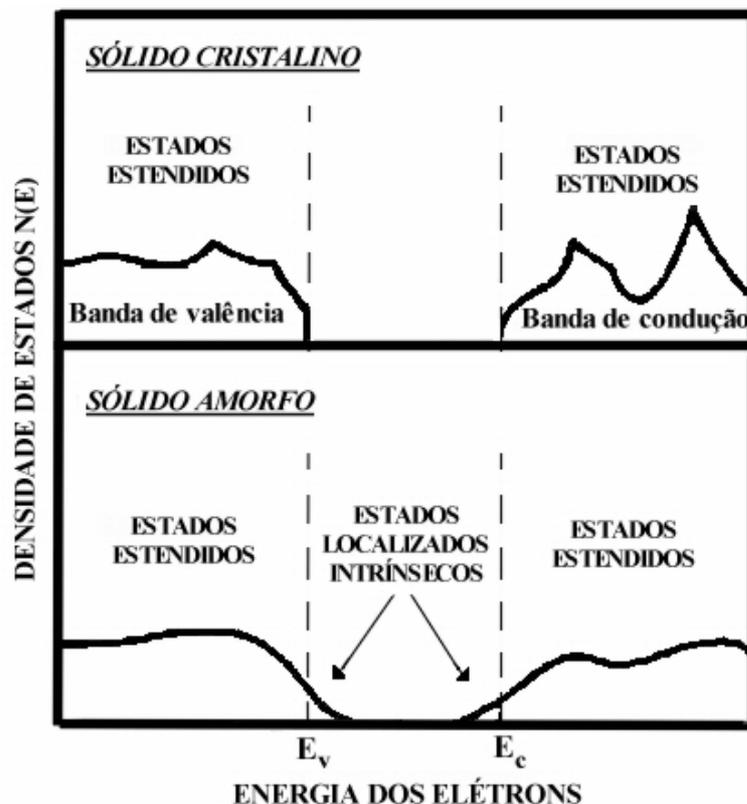


FIGURA 1.11. Desenho esquemático e comparativo das densidades de estados eletrônicos de um sólido cristalino e amorfo.

Além da existência de estados localizados intrínsecos, cuja origem provém de flutuações configuracionais de ligações entre os átomos do sólido, estados altamente localizados situados entre as bandas de valência e condução podem surgir devido a defeitos existentes na rede atômica (Fig. 1.12). Estes estados localizados de defeitos podem ter origem em situações tais como “*dangling bonds*”, elétrons não pareados ou fortes distorções angulares de ligações químicas, tanto em sólidos amorfos como cristalinos.

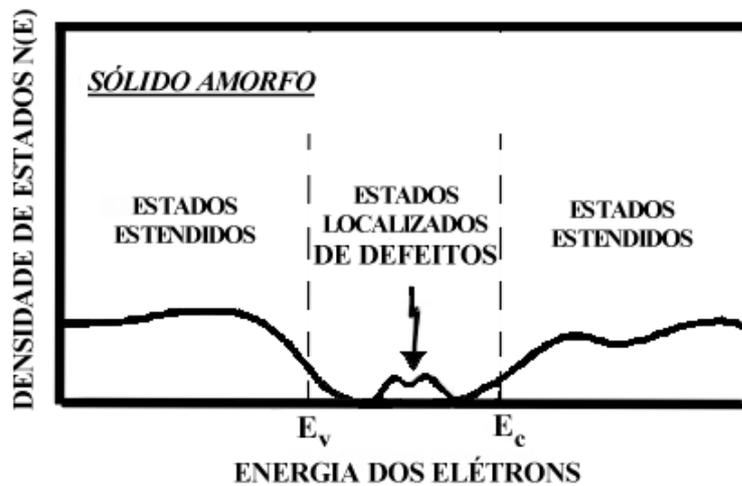


FIGURA 1.12. Desenho esquemático da densidade de estados eletrônicos de um sólido amorfo com estados localizados de defeitos.

A representação gráfica da densidade de estados eletrônicos do carbono amorfo deve ser executada observando dois aspectos fundamentais. Um relativo à estrutura amorfa do sólido e o outro aspecto relativo à existência de duas ligações químicas, σ e π , cujos estados energéticos são distintos. Ambos sítios sp^2 e sp^3 dão origem a estados de valência completos σ e estados de condução vazios σ^* . Essas duas bandas de estados σ e σ^* são separadas por um “gap” de 4-6 eV. Por outro lado, os sítios sp^2 formam também ligações fracas tipo π e elas introduzem estados de valência π e condução π^* , cujos valores energéticos encontram-se dentro do gap $\sigma - \sigma^*$. Dessa forma, as bordas das bandas π de valência e condução encontram-se mais próximas da energia de Fermi do que as bordas das bandas σ . Assim, o “gap” na densidade de estados eletrônicos no carbono amorfo é determinado pela configuração dos estados π originados dos sítios sp^2 (Fig. 1.13).

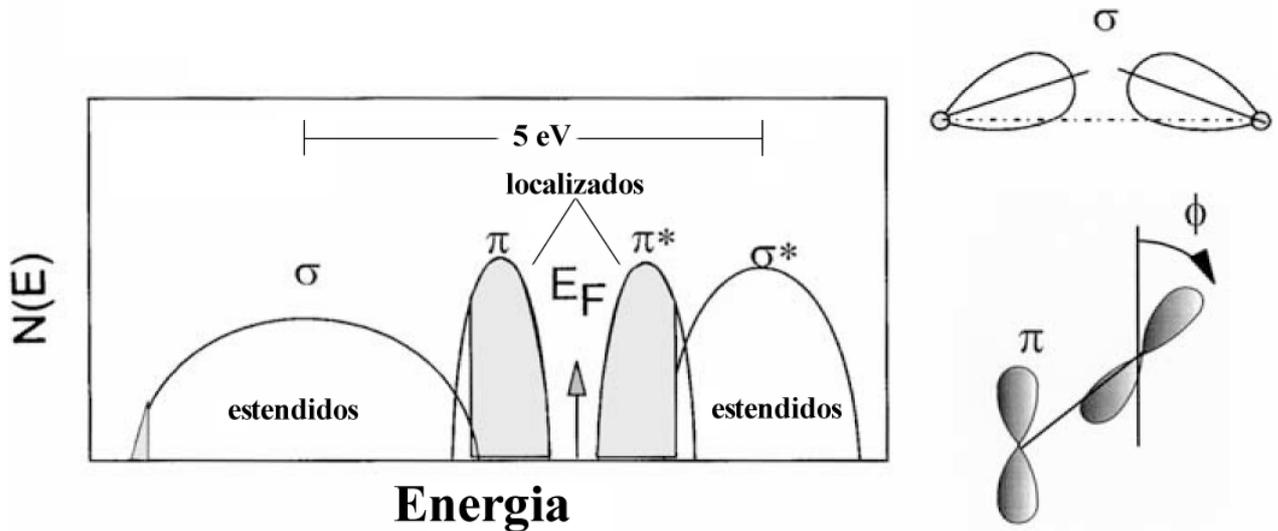


FIGURA 1.13. Representação esquemática da densidade de estados eletrônicos (EDOS) para o carbono amorfo. (adaptado de [1])

O caráter espacial dos estados eletrônicos gerados pelas ligações químicas σ e π no carbono amorfo é dependente do grau de desordem angular existente em ambas ligações. A forte coordenação dos orbitais híbridos faz com que as distorções angulares nas ligações σ sejam pequenas, ao contrário do que ocorre nas ligações π , cuja possibilidade de alto grau de distorções angulares introduz estados localizados no EDOS do carbono amorfo, tal como mostrado na Fig. 1.13. Contudo, dependendo do grau de ordem das ligações π , o caráter espacial dos estados no EDOS do carbono amorfo pode variar.

1.4.3 Modelo de Clusters

A partir da investigação teórica das energias envolvidas nos diferentes arranjos químicos entre carbonos, Robertson [5] mostrou, utilizando a aproximação de Huckel, que em uma mistura de carbonos sp^2 e sp^3 existe a tendência dos carbonos sp^2 segregarem formando “clusters” grafiticos planares. Estes “clusters” seriam constituídos por junções de anéis aromáticos (hexágonos) e representariam o arranjo mais estável para os sítios sp^2 . O fato é que a minimização de energia em um sistema de carbonos sp^2 só é alcançada quando há elétrons π pareados e sem distorções angulares, tal como representado na Fig. 1.14. O alinhamento paralelo entre estados

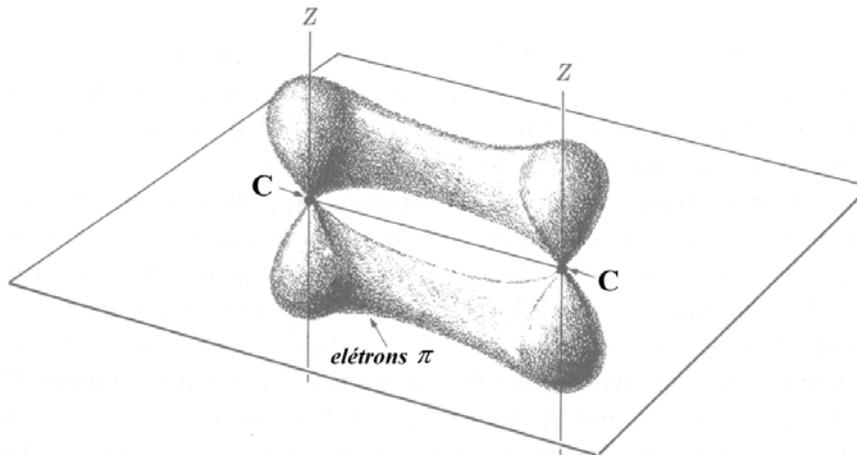


FIGURA 1.14. Pareamento entre dois elétrons de orbitais p_z , formando uma ligação química tipo π . (adaptado de [19])

π maximiza a interação e, devido ao fator geométrico dos orbitais sp^2 , induz a formação de anéis hexagonais. Um ganho maior de energia é ainda atingido quando um conjunto de anéis hexagonais (aromáticos) se junta, formando clusters grafíticos planares (Fig. 1.15). Sendo assim, numa rede de carbonos sp^2 e sp^3 , tal como no carbono amorfo, o arranjo em clusters grafíticos planares minimiza a energia do sistema e constitui a forma de maior estabilidade.

O “modelo de *cluster*”, tal como descrito por Robertson [24], traz consigo implicações importantes em relação as propriedades ópticas e mecânicas dos carbonos amorfos. O fato é que a elasticidade e a rigidez da rede de carbonos está associada as fortes ligações coordenadas σ provenientes de estados sp^2 e sp^3 . Entretanto, a segregação e ordenação dos sítios sp^2 , formando clusters grafíticos planares, não contribuem para rigidez da rede. Assim como no cristal de grafite, esses clusters planares não são rígidos na direção normal ao plano. Dessa maneira, segundo o modelo proposto, as propriedades elásticas de um carbono amorfo estão associadas diretamente a presença da fase sp^3 , cujas ligações σ dão origem a uma matriz tridimensional rígida.

Por outro lado, as ligações π , originadas entre carbonos sp^2 , introduzem estados próximos à energia de Fermi. Dessa forma, a configuração dos sítios sp^2 controla o gap óptico e portanto as propriedades eletrônicas dos carbonos amorfos. Assim, o modelo de clusters apresenta uma visão simples em relação à estrutura dos carbonos amorfos e suas propriedades físicas. Os sítios sp^2 controlam as propriedades eletrônicas e ópticas e a fase sp^3 é responsável pelas propriedades

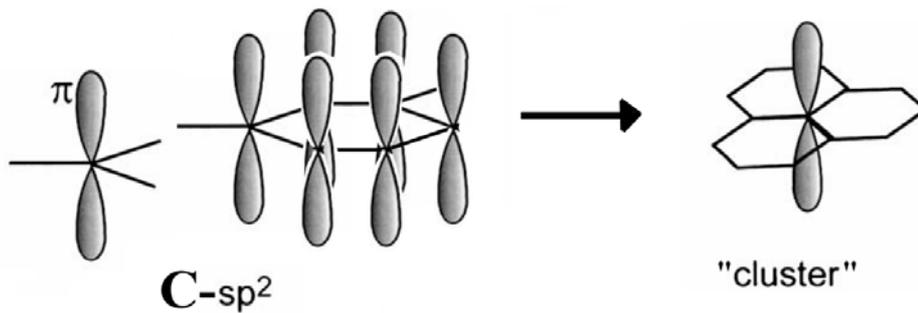


FIGURA 1.15. Pareamento entre elétrons π , resultando na formação de “clusters” grafíticos planares. (Adaptado de [1])

mecânicas.

Atualmente, sabe-se que os tamanhos dos clusters grafíticos planares, no modelo de clusters, foram superestimados [1]. Em geral as deposições de carbonos amorfos envolvem processos energéticos, limitando assim o tamanho de ordem grafítica dos clusters. Algumas expressões resultantes do modelo original, correlacionando propriedades ópticas diretamente com o tamanho dos “clusters”, só são válidas em condições especiais de muita ordem, tal como em carbonos amorfos tratados termicamente. Entretanto, a premissa do modelo de que correlaciona propriedades ópticas com sítios sp^2 e propriedades mecânicas com a fase sp^3 continua aceita na maioria das situações. Mesmo menores, os “clusters” grafíticos planares não contribuem para a rigidez do material.

Capítulo 2

Modificação de Materiais por Feixe de Íons

2.1 Introdução

Neste capítulo, serão abordados os processos de interação de íons energéticos com a matéria, bem como os conseqüentes danos e modificações induzidos pela irradiação iônica na rede atômica de materiais. Na primeira parte, serão descritos os processos de interação de íons por colisões nucleares elásticas e por colisões eletrônicas inelásticas. Será apresentado um enfoque teórico, mostrando diferentes modelos e cálculos existentes para os dois processos de interação. Numa segunda parte, serão descritos os possíveis danos e modificações que um material submetido à irradiação iônica pode apresentar. Serão apresentados e explicados os possíveis danos primários conseqüentes de processos de freamento eletrônico e nuclear, bem como a seqüência de eventos posteriores responsáveis pelas modificações macroscópicas de materiais.

2.2 Teoria da Interação de Íons com a Matéria

2.2.1 Introdução

A irradiação e a implantação iônica são importantes técnicas na modificação de materiais. No processo de implantação iônica, diferentes átomos podem ser inseridos na rede atômica de um determinado material alvo. Este processo introduz tanto modificações conseqüentes da transferência energética, bem como modificações químicas devido à inserção das novas espécies atômicas. Diferentemente, a irradiação com íons produz somente modificações induzidas a partir de processos de transferência de energia entre os íons incidentes e os átomos do material alvo. Neste caso, os íons incidentes atravessam por completo o material irradiado. Dependendo da

massa e velocidade dos íons incidentes, diferentes processos de transferência energética ocorrerão e, como resultado, diferentes alterações nas propriedades físicas do material alvo serão observadas. Dessa forma, o entendimento da interação ion-matéria é crucial para uma melhor compreensão das modificações induzidas em um material submetido à irradiação iônica.

À medida que um íon energético penetra num alvo, ele interage com os átomos circundantes, transferindo energia para o meio e sendo conseqüentemente freado. Ao interagir com o meio (átomos do alvo), o íon perde sucessivamente sua energia cinética através de colisões elásticas com núcleos atômicos (freamento nuclear) e colisões inelásticas com elétrons dos átomos alvos (freamento eletrônico). A perda de energia ΔE sofrida pelo íon ao percorrer uma espessura Δx depende da densidade e composição do alvo, assim como da massa, carga e velocidade do próprio íon. Define-se então a perda de energia por unidade de comprimento, ou poder de freamento S , na energia E do feixe de íons como,

$$S = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\Delta E}{\Delta x} \equiv \frac{dE}{dx}(E), \quad (2.5)$$

sendo este valor uma média sobre todas as possíveis interações dissipativas do íon com o meio ponderadas pela sua probabilidade de ocorrência. Embora os processos de perda de energia por freamento nuclear e eletrônico não sejam completamente independentes, é possível tratá-los aproximadamente como processos isolados [25] e portanto é possível separar o poder de freamento S em dois termos:

$$S = \left. \frac{dE}{dx} \right|_n + \left. \frac{dE}{dx} \right|_e, \quad (2.6)$$

$$S = S_n + S_e$$

sendo $\left. \frac{dE}{dx} \right|_n$ o termo de poder de freamento nuclear e $\left. \frac{dE}{dx} \right|_e$ o de freamento eletrônico. As probabilidades de ocorrência dos dois processos de perda de energia estão relacionadas basicamente à energia ou mais precisamente à velocidade do íon incidente. Em baixas velocidades, menores do que a velocidade de Bohr, $v_B = 0,219 \text{ cm/ns}$, a probabilidade de ocorrer colisões entre os íons incidentes e os núcleos dos átomos alvos é alta e portanto o regime de perda de energia predominante é por freamento nuclear. Em velocidades altas ($\gg v_B$), o regime de perda de energia predominante é o eletrônico (por freamento eletrônico). A Fig. 2.16 mostra esquematicamente a

contribuição e comportamento de cada componente da perda de energia como função da energia do íon normalizada pela sua massa atômica.

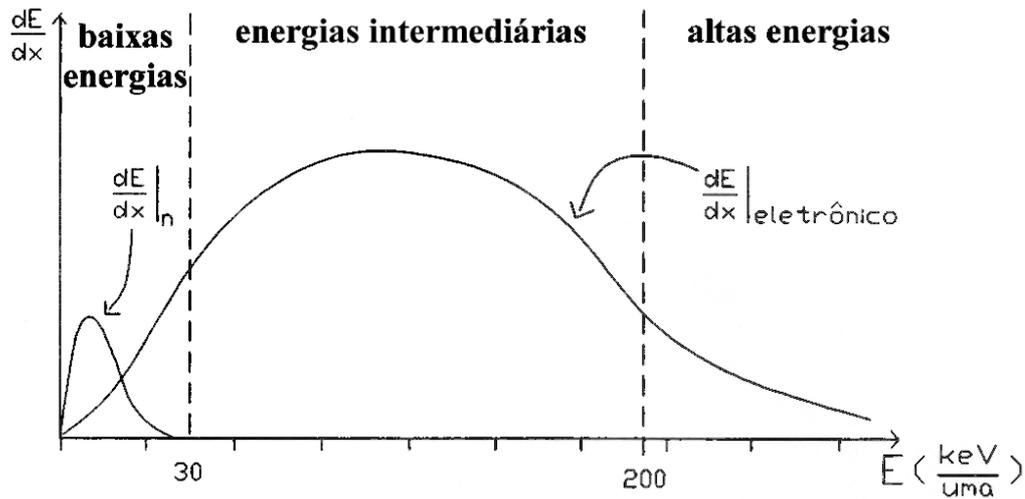


FIGURA 2.16. Desenho esquemático das curvas de poder de freamento eletrônico e nuclear como função da energia do íon normalizada pela sua massa atômica.

O poder de freamento está relacionado com uma variável mais universal, que é a seção de choque de freamento ε , cuja variação não depende da densidade do material e sim somente da própria taxa de transferência de energia T dos eventos colisionais ocorridos entre os íons incidentes e o material alvo. Pode-se escrever ε como:

$$\varepsilon = \int_0^{\infty} T d\sigma \quad (2.7)$$

onde $d\sigma$ é a seção de choque diferencial de um dado evento de espalhamento. Dessa forma temos que:

$$\frac{dE}{dx} = N\varepsilon \quad (2.8)$$

e assim como o poder de freamento, é possível escrever ε em dois termos, um nuclear (ε_n) e outro eletrônico (ε_e):

$$\varepsilon = \varepsilon_n + \varepsilon_e. \quad (2.9)$$

2.2.2 Poder de Freamento Nuclear

O poder de freamento nuclear refere-se à transferência de energia dos íons incidentes ao material alvo através de colisões elásticas entre os íons e os átomos do alvo (Fig. 2.17). A energia T transferida em uma colisão elástica por um íon em movimento a um átomo inicialmente em repouso pode ser calculada aplicando leis de conservação de energia e momentum, e escrita em termos da energia inicial do projétil (Íon), E_0 , e do ângulo de espalhamento θ_{CM} no referencial do centro de massa, tal como:

$$T = \frac{4E_0M_1M_2}{(M_1 + M_2)} \text{sen}^2 \left(\frac{\theta_{CM}}{2} \right), \quad (2.10)$$

onde M_1 é a massa do íon incidente e M_2 é a massa do átomo alvo.

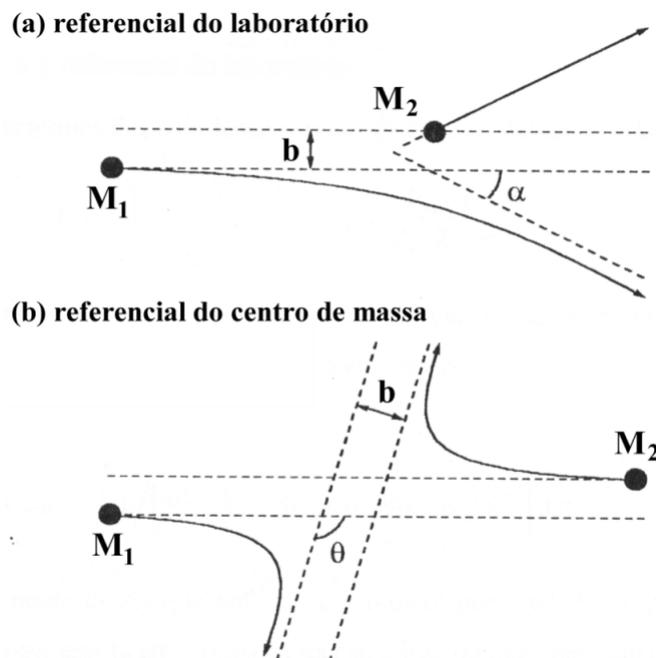


FIGURA 2.17. Colisão elástica entre o projétil de massa M_1 e o átomo alvo M_2 , nos referenciais do laboratório (a) e do centro de massa (b).

Usando o conceito de seção de choque diferencial de um dado evento de espalhamento,

podemos calcular o poder de freamento nuclear a partir de (2.8):

$$\left[\frac{dE}{dx}(E) \right]_n = N \int_0^\infty T d\sigma. \quad (2.11)$$

A partir da geometria dos eventos de espalhamento, podemos escrever a seção de choque diferencial em relação ao parâmetro de impacto b , tal que:

$$d\sigma = b d\varphi db \quad (2.12)$$

Introduzindo-se (2.12) em (2.11) e considerando-se a simetria azimutal do problema, chega-se à expressão:

$$\left[\frac{dE}{dx} \right]_n = 2\pi N \int b T db, \quad (2.13)$$

ou,

$$\varepsilon_n = 2\pi \int b T db. \quad (2.14)$$

Incorporando (2.10) em (2.14) temos,

$$\varepsilon_n = 2\pi \frac{4E_0 M_1 M_2}{(M_1 + M_2)} \int b s e n^2 \left(\frac{\theta_{CM}}{2} \right) db. \quad (2.15)$$

Dessa forma, o cálculo de ε_n depende do conhecimento de θ_{CM} , uma vez que nele está contida a dinâmica da colisão. Neste caso, o ângulo de espalhamento θ_{CM} pode ser descrito como função do potencial de espalhamento $V(r)$ e do parâmetro de impacto b , através da expressão:

$$\theta_{CM} = \pi - 2 \int_{r_{\min}}^{\infty} \frac{b dr}{r^2 \sqrt{\left[1 - \frac{V(r)}{E_{CM}} - \frac{b^2}{r^2} \right]}} \quad (2.16)$$

onde r é a distância entre o projétil e o centro espalhador (átomo alvo) e E_{CM} é a energia cinética inicial no movimento relativo, que coincide com a energia cinética inicial no referencial do centro de massa ($E_C = M_C V_0^2$; $M_C = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2}$). Dessa forma, o cálculo do poder de freamento nuclear depende do conhecimento do potencial de interação $V(r)$. O fato é que os núcleos, tanto o do projétil como o dos átomos do alvo, possuem uma densidade eletrônica externa que blindas as cargas nucleares positivas. O resultado final é um potencial repulsivo e numericamente menor do que o obtido para cargas não blindadas. Entretanto, é possível reescrever o potencial de interação

como o produto de um termo coulombiano por um fator de blindagem $\phi(r)$, que incorpora o efeito de blindagem devido à nuvem eletrônica, de forma que:

$$V(r) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r} \phi(r) \quad (2.17)$$

onde Z_1 e Z_2 são os números atômicos do par de átomos envolvido e r é a separação entre os núcleos.

Através desta definição, o cálculo do potencial de interação resume-se na obtenção de uma função de blindagem adequada. A abordagem do problema se deu no sentido de encontrar uma função blindagem *universal*, isto é, trabalhando em termos de um raio efetivo x onde tal função de blindagem $\phi(x)$ seria universalmente definida para todas as combinações projétil-alvo. As características de um particular sistema projétil-alvo encontrariam-se implícitas exclusivamente na definição do raio reduzido $x = r/a$, onde o comprimento de blindagem a é característico para cada combinação projétil-alvo, ou seja, $a = a(Z_1, Z_2)$.

Funções de blindagem tais como as de Bohr [26], Moliere, Lenz-Jensen e Thomas-Fermi foram propostas. Contudo, a função de blindagem universal ϕ_u mais utilizada atualmente é a função ZBL, proposta por Ziegler, Biersack e Littmark [25]. O procedimento adotado consistiu no cálculo do potencial, usando distribuições de cargas Hartree-Fock para um conjunto de 522 pares atômicos escolhidos aleatoriamente de um total de 8×10^{13} possíveis combinações [Ver Fig. 2.18(a)]. Após os cálculos, verificou-se que as funções de blindagem obtidas colapsavam em uma curva universal quando graficadas em relação ao raio reduzido x , de forma que pôde-se aproximá-las numericamente por uma única função, correspondendo a soma de 4 funções exponenciais, de tal forma que:

$$\phi_u(x) = 0,1818e^{(-3,2x)} + 0,5099e^{(-0,9423x)} + 0,2802e^{(-0,4028x)} + 0,2917e^{(-0,2016x)} \quad (2.18)$$

e o comprimento de blindagem universal é,

$$a_u = \frac{0,8853a_0}{(Z_1^{0,23} + Z_2^{0,23})}, \quad (2.19)$$

onde $a_0 = 0,529$ é o raio de Bohr. A Fig. 2.18(b) mostra o colapso das 522 curvas de blindagem bem como as funções de blindagem propostas por Bohr, Moliere, Lenz-Jensen e Thomas-Fermi.

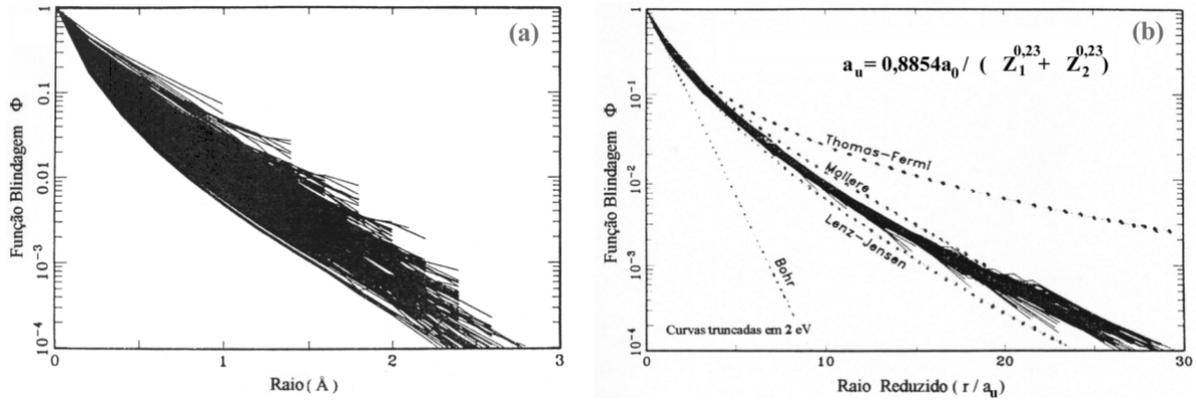


FIGURA 2.18. Curvas das funções de blindagem para 522 pares projétil-alvo (a) e o colapso das 522 curvas em uma curva universal quando graficadas em relação ao raio reduzido x . (Adaptado de [25]).

Utilizando a função de blindagem universal (2.18) é possível calcular a seção de choque de freamento nuclear (2.14). Fazendo este cálculo para alguns pontos e ajustando-os por uma expressão analítica, ZBL obtiveram uma seção de choque de freamento nuclear universal:

$$\varepsilon_n(E_0) = \frac{8,462 \times 10^{-15} Z_1 Z_2 S'_n}{(M_1 + M_2) (Z_1^{0,23} + Z_2^{0,23})} \left[\frac{eV}{\text{átomo/cm}^2} \right]. \quad (2.20)$$

Sendo S'_n uma seção de choque de freamento reduzida, expressa por:

$$S'_n = \frac{\ln(1 + 1,1383\epsilon)}{2(\epsilon + 0,1321\epsilon^{0,21226} + 0,19593\epsilon^{0,5})} \quad \text{se } \epsilon \leq 30 \quad (2.21)$$

$$S'_n = \frac{\ln(\epsilon)}{2\epsilon} \quad \text{se } \epsilon > 30 \quad (2.22)$$

onde ϵ é uma energia reduzida, definida por:

$$\epsilon = \frac{32,53 M_2 E_0}{Z_1 Z_2 (M_1 + M_2) (Z_1^{0,23} + Z_2^{0,23})}. \quad (2.23)$$

2.2.3 Poder de Freamento Eletrônico

O processo de freamento eletrônico consiste na perda de energia pelo projétil devido a interações inelásticas deste com a nuvem eletrônica do alvo ao longo de sua trajetória no material.

Os eventos primários associados ao processo de freamento eletrônico são:

- i) excitação e ionização envolvendo elétrons de camadas internas ou de bandas de valência e condução dos átomos do alvo;
- ii) excitação e ionização envolvendo elétrons do próprio projétil;
- iii) processos de troca de carga envolvendo captura de elétrons.

O estudo de freamento eletrônico é bastante complexo e a abordagem teórica para o cálculo do poder de freamento eletrônico se diferencia dependendo da região energética na qual o projétil se encontra. Costuma-se dividir o espectro energético em três regiões, altas, intermediárias e de baixas energias.

Em altas energias, maiores do que 200 keV/u.m.a, admite-se que o projétil está totalmente ionizado. Considera-se então, uma colisão entre uma partícula rápida de carga Z_1 e um átomo de número atômico Z_2 . Classicamente o problema foi abordado por Bohr considerando uma interação puramente coulombiana entre o projétil e um elétron livre. Neste modelo, os elétrons estão ligados harmonicamente ao núcleo, podendo ser representados por osciladores harmônicos com frequência característica w . Dessa forma, Bohr obteve a seguinte seção de choque de freamento:

$$\varepsilon_e^{\text{Bohr}} = \left(\frac{4\pi Z_1^2 e^4}{m_e v_1^2} \right) \ln \left(\frac{m_e v_1^3}{Z_1 e^2 w} \right), \quad (2.24)$$

onde v_1 é a velocidade do projétil de massa m_1 e m_e é a massa do elétron.

A primeira solução quântica completa foi apresentada por Bethe [27] em 1930, baseada na aproximação de Bohr. Este modelo é válido para colisões em alta energia não relativísticas e apresenta como resultado final a seguinte expressão:

$$\varepsilon_e^{\text{Bethe}} = \left(\frac{4\pi Z_1^2 Z_2 e^4}{m_e v_1^2} \right) \ln \left(\frac{2m_e v_1^2}{\langle I \rangle} \right) \quad (2.25)$$

onde $\langle I \rangle$ a energia média de ionização que caracteriza o alvo. Segundo Bloch, $\langle I \rangle$ pode se determinado a partir da expressão:

$$\langle I \rangle = \zeta_{\text{Ry}} \cdot Z_2, \quad (2.26)$$

sendo $\zeta_{\text{Ry}} = 13.5$ eV.

Outro modo de abordar o problema do cálculo do poder de freamento eletrônico de uma maneira mais prática é utilizar um procedimento de escalonamento. Utilizando (2.25) e (2.26), podemos escrever a razão entre as seções de choque de poder de freamento para dois projéteis

distintos $Z_1^{(a)}$ e $Z_1^{(b)}$, cada um com velocidades $v_1^{(a)}$ e $v_1^{(b)}$ e interagindo com átomos $Z_2^{(a)}$ e $Z_2^{(b)}$ respectivamente:

$$\frac{\varepsilon_e(Z_1^{(b)})}{\varepsilon_e(Z_1^{(a)})} = \frac{\left\{ 4\pi [Z_1^{(b)}] e^4 / m_e [v_1^{(b)}]^2 \right\} \ln \left(\frac{2m_e v_1^{(b)}}{\zeta_{Ry} \cdot Z_2^{(b)}} \right)}{\left\{ 4\pi [Z_1^{(a)}] e^4 / m_e [v_1^{(a)}]^2 \right\} \ln \left(\frac{2m_e v_1^{(a)}}{\zeta_{Ry} \cdot Z_2^{(a)}} \right)} \quad (2.27)$$

Considerando que os diferentes projéteis interajam num mesmo meio [$Z_2^{(a)} = Z_2^{(b)}$] e que suas velocidades sejam as mesmas, ou seja, $v_1^{(a)} = v_1^{(b)}$, então pode-se simplificar (2.27) e escrever a seguinte relação de escalonamento:

$$\varepsilon_e(Z_1^{(b)}) = \left(\frac{Z_1^{(b)}}{Z_1^{(a)}} \right)^2 \varepsilon_e(Z_1^{(a)}), \quad (2.28)$$

de tal forma que, conhecendo o valor experimental da seção de choque de freamento de um dado projétil num determinado alvo, é possível determinar a seção de choque de freamento de outros projéteis no mesmo alvo. Está expressão é válida para velocidades altas não relativísticas.

Na região de energias intermediárias, entre 30 keV/u.m.a e 200 keV/u.m.a, onde a velocidade do projétil é equivalente à velocidade orbital dos elétrons dos átomos do alvo, não é mais possível considerar uma ionização total do projétil. Isto ocorre porque a probabilidade de captura de elétrons se torna alta, tanto para o projétil como para os átomos alvo. Portanto, o estado de carga do íon incidente (projétil) flutuará durante as sucessivas interações com átomos do alvo. Como este processo é estatístico e o número de interações (colisões) é alto, pode-se admitir uma situação de equilíbrio, na qual o projétil apresenta uma carga efetiva Z_{ef} . Dessa forma, a relação (2.28) continua válida, entretanto deve-se considerá-la em termos da carga efetiva Z_{ef} do projétil. Sendo assim, o íon mais apropriado para o escalonamento é o próton, uma vez que adotada a hipótese de Ziegler, Biersack e Littmark (ZBL), sua carga efetiva é igual a um, $Z_{ef}^H = 1$. Portanto (2.28) pode ser escrita como,

$$\varepsilon_e(B) = \left[Z_{ef}^{(b)} \right]^2 \varepsilon_e(H), \quad (2.29)$$

onde $\varepsilon_e(B)$ e $\varepsilon_e(H)$ são as seções de choque de freamento eletrônico para o próton e para um íon “B” qualquer respectivamente, sendo Z_{ef} a carga efetiva do íon “B”. Definindo a fração de carga efetiva γ tal que,

$$Z_{ef}^{(b)} = \gamma Z^{(b)}, \quad (2.30)$$

então,

$$\varepsilon_e(B) = \gamma^2 [Z^{(b)}]^2 \varepsilon_e(H). \quad (2.31)$$

O modelo construído por “ZBL” para o cálculo de γ é baseado nas idéias de Kreussler, Varelas e Brandt [28] e Brandt e Kitagawa [29]. O cálculo leva em consideração o comprimento de blindagem ao núcleo do projétil e alterações do seu estado de carga.

Na região de baixas energias, menor do que 30 keV/u.m.a, a velocidade do projétil se torna inferior a dos elétrons dos átomos do alvo. Nesta situação, colisões entre o íon incidente e a coroa eletrônica dos átomos alvo não implicam em perda de energia. Dentro deste contexto, Firsov propôs um modelo no qual projétil e átomo alvo apresentam suas coroas eletrônicas superpostas, tal que um elétron pertencente a um átomo pode repentinamente passar a pertencer ao outro átomo. Os elétrons nessas mudanças introduzem diferença de momentum e como consequência, uma força resistiva é produzida. Esta força resistiva é calculada pelo fluxo eletrônico de um sistema para outro e é ela a responsável pelo freamento do projétil. O modelo de Firsov resulta numa dependência linear da seção de choque de freamento ε com a velocidade do íon incidente. O modelo de Lindhard e Scharff [30] para o freamento eletrônico nesta mesma faixa de energia resulta na mesma dependência com a velocidade encontrada no modelo de Firsov.

Na tabela 2.1 é mostrado um resumo dos métodos de cálculo da seção de choque de freamento eletrônico nas três faixas de energias consideradas.

Tabela 2.1: Métodos de cálculo da seção de choque de freamento eletrônico em três faixas de energias.

Região energética	Seção de choque de freamento	Método
> 200 keV/u.m.a	$\varepsilon_e^{\text{Bohr}} = \left(\frac{4\pi Z_1^2 e^4}{m_e v_1^2} \right) \ln \left(\frac{m_e v_1^3}{Z_1 e^2 w} \right)$	solução clássica de Bohr
	$\varepsilon_e^{\text{Bethe}} = \left(\frac{4\pi Z_1^2 Z_2 e^4}{m_e v_1^2} \right) \ln \left(\frac{2m_e v_1^2}{\langle I \rangle} \right)$	solução quântica de Bethe
entre 30 e 200 keV/u.m.a	$\varepsilon_e(Z_1^{(b)}) = \left(\frac{Z_1^{(b)}}{Z_1^{(a)}} \right)^2 \varepsilon_e(Z_1^{(a)})$	escalonamento
< 30 keV/u.m.a	$\varepsilon_e(B) = \gamma^2 [Z^{(b)}]^2 \varepsilon_e(H)$	escalonamento com Z_{ef}
	$\varepsilon_e \propto v$	modelo de Firsov

2.2.4 Seção de Choque de Freamento em Materiais Compostos

Em muitos casos trabalha-se com materiais compostos por mais de um elemento, de tal forma que o conhecimento do poder de freamento de diversos íons nestes materiais é necessário. Para isto utiliza-se o princípio da aditividade das seções de choque de freamento, proposto por Bragg e Kleeman². A “regra de Bragg”, tal como é conhecida atualmente, consiste em fazer a média ponderada dos valores das seções de choque de freamento total de cada espécie atômica em separado, tal que para um material composto por m átomos “A” e n átomos “B” pode-se escrever sua seção de choque de freamento total ε_t^{AmBn} como:

$$\varepsilon_t^{AmBn} = m\varepsilon_t^A + n\varepsilon_t^B \quad (2.32)$$

e o poder de freamento total S_t^{AmBn} tal que,

$$S_t^{AmBn} = N_{AmBn} \varepsilon_t^{AmBn}, \quad (2.33)$$

onde N_{AmBn} é a densidade do composto.

Mesmo levando em consideração somente a estequiometria do composto e desconsiderando efeitos originados pela presença de uma estrutura molecular, a regra de Bragg fornece uma boa aproximação para a seção de choque de freamento. Correções levando em conta a presença de uma estrutura molecular foram propostas por Ziegler e Manoyan [31] através do método CAB, “*Cores and Bonds*”.

2.2.5 Alcance dos Íons na Matéria

Quando um átomo com determinada energia cinética E_0 incide sobre um material alvo, sabe-se que, devido aos poderes de freamento nuclear e eletrônico, este irá perder energia cinética até interromper sua trajetória dentro do material alvo, ou seja, permanecerá implantado no alvo. Os eventos colisionais durante a trajetória do íon são sucessivos e ocorrem de forma probabilística, com diferentes parâmetros de impacto. Dessa forma, ao incidir um feixe de íons

² BRAGG, W. H.; KLEEMAN, R. *Phil. Mag.*, London, v. 10, p. S318-, 1905.

com a mesma energia cinética, diferentes trajetórias serão percorridas pelos projéteis e devido à natureza estatística do processo de transferência de energia, haverá portanto uma distribuição final de átomos implantados em função da profundidade no alvo [Fig. 2.19(a)]. Sendo X_i a profundidade alcançada dentro do material alvo pelo i -ésimo íon, define-se então o alcance médio projetado R_P como a média das profundidades de N íons implantados,

$$\begin{aligned} R_P &= \langle X_i \rangle \\ &= \sum_{i=1}^n \frac{X_i}{N} \end{aligned} \quad (2.34)$$

e o desvio padrão da distribuição de átomos implantados como:

$$\Delta R_P = \sqrt{\sum_{i=1}^n \frac{(X_i - R_P)^2}{N}}. \quad (2.35)$$

Outros parâmetros relacionados à assimetria (“*skewness*”) e ao achatamento (“*kurtosis*”) da distribuição são definidos respectivamente como:

$$\gamma = \frac{\sum_{i=1}^n (X_i - R_P)^3}{N \Delta R_P^3} \quad (2.36)$$

e

$$\beta = \frac{\sum_{i=1}^n (X_i - R_P)^4}{N \Delta R_P^4}. \quad (2.37)$$

Em geral, tal como mostrado na Fig. 2.19(b), a profundidade X_i alcançada pelo i -ésimo íon implantado não corresponde ao comprimento total percorrido pelo íon. Trajetórias com ângulos de espalhamento relativamente grandes são conseqüentes de colisões elásticas com átomos alvo (freamento nuclear). O poder de freamento eletrônico atua pouco no desvio angular da trajetória do íon.

2.2.6 Simulação

A interação de íons energéticos com a matéria pode ser investigada teoricamente, a partir de métodos de simulação Monte-Carlo [25, 32-34] ou resolvendo equações de transporte [25, 35, 36]. Entretanto, dificuldades em cálculos analíticos envolvendo condições de contorno para análise

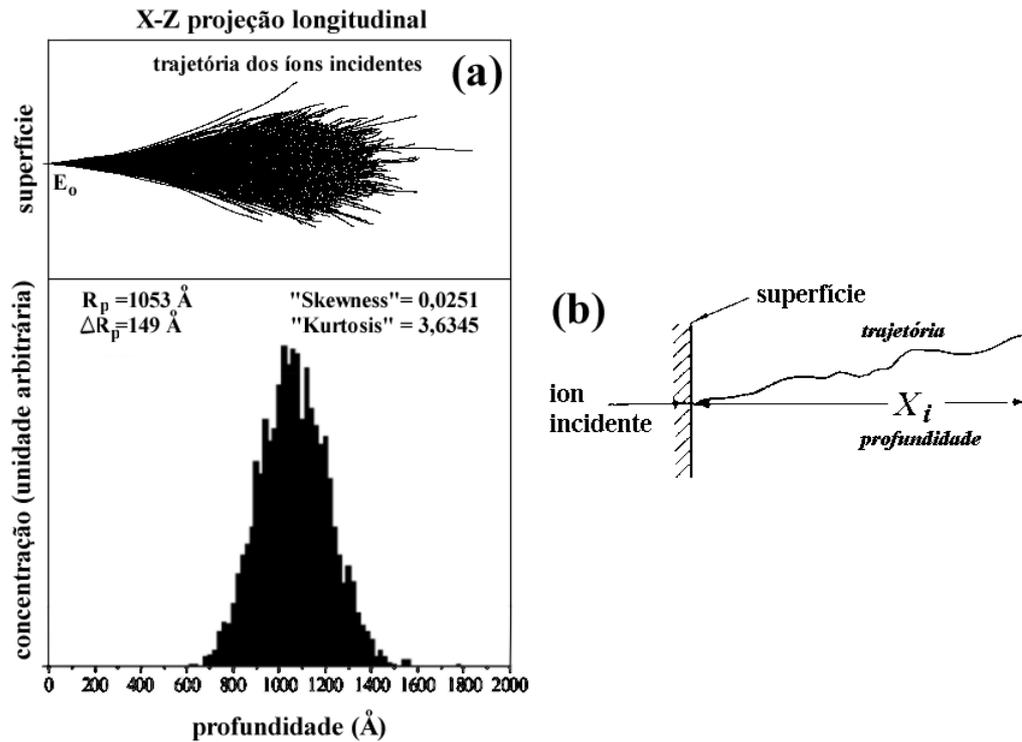


FIGURA 2.19. (a) Simulação do perfil de implantação iônica utilizando o programa TRIM. (b) Desenho comparativo entre a trajetória e a profundidade alcançada por um íon na matéria.

de amostra com multicamadas e diferentes constituintes fazem dos métodos de simulação uma opção mais fácil de trabalho. Um dos programas mais conhecidos e utilizados para a simulação de processos de interação projétil-alvo é o programa TRIM (“*Transport of Ions in Matter*”) [25, 33]. Este programa faz uso de métodos de Monte Carlo para simular o processo de interação de íons com a matéria passo a passo, ou seja, considera-se a trajetória de um íon como uma seqüência de colisões binárias. Cada evento é calculado individualmente, levando em conta a energia, posição e direção do íon em cada momento. O método de cálculo é feito a partir da fórmula “Mágica” proposta por Biersack e Ziegler e o poder de freamento eletrônico utilizado é aquele descrito por ZBL [25].

A versão padrão do programa TRIM assume alvos amorfos, onde os átomos estão randomicamente distribuídos com uma densidade atômica média N . Os parâmetros iniciais escolhidos pelo usuário são: íon incidente, energia inicial, ângulo de incidência, composição e densidade da amostra, energia de ligação média, energia de superfície e energia de deslocamento

(E_d). Desta maneira, além dos quatro momentos da distribuição de íons, ou seja, alcance médio projetado R_P , desvio padrão ΔR_P , "skewness" γ e "kurtosis" β , o programa TRIM fornece a distribuição de perda de energia por processos de freamento nuclear e eletrônico, bem como perfis de danos ocasionados no material, tais como vacâncias e ionizações. A Fig. 219 mostra as trajetórias e a distribuição de íons de Bi a 200 keV dentro de uma amostra de carbono amorfo, simuladas pelo programa TRIM.

As simulações das irradiações feitas nesta tese, bem como os dados fornecidos por elas, foram executadas pela utilização do programa TRIM versão 95.

2.3 Danos e Modificações Induzidas por Irradiação Iônica

A irradiação iônica é uma importante técnica na modificação e criação de novos materiais. Durante a irradiação de íons, diversos danos reversíveis ou irreversíveis são gerados. Como resultado, modificações físico-químicas bem como a criação de novas fases ou novos materiais são originadas. O tipo de dano e suas conseqüências dependem do regime de transferência energética presente na irradiação.

Nas irradiações com íons pesados e ou com baixa energia, predominam os processos de transferência de energia através de colisões elásticas, freamento nuclear. O evento primário neste regime é a própria colisão elástica dos íons incidentes com os núcleos blindados do material alvo. Neste evento, uma parte da energia cinética do projétil (íon incidente) é transferida diretamente ao átomo alvo. Se a energia transferida for maior que a energia E_d (energia de deslocamento), necessária para deslocar o átomo alvo de sua posição de equilíbrio, então a colisão resultará no deslocamento espacial deste átomo. O excesso de energia transferido ao átomo alvo resultará em energia cinética, de tal forma que este atuará como projétil, colidindo também com outros átomos do material. Este processo sucessivo de colisões é chamado de cascata de colisões e é responsável por diversos deslocamentos espaciais dos átomos do alvo. A Fig. 2.20 mostra uma simulação realizada com o programa TRIM da interação de um íon de Xe a 800 keV com um alvo de carbono amorfo. A figura mostra em vermelho a trajetória do íon incidente e em verde as cascatas de colisões originadas pelo deslocamento de átomos de carbono durante o processo de freamento nuclear.

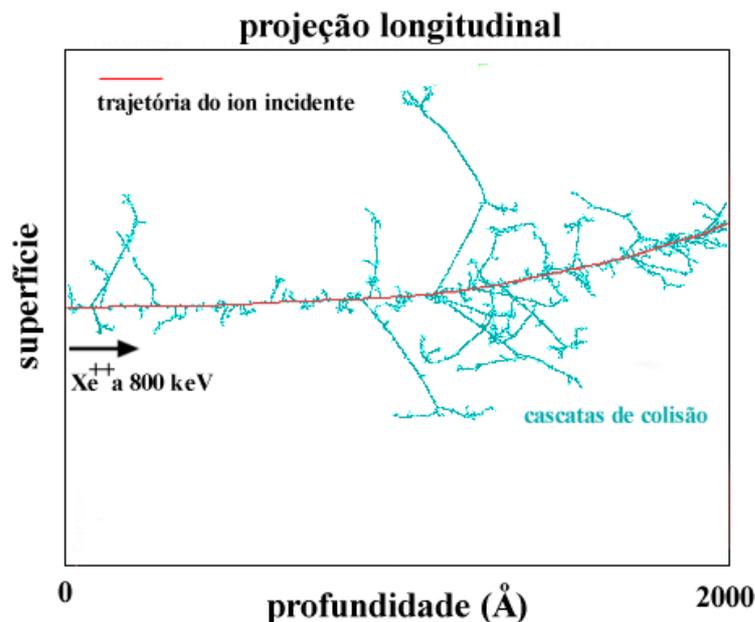


FIGURA 2.20. Interação de um íon de Xe a 800 keV com um alvo de carbono amorfo. A trajetória do íon incidente está representada em vermelho e as cascatas de colisões originadas pelos deslocamentos de átomos de carbono durante o processo de freamento nuclear em verde. Simulação realizada com o programa TRIM.

Os primeiros átomos a recuarem de suas posições de equilíbrio durante colisões primárias ao longo da trajetória do íon incidente são chamados de PKA (“*primary knock-on atom*”). Os PKAs são quem dão origem ao início da cascata de colisões. A região de danos neste regime se estende radialmente à trajetória do íon incidente através das cascatas de colisões. O principal dano é a formação de regiões com alto número de deslocamentos atômicos, consequência das sucessivas colisões elásticas. Em redes atômicas ordenadas, estes deslocamentos podem resultar na formação de pares de “Frenkel”, ou seja, uma vacância e um intersticial. Uma análise mais geral da produção de defeitos por colisões nucleares foi feita por Kinchin e Pease [37]. Segundo os autores, o número de deslocamentos atômicos por profundidade $n_d(x)$ pode ser calculado por:

$$n_d(x) = \frac{0,8\nu(E, x)}{2E_d}, \quad (2.38)$$

sendo o número total de deslocamento atômicos igual a

$$N_d = \frac{\int 0,8\nu(E, x)dx}{2E_d}, \quad (2.39)$$

onde x é a trajetória do íon incidente e ν é a perda de energia real através de colisões elásticas cujo valor é aproximadamente 20-30% menor do que o poder de freamento nuclear do íon incidente. Isto é assim porque parte da energia dos átomos deslocados é gasta por freamento eletrônico.

Para comparar a quantidade de danos produzidos por diferentes íons e energias, é utilizado o conceito de número de deslocamentos por átomo (DPA ou “*displacement per atom*”). O DPA pode ser calculado usando a seguinte expressão:

$$\text{DPA} = \frac{n_d(x)\phi}{N}, \quad (2.40)$$

sendo N a densidade atômica do meio e ϕ a fluência de irradiação (íons.cm⁻²).

Em metais, os danos causados pelo deslocamento espacial de átomos da rede podem ser eliminados através de tratamento térmico, no qual se obtém o relaxamento e a acomodação da estrutura atômica. Diferentemente, em isolantes e alguns materiais semicondutores, tais danos podem ser irreversíveis. Muitas vezes o deslocamento espacial de átomos pode criar radicais livres e a possibilidade de decomposição e recombinação química, criando novas fases metaestáveis.

Embora o principal dano originado no regime de poder de freamento nuclear seja o deslocamento espacial dos átomos do alvo, a interação dos átomos deslocados com os outros átomos pode se dar também por freamento eletrônico, gerando assim eventos de ionização e excitação atômica.

No regime de freamento eletrônico, predominante em irradiações com íons leves e ou com altas energias, os eventos primários são as colisões inelásticas entre os íons incidentes e a coroa eletrônica dos átomos do material alvo. Os danos gerados pelos eventos primários são basicamente excitação e ionização atômica. Durante a rápida passagem do projétil, muitos elétrons são ejetados e uma trilha de átomos ionizados é formada. Esta trilha de ionização, chamada de infra-trilha, segue a trajetória do íon e se estende radialmente até alguns angstroms, formando assim um volume cilíndrico de danos primários. Os elétrons ejetados são chamados de elétrons delta ($e\text{-}\delta$) e interagem com o meio causando danos secundários que se estendem radialmente à trajetória do projétil. Forma-se então um volume cilíndrico externo ao volume da infra-trilha, chamado de ultra-trilha. Os limites de raio máximo das regiões de dano devido a eventos primários e secundários

são calculados semi-empiricamente [38-40]. Os raios da infra-trilha r_i e da ultra-trilha r_u são determinados através das seguintes expressões:

$$r_i[\text{Å}] \simeq 6.7 \sqrt{\frac{E}{m}} \quad (2.41)$$

e

$$r_u[\text{Å}] \simeq \frac{E}{\rho m}, \quad (2.42)$$

onde E e m são respectivamente a energia inicial (em keV) e a massa (em u.m.a.) do íon incidente e ρ é a densidade do material alvo (em g/cm³). Pode-se observar que ambos os raios são funções da velocidade do projétil. Em geral r_u é bastante maior do que r_i , uma vez que a ação dos elétrons pode se estender a uma distância grande.

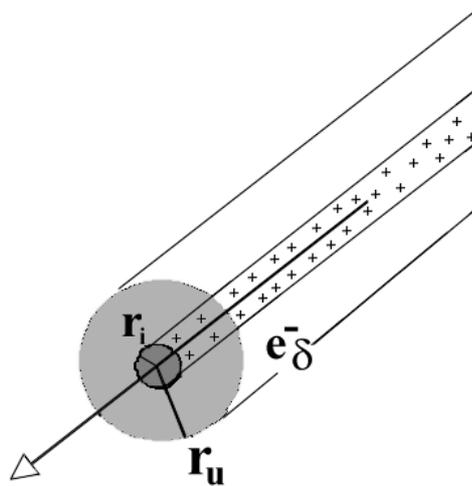


FIGURA 2.21. Desenho esquemático das trilhas formadas pela passagem de um íon veloz.

Os principais danos causados pela ionização e excitação atômica são as quebras de ligações químicas e a possível formação de radicais. Entretanto, dependendo das características do material alvo, outros processos secundários de danos podem acontecer, tais como a “explosão coulombiana” e o “*spike* térmico eletrônico”. O primeiro consiste no deslocamento brusco de átomos logo após a passagem de um projétil rápido. Este fenômeno ocorre em materiais cuja mobilidade eletrônica é baixa. Após a emissão de elétrons δ , inúmeras vacâncias eletrônicas são geradas e mantidas por

algum tempo. Este tempo de permanência em estado ionizado dos átomos que compõe a infratrilha é suficiente para que a forte repulsão eletrostática culmine em um deslocamento violento de átomos e por conseguinte numa nova acomodação química.

Outro processo secundário importante é o conhecido “*spike* térmico eletrônico”. Este fenômeno consiste na geração de uma cascata de elétrons, iniciada a partir da emissão dos elétrons δ , cuja interação via fônons de rede gera um aquecimento local muito alto. Este aquecimento induz deslocamentos espaciais de átomos, tal como num líquido e possibilita o relaxamento e a acomodação local.

Sendo assim, a irradiação iônica de diferentes materiais pode gerar diferentes processos de danos e modificações estruturais. Dependendo do material, processos de modificação química podem ocorrer em tempos muito grandes, se comparados com o intervalo de tempo dos eventos primários. Em geral tais processos ocorrem em isolantes e em alguns semicondutores. A formação de radicais livres em polímeros, por exemplo, pode gerar cadeias de eventos de vida longa. Em geral, os processos de danos em filmes à base de carbono envolvem amorfização, quebra de ligações químicas, conversão sp^3 - sp^2 ou sp^2 - sp^3 , grafitação, formação de radicais e “dangling bonds”.

A Fig. 2.22 apresenta um fluxograma evidenciando os principais eventos que acontecem durante os processos de transferência de energia nuclear e eletrônico.

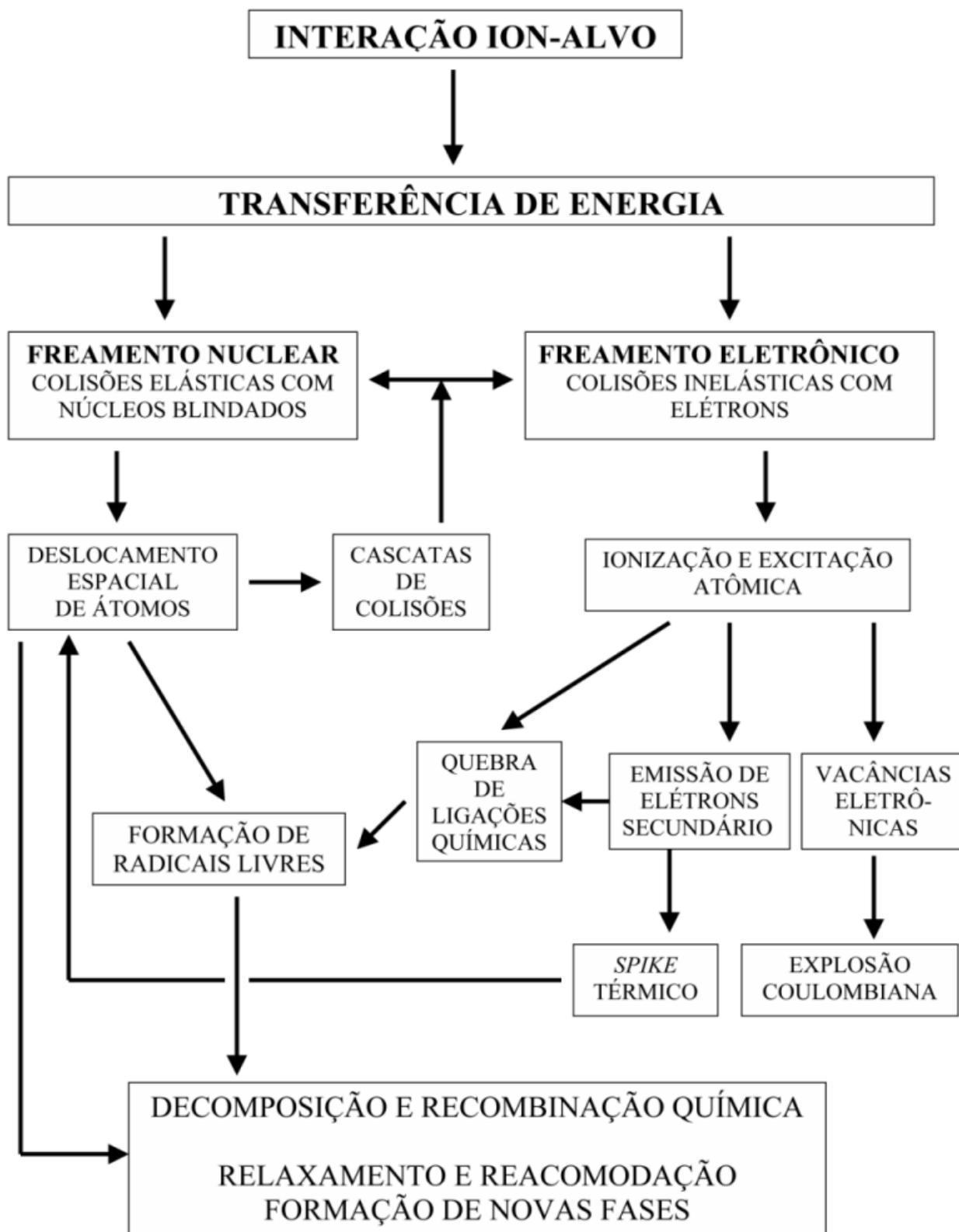


FIGURA 2.22. Fluxograma dos principais eventos durante os processos de transferência de energia nuclear e eletrônico ao sistema irradiado.

Capítulo 3

Procedimentos Experimentais

3.1 Metodologia

O trabalho desenvolvido nesta tese tem como objetivo o estudo dos efeitos da irradiação iônica em materiais à base de carbono na formação de novas fases de carbono. Filmes finos de fulereno, carbono amorfo (*a*-C) e carbono amorfo hidrogenado polimérico (*a*-C:H) são submetidos a irradiações e suas propriedades ópticas e mecânicas são investigadas como função da fluência e da densidade de energia depositada. Diferenças entre irradiações com predominância de processos de freamento eletrônico ou nuclear são levadas em conta. A partir dos resultados, e com ajuda de modelos teóricos, é feita uma descrição da estrutura atômica dos três filmes de carbono antes e após as irradiações, demonstrando como a deposição de energia modifica estes materiais. Basicamente, o trabalho desenvolvido pode ser dividido em duas partes, tal como mostrado na tabela 3.1.

A primeira parte da pesquisa é restrita à irradiação iônica de filmes de fulereno. O objetivo desta primeira etapa é a investigação dos danos causados na estrutura molecular do C₆₀, pela irradiação iônica a baixas densidades de energia depositada. Os filmes de C₆₀ foram submetidos a irradiações com íons leves (He e N), quando predomina o regime de transferência de energia por freamento eletrônico, e íons pesados (Xe e Bi), onde o poder de freamento nuclear é predominante. As densidades totais de energia depositada (σ_T) encontram-se no intervalo entre $2,7 \times 10^{-3}$ e $27 \text{ eV} \cdot \text{Å}^{-3}$. Nesta etapa, os filmes de fulereno foram caracterizados através de análises por retroespalhamento Rutherford (RBS), reação nuclear (NRA) e espectroscopia Raman. Observando as linhas vibracionais do C₆₀ nos espectros Raman, foi possível fazer um monitoramento dos danos causados às moléculas durante as irradiações. O processo de danos no C₆₀ é avaliado em função do regime de transferência de energia predominante (eletrônico ou nuclear).

3.2 Deposição dos Filmes de Carbono

3.2.1 Substratos

Os filmes de carbono utilizados neste trabalho foram depositados sobre substratos de Si monocristalino com face polida e quartzo com duas faces polidas. As amostras depositadas sobre quartzo foram utilizadas nos experimentos de espectrofotometria UV-V-NIR, devido à transparência do quartzo na região do ultra-violeta até o infravermelho próximo. Nos demais experimentos utilizaram-se as amostras depositadas em Si.

Durante a deposição de todos os filmes, uma parte do substrato foi coberta com um pedaço de Si clivado afim de obtermos um degrau entre o filme e o substrato. Através de medidas de perfil deste degrau, com o uso do microscópio de força atômica (AFM) ou do perfilômetro, foi possível determinar a espessura dos filmes antes e depois das irradiações.

O procedimento de limpeza dos substratos antes da deposição dos filmes é descrito abaixo:

i) Substrato de Si

- banho com tetracloroetileno em cuba de ultra-som durante 5 min.
- banho em solução de $4(\text{H}_2\text{SO}_4) + 1(\text{H}_2\text{O}_2)$ a 200°C durante 10 min.
- banho em solução de $1(\text{HF}) + 5(\text{H}_2\text{O}_2)$ durante 2 min.
- banho em água deionizada e secagem com jato de N_2
- repouso em chapa quente a 200°C durante 30 min.

ii) Substrato de quartzo

- banho em solução de $8(\text{H}_2\text{O deionizada}) + 4(\text{Extran})$ a 100°C durante 30 min.
- banho em água deionizada
- banho em Methanol durante 2 min.
- secagem com jato de N_2

3.2.2 Filmes de Fulereño

Os filmes de fulereño (fulerita) foram crescidos por evaporação em alto vácuo ($\approx 1 \times 10^{-6}$ Torr) em temperatura da ordem de 450°C . Dois tipos de pó de fulereño foram utilizados no processo

de deposição; um contendo 99,9 % de moléculas de C_{60} e outro contendo uma mistura de 85% de C_{60} e 15% de C_{70} . Ambos materiais foram produzidos pela Materials and Electrochemical Research Corporation (MER), através do processo de arco Kratschmer-Huffman. Utilizando um cadinho de tungstênio (sobre o qual é colocado o pó de fulereno) e aplicando uma tensão tal que gere 42 A de corrente, obteve-se uma taxa de deposição equivalente a $\approx 6,6 \text{ \AA}\cdot\text{s}^{-1}$. Foram realizadas várias deposições, obtendo filmes de 600 a 2100 \AA de espessura. Em pressão e temperatura ambientes, os filmes de fullerita são compostos por policristais FCC de moléculas de fulereno. Devido à fraca interconexão entre as moléculas, resultado de forças de van der Waals, o filme apresenta características mecânicas frágeis.

3.2.3 Filmes de a-C e a-C:H Polimérico

Os filmes de carbono amorfo (*a-C*) e carbono amorfo hidrogenado polimérico (*a-C:H*) foram depositados pela técnica de "dc-magnetron sputtering". Utilizou-se um disco de grafite puro (99,99%) de 3 polegadas como alvo, sendo esse o catodo. Um anodo aterrado de cobre de 3 polegadas de diâmetro foi utilizado como suporte para o substrato da amostra a ser crescida. O anodo de Cu, situado a 10 cm de distância abaixo do catodo de grafite, foi resfriado por água durante o processo de deposição, evitando assim o aquecimento da amostra. Um fluxo constante de 20 sccm de gás de Ar puro (99,999%) é utilizado para formar o plasma. A tensão aplicada ao catodo foi de -510 V e a pressão de deposição na câmara foi de 0,17 e 1,4 Pa para os filmes de *a-C* e *a-C:H* polimérico, respectivamente.

O processo de crescimento dos filmes é simples: os íons de Ar acelerados colidem com a superfície do disco de grafite, arrancando átomos de carbono que, após percorrerem os 10 cm entre o catodo e o anodo, incidem consecutivamente no substrato, tornando a crescer o filme. A estrutura dos filmes de carbono depositados por "sputtering" está fortemente relacionada com a energia das espécies que bombardeiam o filme em crescimento, no caso, átomos de carbono e possíveis hidrocarbonetos. Dependendo da pressão da câmara, diferentes regimes energéticos de deposição irão vigorar. Quanto maior for a pressão, menor vai ser o livre caminho médio λ_C dos átomos de carbono que incidem sobre o filme em crescimento. Em pressão baixa, condição de crescimento dos filmes de *a-C*, os átomos de C arrancados do alvo de grafite alcançam o filme em crescimento energeticamente, ou seja, provocando colisões balísticas contra o próprio filme em

crescimento. Neste regime energético, forma-se uma amostra de carbono mecanicamente rígida e dura, envolvendo estados sp^2 e sp^3 . Para pressões altas, condição de crescimento dos filmes de a -C:H poliméricos, os átomos de carbono arrancados do alvo sofrem várias colisões durante suas trajetórias até o substrato. Desta forma, alcançam o filme em crescimento já termalizados, ou seja, o crescimento do filme se dá por mecanismos de difusão. Devido ao processo difusivo de deposição e à presença de hidrogênio na câmara, os filmes crescidos neste regime energético apresentam uma estrutura composta por cadeias alifáticas e anéis aromáticos ou não, conectados por terminações sp^3 CH_n ($n=1-3$). Esse tipo de estrutura é polimérica e é mecanicamente frágil.

Tabela 3.2: Características do ambiente de deposição dos filmes de a -C e a -C:H polimérico por "dc-magnetron sputtering"; os valores de λ_C foram obtidos por Jacobsohn [41].

pressão da câmara (Pa)	densidade de corrente do plasma ($mA \cdot cm^{-2}$)	livre caminho médio do C, λ_C (cm)	taxa de deposição ($\text{Å} \cdot \text{min}^{-1}$)
0,17	2,37	8,5	5,5
1,4	4,05	1,0	0,91

3.3 Irradiação dos Filmes

As irradiações dos filmes de carbono foram feitas utilizando o acelerador de íons HVEE 500 kV do Instituto de Física da UFRGS. As irradiações foram realizadas em temperatura ambiente e com densidades de correntes menores do que $120 \text{ nA} \cdot \text{cm}^{-2}$, evitando assim aquecimento nas amostras. O alcance dos íons em todas as irradiações realizadas ultrapassou a espessura do filme, de forma que o processo de transferência de energia se estendeu por toda profundidade do filme, sem haver interferência química de possíveis íons implantados.

Na primeira parte do trabalho, os filmes de fulereno foram submetidos a diferentes irradiações com diferentes íons e energias. A tabela 3.3 apresenta as características de cada irradiação, mostrando o íon, sua energia inicial E_0 , seu alcance projetado R_P , a espessura do filme virgem (não irradiado), a fluência ϕ , o poder de freamento eletrônico S_e e nuclear S_n , bem como a densidade total de energia depositada $\sigma_T = \phi(S_e + S_n)$. Os valores obtidos pelo programa

TRIM foram calculados considerando um alvo de C_{60} com densidade de $1,7\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

As amostras de fulereno foram submetidas a irradiações com baixa transferência total de energia. A razão para isto é que altas densidades totais de energia depositada implicam na destruição completa das moléculas de C_{60} . Sendo o objetivo desta etapa obter informações sobre o processo de danos no C_{60} devido à irradiação, altas fluências de irradiação ou altas densidades totais de energia depositada foram descartadas. Além disso, a escolha dos íons e energias foi realizada de forma a separar dois grupos distintos em relação ao regime predominante de transferência energética, nuclear ou eletrônica.

Tabela 3.3: Características e parâmetros das irradiações realizadas durante a primeira etapa do trabalho. São apresentados o íon e sua energia inicial E_0 , a espessura do filme irradiado, o alcance projetado dos íons (R_P), a fluência ϕ de irradiação, os respectivos poderes de freamento eletrônico (S_e) e nuclear (S_n), assim como as densidades totais de energia depositada σ_T em cada irradiação.

Ion	E_0 (keV)	Espessura (Å)	TRIM R_P (Å)	Fluência ϕ (cm^{-2})	TRIM S_e (eV/Å)	TRIM S_n (eV/Å)	$\sigma_T = \phi(S_e + S_n)$ ($\text{eV}/\text{Å}^3$)
He	30	1700	2900	10^{13} a 10^{16}	12	0,5	$1,2 \times 10^{-2}$ a 12,5
N	170	1700	3800	5×10^{11} a 5×10^{15}	50	4	$2,7 \times 10^{-3}$ a 27
Xe	800	2150	2900	5×10^{11} a 5×10^{14}	91	147	$1,2 \times 10^{-2}$ a 12
Bi	170	600	700	10^{11} a 10^{14}	80	260	$3,4 \times 10^{-3}$ a 3,4
Bi	800	600	2000	10^{11} a 10^{14}	140	270	$4,1 \times 10^{-3}$ a 4,1

Na segunda etapa do trabalho, os filmes de fulereno, *a*-C e *a*-C:H polimérico, foram submetidos igualmente a irradiações com N e Xe. A tabela 3.4 apresenta as características de cada irradiação, mostrando a espessura do filme virgem (não irradiado), o íon, sua energia inicial E_0 , o seu alcance projetado R_P , a fluência ϕ , o poder de freamento eletrônico S_e e nuclear S_n , bem como a densidade total de energia depositada $\sigma_T = \phi(S_e + S_n)$. Os valores obtidos pelo programa TRIM foram calculados considerando um alvo de carbono amorfo com densidade média de 2 g.cm^{-3} .

Nesta segunda parte do trabalho, foram conduzidas irradiações com altas fluências ou densidades totais de energia depositada, afim de obter possíveis novas fases amorfas do carbono.

Tabela 3.4: Características e parâmetros das irradiações realizadas durante a segunda etapa do trabalho. São apresentados o íon e sua energia inicial E_0 , a espessura do filme irradiado, o alcance projetado dos íons (R_P), a fluência ϕ de irradiação, os respectivos poderes de freamento eletrônico (S_e) e nuclear (S_n), assim como as densidades totais de energia depositada σ_T em cada irradiação.

Ion	E_0 (keV)	Espessura (Å)	TRIM R_P (Å)	Fluência ϕ (cm^{-2})	TRIM S_e (eV/Å)	TRIM S_n (eV/Å)	$\sigma_T = \phi(S_e + S_n)$ eV/Å ³
N	400	2000	7500	10^{13} a 3×10^{16}	75	2,6	$7,7 \times 10^{-2}$ a 231
Xe	800	2000	4000	10^{13} a 10^{16}	107	173	$2,8 \times 10^{-1}$ a 280

3.4 Técnicas de Caracterização Utilizadas

3.4.1 Técnicas de Análise por Feixe de Íons

As técnicas de análise por feixe de íons empregadas neste trabalho foram efetuadas no acelerador de íons Tandetron de 3MV do Instituto de Física da UFRGS. Utilizaram-se técnicas

de análise por retroespalhamento Rutherford (RBS, “*Rutherford Backscattering Spectrometry*”), e por reação nuclear (NRA, “*nuclear reaction analysis*”). Estas técnicas foram utilizadas para análise das três amostras (fulereno, *a*-C e *a*-C:H polimérico), antes e após as irradiações.

As medidas de espectrometria de retroespalhamento Rutherford foram realizadas com o objetivo de controlar as concentrações de impurezas e obter a densidade areal (átomos por cm^2) dos filmes. Combinando as medidas de espessura das amostras (realizadas por AFM e perfilometria) com os valores de densidade areal medidos por RBS, obteve-se a densidade atômica dos filmes, antes e após as irradiações. Os espectros de RBS foram adquiridos utilizando um feixe de He^+ de 1 MeV de energia em geometria de retroespalhamento (Fig. 3.23). Foram utilizados dois detectores de barreira de superfície de Si com 13 keV de resolução, posicionados a $\pm 165^\circ$ com o feixe de íons. A pressão na câmara de RBS foi mantida abaixo de 1×10^{-6} torr. Os espectros obtidos foram normalizados a partir do sinal de íons retroespalhados por uma hélice fina de ferro puro. A hélice gira em velocidade angular constante e atravessa o caminho do feixe periodicamente. Os íons retroespalhados por ela são detectados por um sistema independente e contados integralmente dentro de uma janela de energia adequada. Esta contagem é proporcional à corrente do feixe de íons e portanto pode ser utilizada para normalização de todas as medidas.

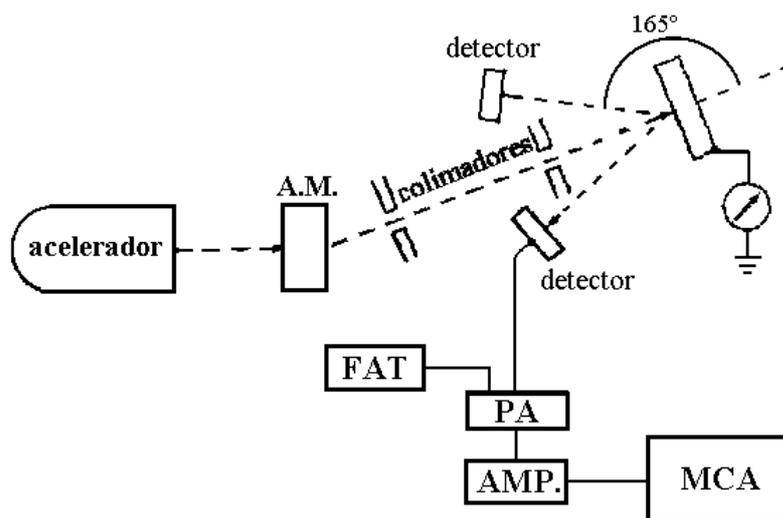


FIGURA 3.23. Desenho esquemático de um experimento de RBS, onde A.M. é o analisador magnético, PA é o pré-amplificador, FAT é a fonte de alta tensão, AMP. é o amplificador e MCA é o analisador multicanal. (adaptado de [42])

O princípio da técnica de RBS está fundamentado no retroespalhamento elástico, ou seja, colisão frontal que um íon incidente com energia E_0 pode sofrer ao se aproximar de um núcleo atômico na superfície ou dentro de uma determinada profundidade da amostra analisada. Durante a colisão elástica, parte da energia do projétil (íon incidente) é transferida ao átomo alvo, de forma que o projétil, após o evento, recua com energia E_1 , menor que E_0 . A partir da análise da energia dos íons retroespalhados, é possível inferir a massa do núcleo atômico atuante como centro espalhador e portanto conhecer a composição atômica da amostra. Define-se, então, o fator cinemático da colisão como:

$$K \equiv \frac{E_1}{E_0} \quad (3.43)$$

e portanto $E_1 = KE_0$. Este fator K é dependente das massas do projétil (M_1) e do átomo alvo (M_2), bem como do ângulo θ de espalhamento (ver Fig. 3.24). Utilizando leis de conservação de energia e momentum, é possível obter a seguinte expressão para o fator cinemático:

$$K = \left(\frac{\sqrt{M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta} + M_1 \cos \theta}{M_1 + M_2} \right)^2 \quad (3.44)$$

Entretanto, a energia E_1 , calculada a partir da expressão (3.43), corresponde a energia de íons retroespalhados na superfície da amostra, tal como ilustrado na figura (3.24). Ao incidir um feixe colimado de íons sobre uma amostra, somente alguns poucos íons são retroespalhados por átomos da superfície do alvo. A maior parte desses íons penetra no interior da amostra e ao longo de suas trajetórias perde energia cinética devido a processos de freamento nuclear e eletrônico. Eventualmente, alguns dos íons que penetram no interior da amostra podem sofrer uma colisão frontal com algum núcleo atômico situado em uma determinada profundidade. Neste caso, o projétil retroespalhado começa a percorrer uma trajetória em direção à superfície da amostra, podendo atingir o exterior, se sua energia cinética for maior do que a perda de energia sofrida durante sua trajetória. Dessa forma, a energia final do projétil será:

$$E'_1 = (E_0 - \Delta E_{entrada}) K - \Delta E_{saída} \quad (3.45)$$

onde $\Delta E_{entrada}$ e $\Delta E_{saída}$ são as perdas de energia sofridas pelo íon durante suas trajetórias de entrada e saída da amostra, respectivamente (ver Fig. 3.24). A diferença entre as energias dos

projéteis retroespalhados na superfície e no interior de uma amostra pode ser computada como $E'_1 - E_1$, ou seja,

$$E_1 - E'_1 \equiv \Delta E = K \Delta E_{entrada} + \Delta E_{saída}. \quad (3.46)$$

A partir desta diferença, é possível determinar a profundidade dentro da amostra na qual o projétil é retroespalhado e, portanto, obter também informação composicional do interior da amostra.

Considerando conhecido o poder de freamento total $\frac{dE}{dx}$, pode-se converter valores de perda de energia em valores de profundidade x , tal que:

$$\Delta E_{entrada} = \frac{1}{\cos \theta_1} \int_{0 \rightarrow E_0}^{x' \rightarrow E'} \frac{dE}{dx}(E) dx \quad (3.47)$$

e

$$\Delta E_{saída} = \frac{1}{\cos \theta_2} \int_{x' \rightarrow KE'}^{0 \rightarrow E'_1} \frac{dE}{dx}(E) dx. \quad (3.48)$$

onde $E' = E_0 - \Delta E_{entrada}$.

Quando a amostra a ser analisada é fina ou a análise é feita em regiões próximas à superfície, é razoável supor que a variação da energia do projétil, ao longo da trajetória no material, é pequena e, portanto, o valor de $\frac{dE}{dx}$ é aproximadamente constante. Dessa forma, as expressões (3.47) e (3.48) podem ser aproximadas por:

$$\Delta E_{entrada} = \frac{x'}{\cos \theta_1} \left. \frac{dE}{dx} \right|_{E_0} \quad (3.49)$$

e

$$\Delta E_{saída} = \frac{x'}{\cos \theta_2} \left. \frac{dE}{dx} \right|_{KE_0}. \quad (3.50)$$

Então, a partir de (3.46), que é medido experimentalmente, é possível obter o valor de profundidade x' correspondente ao respectivo evento de retroespalhamento:

$$x' = \frac{\Delta E}{[S]} \quad (3.51)$$

e

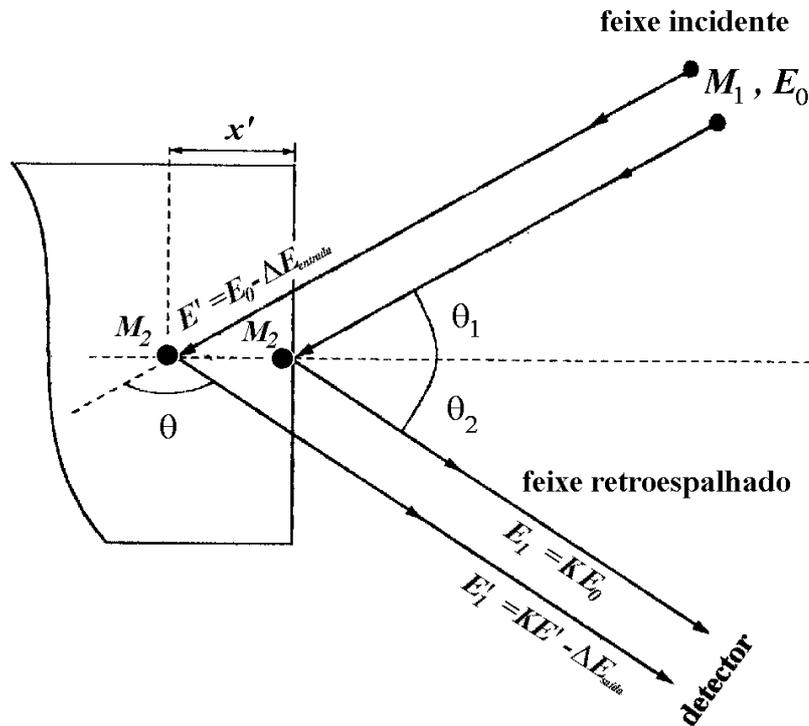


FIGURA 3.24. Ilustração do processo de colisão frontal entre um feixe de íons de massa M_1 e energia E_0 com átomos de massa M_2 de uma amostra qualquer. (adaptado de [42])

$$[S] = \frac{K}{\cos \theta_1} \left. \frac{dE}{dx} \right|_{E_0} + \frac{1}{\cos \theta_2} \left. \frac{dE}{dx} \right|_{KE_0}, \quad (3.52)$$

onde $[S]$ é o chamado fator de freamento.

Além de dados qualitativos referentes a composição atômica da superfície e do interior de uma amostra, a técnica de RBS fornece informações quantitativas dos elementos presentes na amostra. O número de íons retroespalhados por um determinado elemento em uma dada profundidade da amostra é proporcional à concentração deste elemento na respectiva profundidade. Além disso, a análise quantitativa deve levar em conta a seção de choque de espalhamento, ou seja, a probabilidade de haver o evento colisional e de que este seja detectado dentro de um ângulo sólido Ω . A expressão obtida para a seção de choque de espalhamento Rutherford³ σ_R é:

³ No cálculo da seção de choque de espalhamento Rutherford considera-se uma colisão elástica entre dois átomos a partir de um potencial eletrostático central.

$$\sigma_R = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^4}{4E'} \right)^2 \int_{\Omega} \frac{4}{\sin^4 \theta} \left\{ \frac{[1 - ((M_1/M_2) \sin \theta)^2]^{1/2} + \cos \theta}{[1 - ((M_1/M_2) \sin \theta)^2]^{1/2}} \right\} d\Omega \quad (3.53)$$

onde E' é a energia do projétil antes da colisão, θ é o ângulo de espalhamento (ver Fig. 3.24) e Z_1 e Z_2 são os números atômicos do átomo-projétil e do átomo-alvo, respectivamente. O termo predominante para o cálculo de σ_R é $\left(\frac{Z_1 Z_2 e^4}{4E} \right)^2$, de forma que a sensibilidade da técnica de RBS cresce bastante para elementos com Z_2 alto.

A Fig. 3.25 mostra, de forma pictórica, os eventos colisionais de um feixe de íons em uma amostra de composição $A_m B_n$ e seu respectivo espectro de RBS.

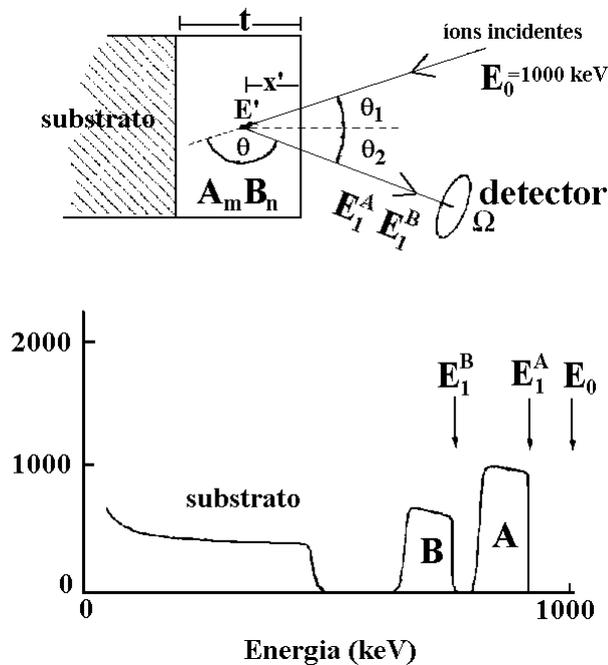


FIGURA 3.25. Exemplo de um espectro de RBS pictórico de um filme de composição $A_m B_n$. (adaptado de [43])

Embora a técnica de RBS seja bastante eficaz no controle de impurezas e homogeneidade dos filmes, sinais relativos a pequenas quantidades de oxigênio (<5 % at.) dificilmente são bem resolvidos no espectro de RBS. Utilizando a mesma geometria e o mesmo aparato experimental usado no RBS, é possível realizar um experimento de retroespalhamento com seção de choque de espalhamento para o oxigênio maior do que a de Rutherford. Esta seção de choque é atingida

quando incidimos um feixe de He^{++} com 3,035 MeV. O fenômeno físico envolvido é a reação nuclear elástica $^{16}\text{O}(\alpha,\alpha)^{16}\text{O}$, cuja ressonância situa-se em 3,035 MeV e a largura é de 11 keV. A seção de choque da reação é 24 vezes maior do que a de espalhamento Rutherford, fazendo com que a detecção de pequenas quantidades de oxigênio seja possível (Fig. 3.26). Variando a energia do

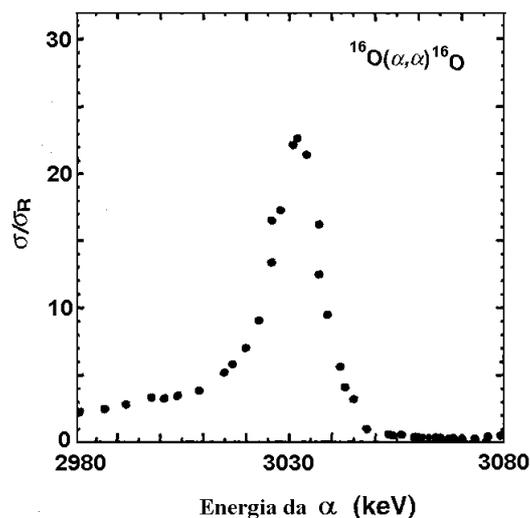


FIGURA 3.26. Seção de choque de espalhamento σ para a reação nuclear elástica $^{16}\text{O}(\alpha,\alpha)^{16}\text{O}$, comparada com a seção de choque de espalhamento Rutherford σ_R calculada para a mesma energia. (adaptado de [44])

feixe, a partir da energia de ressonância, obtêm-se vários espectros de retroespalhamento, nos quais a área do pico relativo à reação $^{16}\text{O}(\alpha,\alpha)^{16}\text{O}$ é proporcional à concentração de ^{16}O presente em uma determinada profundidade da amostra. Conforme o feixe de α ou He^{++} penetra na amostra, este perde sucessivamente sua energia cinética, de maneira que se a energia inicial E_0 do feixe for maior do que a energia de ressonância E_R , a reação nuclear somente poderá acontecer numa dada profundidade x , tal que:

$$x = \frac{E_0 - E_R}{S}, \quad (3.54)$$

onde S é o poder de freamento total do He^{++} na amostra. Dessa forma, é possível obter um perfil de concentração de ^{16}O na amostra desde a superfície até seu interior. A resolução em profundidade

δ_x da reação é determinada pela largura em energia da reação ressonante e pela flutuação de energia do feixe. A largura Γ da reação $^{16}\text{O}(\alpha,\alpha)^{16}\text{O}$ a 3,035 MeV é de 11 keV. Já a flutuação de energia δE do feixe depende da flutuação da perda de energia (“*straggling*”) δ_B , do alargamento Doppler δ_D e da distribuição inicial de energia do feixe iônico, δ_f , de forma que δE é escrito como:

$$\delta E = \sqrt{\delta_B^2 + \delta_f^2 + \delta_D^2} \quad (3.55)$$

Agora pode-se escrever δ_x como:

$$\delta_x = \frac{\delta(E * \Gamma)}{S}, \quad (3.56)$$

onde $\delta(E * \Gamma)$ é a convolução da flutuação de energia do feixe com a largura da reação ressonante.

Para se obter valores absolutos de concentração de ^{16}O , foi utilizada uma amostra padrão de SiO_2 . A Fig. 3.27 mostra um espectro típico de retroespalhamento contendo a reação $^{16}\text{O}(\alpha,\alpha)^{16}\text{O}$ para o SiO_2 . O pico relativo à reação nuclear elástica está indicado.

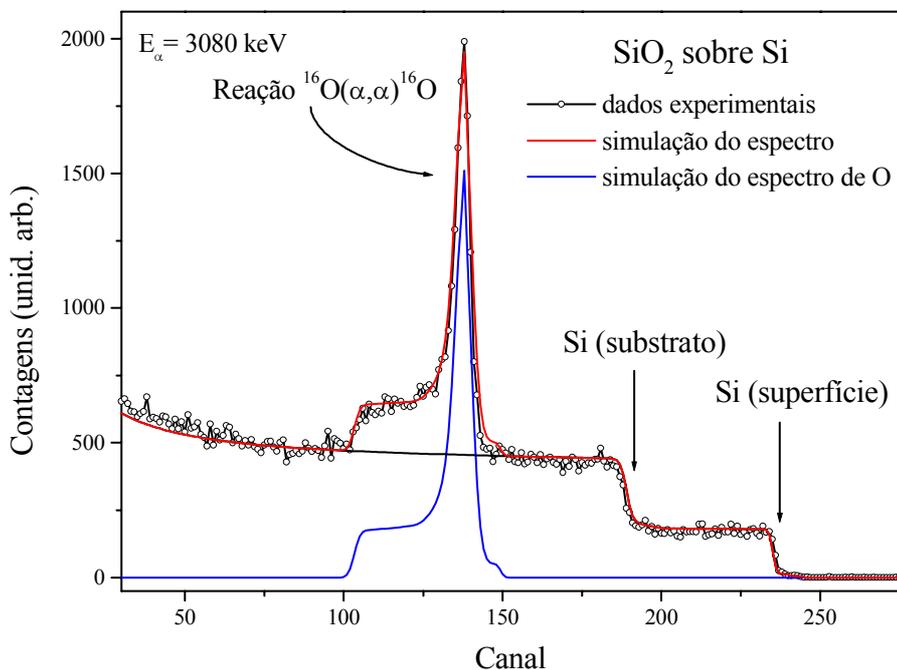


FIGURA 3.27. Espectro de retroespalhamento contendo a reação $^{16}\text{O}(\alpha,\alpha)^{16}\text{O}$ para uma amostra padrão de SiO_2 sobre substrato de Si. As linhas vermelha e azul correspondem respectivamente a simulações do espectro total e do espectro do oxigênio, realizadas através do programa RUMP.

A reação nuclear reversa ${}^1\text{H}({}^{15}\text{N},\alpha\gamma){}^{12}\text{C}$ com ressonância em 6,385 MeV e largura Γ estreita de $1,8\pm 0,2$ keV foi utilizada para medir a concentração de hidrogênio nos filmes de carbono. O experimento foi realizado com um feixe de ${}^{15}\text{N}$ em incidência normal às amostras e um sistema de detecção de raios gama externo, constituído por um cintilador acoplado a uma fotomultiplicadora, localizados atrás das amostras como ilustrado na Fig. 3.28. Aumentando a energia do feixe de

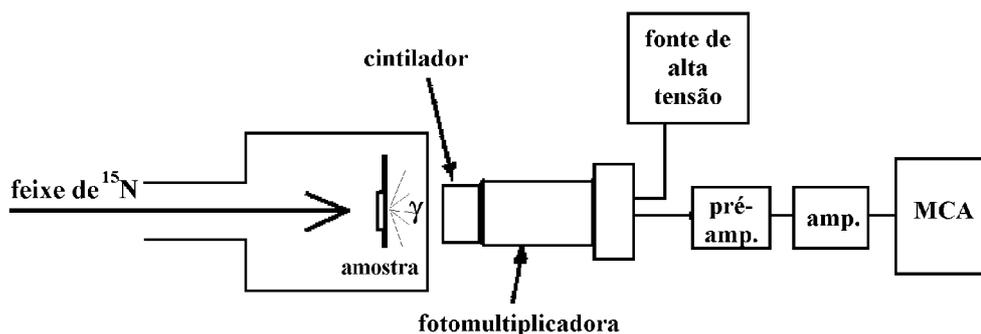


FIGURA 3.28. Montagem experimental do sistema de detecção de raios- γ para a reação nuclear ${}^1\text{H}({}^{15}\text{N},\alpha\gamma){}^{12}\text{C}$.

${}^{15}\text{N}$, a partir da energia de ressonância, foi possível determinar a concentração de hidrogênio em função da profundidade de cada amostra. A energia do feixe foi variada de forma a obter dados de concentração de hidrogênio desde a superfície até a interface dos filmes com o substrato. A Fig. 3.29 mostra um espectro típico obtido através da reação nuclear ${}^1\text{H}({}^{15}\text{N},\alpha\gamma){}^{12}\text{C}$. O pico correspondente a emissão gama da reação está localizado na energia de 4,43 MeV, entretanto, outros picos correspondendo a artefatos tais como espalhamento compton, pico de escape, entre outros, também aparecem no espectro. Integrando a área do pico gama em 4,43 MeV, obtém-se, então, um valor proporcional à concentração de hidrogênio a uma dada profundidade da amostra. Ao obter os valores da integral do pico gama para outras energias de feixe, obtém-se um gráfico da concentração relativa de hidrogênio em função da profundidade na amostra. Afim de obter valores absolutos de concentração, dois padrões (com concentração de hidrogênio conhecida) foram utilizados: o polímero Kapton e uma amostra de Si implantada com 1×10^{15} H.cm $^{-2}$.

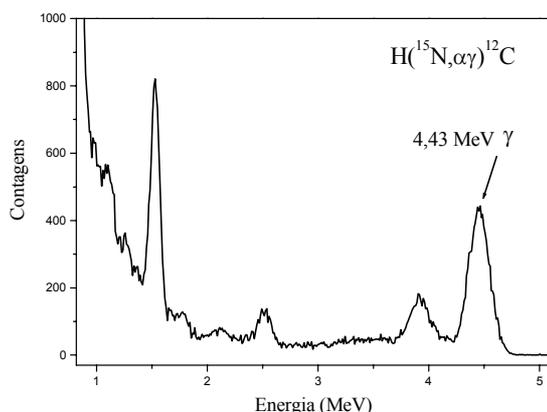


FIGURA 3.29. Espectro γ típico, obtido através da reação nuclear $^1H(^{15}N, \alpha \gamma)^{12}C$.

3.4.2 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman apresenta grande utilidade no estudo de materiais à base de carbono. A partir dos espectros vibracionais Raman, diversas fases do carbono cristalino, bem como do amorfo, podem ser monitoradas. Utilizando radiação monocromática na região do visível como fonte de excitação, a espectroscopia Raman torna-se uma excelente técnica na investigação da microestrutura de sítios de carbono sp^2 .

Os experimentos foram executados no Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados do Instituto de Física da UFRGS, utilizando um laser HeNe de 10 mW de potência e com comprimento de onda de excitação de 632,9 nm (vermelho). A luz espalhada é coletada e levada a um monocromador Yobin-Yvon, modelo HR 320 equipado com grade holográfica de 1800 linhas/mm. A aquisição dos dados foi feita com detector criogênico EGG Princeton Application Research 1530-C-1024S. O espectro adquirido abrange a região de número de onda de 350 a 2250 cm^{-1} . O feixe de luz proveniente do laser é opticamente desviado até um microscópio, incidindo na superfície da amostra com aproximadamente 2 μm de diâmetro. Com o objetivo de evitar um possível aquecimento local e danos pela incidência contínua da luz do laser sobre a amostra, o porta-amostra é movimentado rapidamente em direções aleatórias. O tempo de aquisição de dados variou entre 10 a 30 s.

3.4.3 Espectroscopia FTIR

Medidas de espectroscopia de transmissão no infravermelho (IR) são úteis na determinação de grupos funcionais químicos característicos. Os experimentos realizados nas três amostras de carbono tiveram como objetivo a determinação da presença de hidrocarbonetos (CH_n , $n=1-3$), assim como a verificação do comportamento das ligações C-H em função do processo de irradiação iônica. Os experimentos de IR foram conduzidos em ar usando um espectrofotômetro por transformada de Fourier (FTIR, “*Fourier transform infrared*”) na região do infravermelho, com varredura de 350 a 6000 cm^{-1} . As medidas foram realizadas em um espectrômetro Bomem Michelson MB-102 do Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados do Instituto de Física da UFRGS. O experimento foi realizado no modo transmitância, integrando 128 varreduras para a obtenção final de cada espectro. Para tornar possível o experimento, as amostras foram crescidas sobre substrato de silício transparente ao infravermelho. Os dados de FTIR são analisados juntamente com as medidas de concentração de hidrogênio, feitas utilizando técnicas de análise por feixe de íons.

3.4.4 Espectrofotometria NIR-VIS-UV

Determinações da concentração de carbono sp^2 nas amostras foram obtidas através de medidas de gap óptico. Para isto, medidas de transmitância e reflectância óptica totais foram realizadas utilizando um espectrofotômetro com varredura desde o ultra-violeta (UV), passando pela região do visível (VIS) até a faixa do infra-vermelho próximo (NIR, “*near infrared*”). As medidas foram feitas no intervalo de comprimento de onda de 200 a 2500 nm, utilizando o espectrofotômetro Perkin Elmer modelo Lambda 9. Para abranger esta faixa de comprimentos de onda, o equipamento conta com uma lâmpada de Deutério para emissão no UV e outra Halógena para trabalhar na faixa do VIS e do NIR. O sistema de detecção conta com uma fotomultiplicadora para trabalho na região de UV/Vis e um detector de PbS é usado na região do NIR. Todas as trocas de espelhos e detectores ocorrem automaticamente durante a varredura do monocromador. Para a geometria de reflexão, utilizou-se um detector integrador esférico. Todas as amostras analisadas no espectrofotômetro foram depositadas sob substrato de quartzo transparente à faixa espectral analisada. Os experimentos foram realizados no Laboratório de Espectrofotometria do Instituto de Física “Gleb Wataghin” da UNICAMP.

3.4.5 Microscopia Óptica

Micrografias das nanoindentações foram realizadas utilizando o microscópio óptico do Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados do Instituto de Física da UFRGS. O microscópio possibilita o uso de lentes de 10, 50 e 100 vezes de aumento. Utilizando uma lente objetiva de 10 vezes, o aumento final máximo chega a 1000 vezes. Acoplado a objetiva, um sistema de aquisição de imagens CCD possibilita a visualização e captura de imagens através de um microcomputador. A partir das imagens, foi possível obter informações relativas a danos causados aos filmes de carbono durante os testes nanomecânicos. Deformações plásticas, bem como possíveis descolamentos de filme, são controlados e correlacionados com as curvas de carga e descarga obtidas durante as nanoindentações.

3.4.6 Microscopia de Força Atômica

A microscopia de força atômica (AFM) foi utilizada com três propósitos. O primeiro de obter uma análise topográfica dos filmes de carbono antes e após a irradiação, monitorando assim sua rugosidade. Outro propósito foi medir diretamente a espessura dos filmes de carbono, a partir do degrau existente entre o filme e o substrato. Combinando os valores de espessura obtidos, juntamente com as densidades areais medidas por RBS, foi possível calcular a densidade atômica dos filmes antes e após as irradiações. O terceiro propósito foi a análise das deformações plásticas residuais conseqüentes dos testes de nanoindentações.

As análises foram realizadas no microscópio de força atômica do Laboratório de Magnetismo do Instituto de Física da UFRGS. Utilizou-se o modo “*tapping*” e ponteiros de Si.

3.4.7 Perfilometria

Devido à formação de um degrau suave entre os filmes de *a*-C e *a*-C:H polimérico e seus respectivos substratos de Si, houve a impossibilidade de medida de espessura desses filmes através de microscopia de força atômica. Dessa forma, medidas do degrau foram realizadas utilizando o perfilômetro Sloan Dektak do Laboratório Van de Graff da PUC do Rio de Janeiro. O uso do perfilômetro possibilitou a varredura de distâncias maiores na amostra, algo que não é possível com a utilização do AFM. A varredura máxima obtida com o AFM é de 150 μm , sendo que este

limite chega a 1mm para o perfilômetro.

3.4.8 Nanoindentação

As propriedades nanomecânicas dos filmes de fulereno, *a*-C e *a*-C:H polimérico virgem e irradiados, foram investigadas através do uso da técnica de nanoindentação. Os testes nanomecânicos consistem basicamente da obtenção de curvas de carga aplicada e descarga, versus profundidade de penetração da ponta de diamante do nanoindentador, a partir da superfície da amostra analisada. As medidas foram realizadas no Laboratório de Propriedades Nanomecânicas da UFPR. Um desenho esquemático do aparelho nanoindentador é apresentado na Fig. 3.30. A

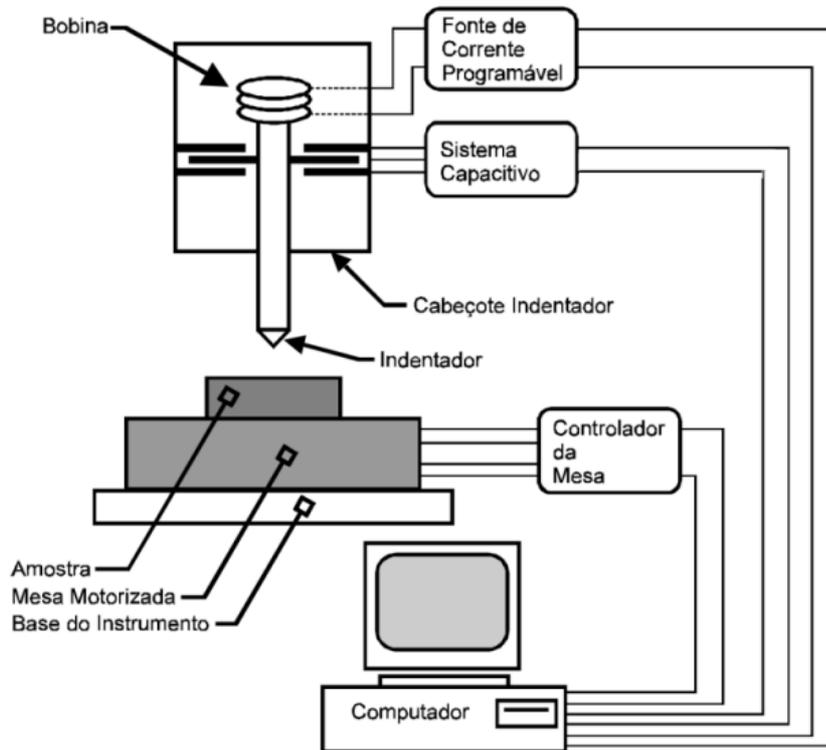


FIGURA 3.30. Desenho esquemático do sistema nanoindentador.

amostra é colocada sobre uma mesa com movimentação no plano x-y, de forma que utilizando uma câmera CCD e um microscópio, é possível selecionar o ponto exato a ser nanoindentado. A carga (força) aplicada pela ponta do nanoindentador sobre a amostra é selecionada pelo usuário, assim

como outros parâmetros tais como taxa de variação de carga, tempo de repouso com carga total, número e carga de indentações sucessivas, etc. As curvas de carga/descarga versus profundidade de penetração são simultaneamente gravadas no microcomputador.

Neste trabalho, utilizou-se uma ponta de diamante tipo Berkovich de formato piramidal com base triangular, onde cada lado faz um ângulo de $65,3^\circ$ com a normal à base. Em cada ponto nanoindentado foram realizadas 9 curvas de carga/descarga. A primeira indentação tem carga máxima baixa, de aproximadamente 0,5 mN. As indentações subsequentes apresentam cargas maiores, sendo que a última, ou seja, a 9ª indentação, alcança a carga máxima estipulada de 9 mN. Para cada amostra foram realizados testes em 12 pontos diferentes, afim de obtermos resultados estatísticos.

As duas propriedades mecânicas mais frequentemente medidas utilizando a técnica de nanoindentação são o módulo de elasticidade, E (por conseguinte o módulo de Young), e a dureza, H . No método utilizado (descrito por Oliver [45]), essas grandezas são obtidas a partir de um ciclo completo de aplicação e alívio de cargas (carregamento e descarregamento). A Fig. 3.31 mostra

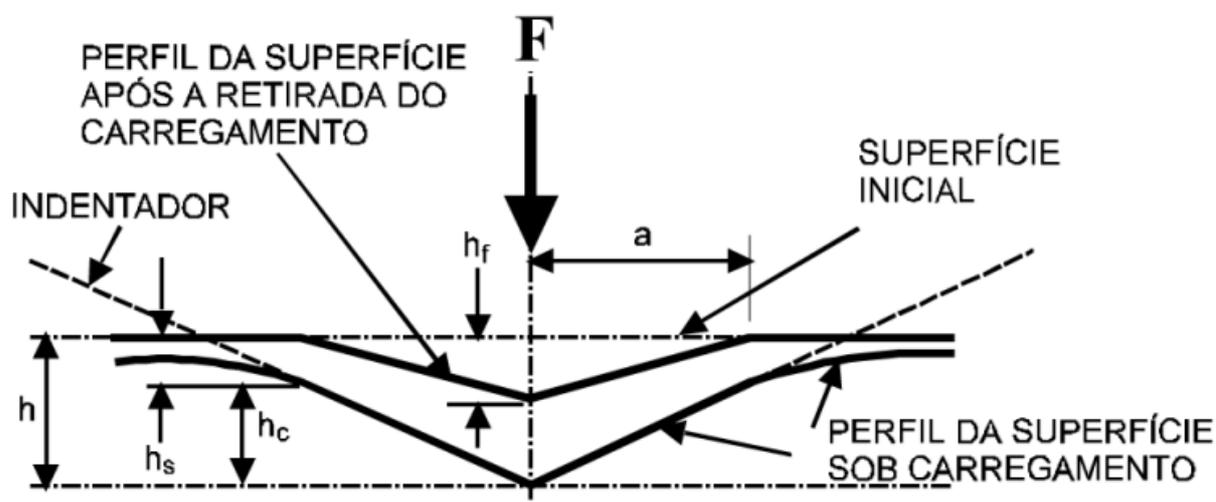


FIGURA 3.31. Desenho esquemático de uma seção em dois momentos de uma indentação. (adaptado de [45])

uma representação esquemática de uma seção em dois momentos de uma indentação e a Fig. 3.32 apresenta a respectiva curva de carga/descarga em função da profundidade ou deslocamento da ponta de diamante na amostra.

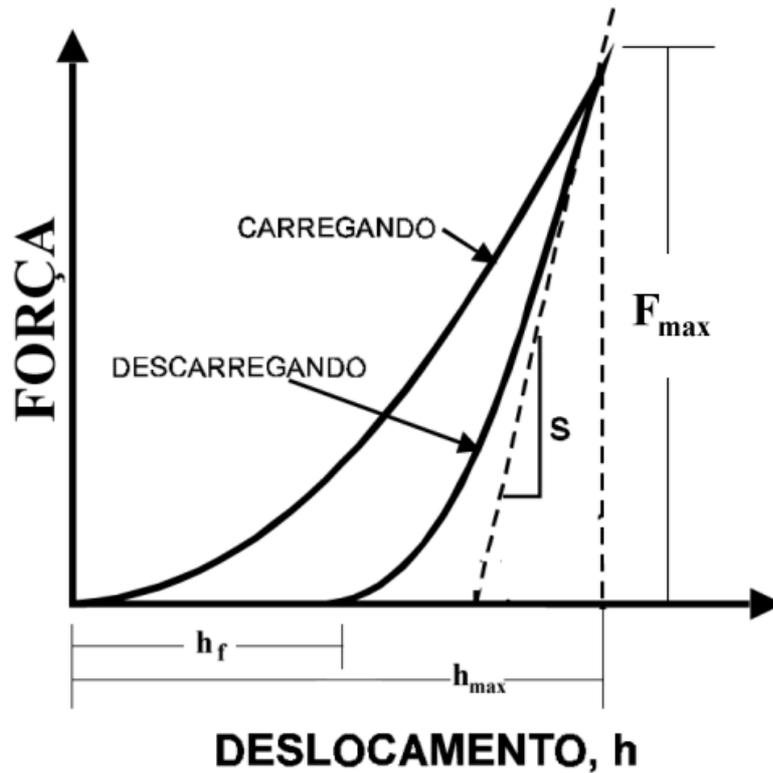


FIGURA 3.32. Ciclo completo de carga e descarga de um teste de nanoindentação. (adaptado de [45])

Em qualquer instante durante a carga, o deslocamento total do penetrador, h , é dado por:

$$h = h_c + h_s, \quad (3.57)$$

onde h_c é a profundidade de contato e h_s é o deslocamento da superfície no perímetro de contato. A carga e o deslocamento máximos são dados por F_{max} e h_{max} , respectivamente. Quando o penetrador está totalmente fora da amostra, a profundidade da impressão residual é dada por h_f . A área de contato projetada, A , é função da geometria da ponta de diamante e da profundidade de contato h_c . Para um penetrador Berkovich ideal,

$$A = 24,5h_c^2. \quad (3.58)$$

A dureza H é então obtida através de:

$$H = \frac{F_{\max}}{A}. \quad (3.59)$$

O módulo elástico E do material analisado pode ser extraído a partir do módulo elástico reduzido E_r , a partir da seguinte relação:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1 - \nu^2)}{E} + \frac{(1 - \nu_i^2)}{E_i}, \quad (3.60)$$

onde E_i é o módulo elástico do indentedor e ν e ν_i são as razões de Poisson da amostra analisada e do indentedor, respectivamente. O módulo elástico reduzido E_r , cuja definição carrega consigo os efeitos de trabalharmos com penetradores não-rígidos, é dado por:

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}S}{2\beta\sqrt{A}}, \quad (3.61)$$

onde β é uma constante com valor de 1,034 para o indentedor Berkovich e S é a chamada rigidez (“*stiffness*”), dada pela derivada da curva de descarregamento em relação à profundidade no ponto de carga máxima, isto é:

$$S = \left. \frac{dF}{dh} \right|_{F_{\max}}. \quad (3.62)$$

Capítulo 4

Resultados Experimentais

Neste capítulo, são apresentados os resultados obtidos nas etapas I e II do presente trabalho (ver seção 3.1, Metodologia). A seção 4.1 apresenta os resultados da primeira parte do trabalho, referente ao efeito da irradiação iônica em moléculas de C_{60} com fluências relativamente baixas, correspondendo a transferências de densidade de energia até $10\text{-}20\text{ eV}\cdot\text{Å}^{-3}$. Os resultados relativos à segunda etapa do trabalho estão descritos na seção 4.2. Nesta seção são apresentados os resultados referentes aos filmes de fulereno, *a*-C e *a*-C:H polimérico submetidos à irradiação de N a 400 keV e Xe a 800 keV com fluências altas, correspondendo a densidades de energia depositada até $230\text{-}280\text{ eV}\cdot\text{Å}^{-3}$.

4.1 Irradiação Iônica dos Filmes de Fulereno a Baixas Fluências

4.1.1 Introdução

Nesta primeira etapa do trabalho, filmes de fulereno, no caso C_{60} , foram submetidos a irradiações com íons leves (He e N), nas quais predomina o regime de transferência de energia por freamento eletrônico, e íons pesados (Xe e Bi) onde o poder de freamento nuclear é predominante. O objetivo desta etapa é a investigação dos danos causados à estrutura molecular do C_{60} pela irradiação iônica a relativamente baixas fluências. As densidades totais de energia depositada (σ_T) encontram-se no intervalo entre $2,7 \times 10^{-3}$ e $27\text{ eV}\cdot\text{Å}^{-3}$. Os filmes de fulereno foram caracterizados através de medidas de retroespalhamento Rutherford (RBS), análises por reação nuclear (NRA) e espectroscopia Raman. Observando as linhas vibracionais do C_{60} nos espectros Raman, foi possível fazer um monitoramento dos danos causados às moléculas durante as irradiações. O processo de danos no C_{60} é avaliado em função do regime de transferência de energia predominante (eletrônico ou nuclear). Na tabela 4.1 estão apresentados os parâmetros característicos das irradiações.

Tabela 4.1: Características e parâmetros das irradiações realizadas nesta etapa do trabalho. São apresentados o íon e sua energia inicial E_0 , a fluência ϕ de irradiação, os respectivos poderes de freamento eletrônico (S_e) e nuclear (S_n), assim como as densidades totais de energia depositada [$\sigma_T = \phi(S_e + S_n)$]. Os valores de S_e e S_n são calculados considerando a energia inicial do feixe e uma amostra de carbono com densidade de $1,7 \text{ g/cm}^3$.

Ion	E_0 (keV)	Fluência ϕ (cm^{-2})	S_e (eV/Å)	S_n (eV/Å)	σ_T ($\text{eV}/\text{Å}^3$)
He	30	10^{13}	12	0,5	$1,2 \times 10^{-2}$
		3×10^{13}			$3,7 \times 10^{-2}$
		10^{14}			$1,2 \times 10^{-1}$
		3×10^{14}			$3,7 \times 10^{-1}$
		10^{15}			1,2
		10^{16}			12,5
N	170	5×10^{11}	50	4	$2,7 \times 10^{-3}$
		10^{12}			$5,4 \times 10^{-3}$
		10^{13}			$5,4 \times 10^{-2}$
		3×10^{13}			$1,6 \times 10^{-1}$
		10^{14}			$5,4 \times 10^{-1}$
		10^{15}			5,4
Xe	800	5×10^{11}	91	147	$1,2 \times 10^{-2}$
		$2,5 \times 10^{12}$			6×10^{-2}
		$2,5 \times 10^{13}$			6×10^{-1}
		5×10^{13}			1,2
		5×10^{14}			12
		Bi			170
5×10^{11}	$1,7 \times 10^{-2}$				
10^{12}	$3,4 \times 10^{-2}$				
10^{13}	0,34				
10^{14}	3,4				
Bi	800	10^{11}	140	270	$4,1 \times 10^{-3}$
		5×10^{11}			2×10^{-2}
		10^{12}			$4,1 \times 10^{-2}$
		10^{13}			0,41
		10^{14}			4,1

4.1.2 Espectroscopia Raman e Monitoramento de Danos

Através da espectroscopia Raman é possível obter importantes informações sobre as ligações intra e inter-moleculares do sólido de C_{60} . O espectro Raman do filme de C_{60} apresenta 10 linhas Raman relacionadas aos modos vibracionais da molécula isolada. Cálculos realizados primeiramente por Stanton e Newton [46] mostram que os modos normais da molécula de C_{60} situados abaixo de $\approx 1000\text{cm}^{-1}$ envolvem deslocamentos tangenciais de átomos de carbono em relação à superfície da molécula de C_{60} . Diferentemente, os modos normais situados abaixo de $\approx 800\text{ cm}^{-1}$ correspondem a movimentos radiais (modos respiratórios).

A Fig. 4.33 mostra o espectro Raman do filme de fulereno virgem (não irradiado) e os espectros do mesmo filme submetido a irradiação com He em diferentes fluências.

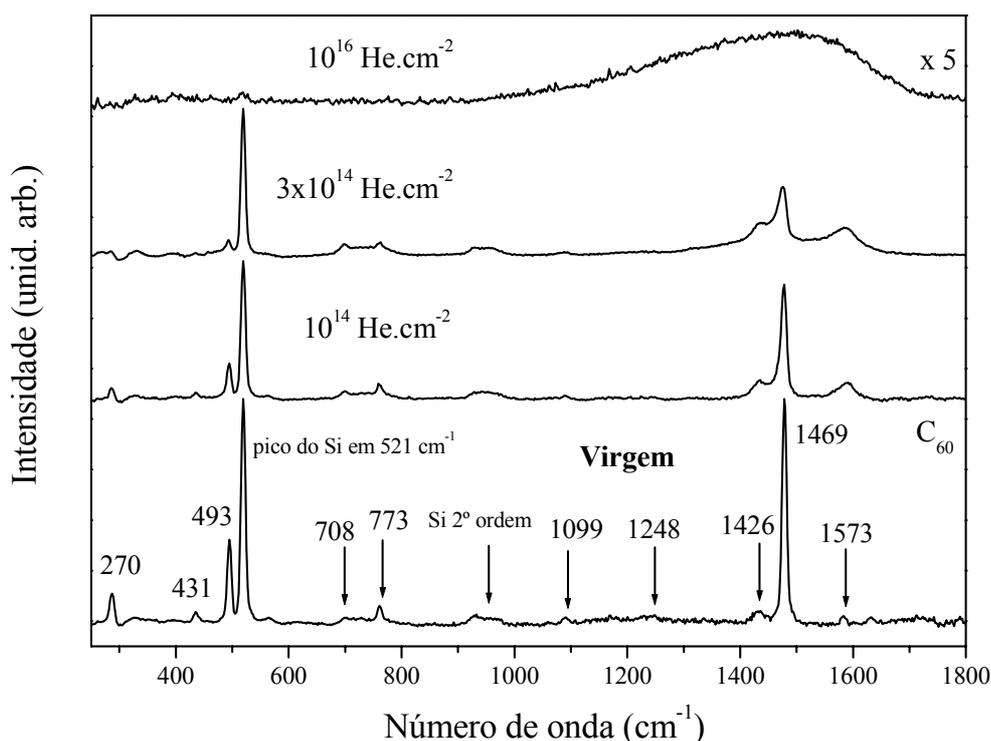


FIGURA 4.33. Espectros Raman dos filmes de C_{60} virgem e irradiados com He a 30 keV. Os valores de número de onda apresentados correspondem aos 10 modos vibracionais Raman característicos da molécula de C_{60} , assim como aos modos vibracionais do Si do substrato.

O espectro da amostra virgem apresenta os modos normais da molécula de C_{60} , bem como

os picos originados do substrato de silício em 521 cm^{-1} e em $\approx 965\text{ cm}^{-1}$, sendo o último de 2ª ordem. Os dois modos normais mais intensos da molécula de C_{60} estão localizados em 493 e 1469 cm^{-1} (modos A_g). À medida que o filme de fullereno é submetido a irradiação iônica, as intensidades dos dois picos decrescem, resultado do efeito de danos e da destruição de moléculas de C_{60} . Concomitantemente, a intensidade do pico devido ao substrato de Si também decresce, indicando um aumento da opacidade do filme em função da fluência de irradiação. Para fluências acima de $10^{15}\text{ He.cm}^{-2}$, todos os modos normais relativos as moléculas de C_{60} desaparecem, dando lugar a uma banda larga na região de 1200 a 1600 cm^{-1} , característica de uma estrutura amorfa de carbono.

Da mesma forma que a irradiação com He a 30 keV provoca danos e a destruição gradual das moléculas de C_{60} , os filmes de C_{60} irradiados com feixes de N a 170 keV , Xe a 800 keV e Bi a 170 e 800 keV também sofrem similar degradação. A Fig. 4.34 mostra os espectros Raman das amostras de fullereno submetidas à irradiação com Xe.

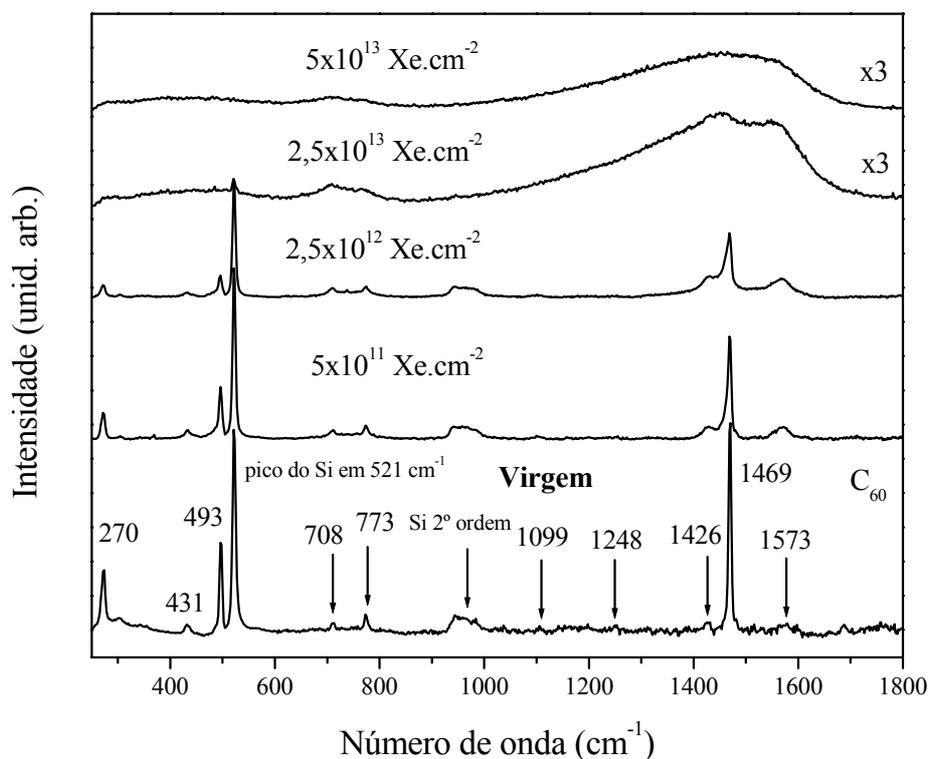


FIGURA 4.34. Espectros Raman dos filmes de C_{60} virgem e irradiados com Xe a 800 keV .

A diminuição das intensidades dos picos Raman e a formação de uma banda larga de carbono amorfo são verificados, assim como o aumento da opacidade do filme. A partir de $2,5 \times 10^{13} \text{ Xe.cm}^{-2}$, nenhum modo normal relativo a molécula de C_{60} é observado, indicando sua total destruição.

Uma verificação importante é de que a intensidade dos picos relativos aos modos mais fracos do C_{60} (431, 708, 773, 1099, 1248, 1426 e 1573 cm^{-1}) decai de forma mais lenta em função da fluência de irradiação, do que os dois picos fortes em 493 e 1469 cm^{-1} (Fig. 4.35). Este fenômeno

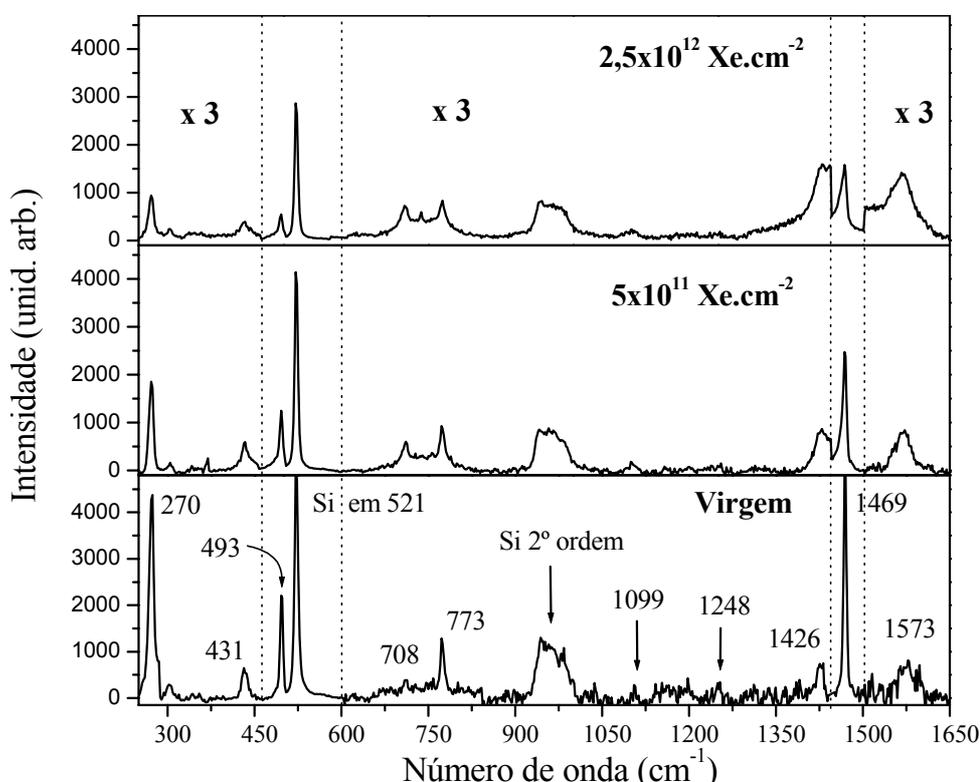


FIGURA 4.35. Detalhe dos espectros Raman dos filmes de C_{60} virgem e irradiados com Xe a 800 keV . As regiões entre $250\text{-}460$, $600\text{-}1450$ e $1500\text{-}1650$ estão ampliadas por um fator 3, com o objetivo de tornarem visíveis os picos Raman menos intensos do C_{60} .

está presente tanto nas irradiações com íons leves quanto nas de íons pesados. Uma explicação bastante plausível é que os dois picos em 493 e 1469 cm^{-1} (originários de modos vibracionais A_g de alta simetria) são particularmente sensíveis à diminuição de simetria conseqüente da interação de moléculas intactas de C_{60} com átomos isolados de carbono provenientes da destruição de

moléculas adjacentes [47]. Isto significa que, além da própria destruição do C_{60} , a formação de complexos $C_{60}-C$ também induz a diminuição das intensidades dos modos de alta simetria, sendo que o mesmo não acontece com os picos mais fracos, cuja origem está em modos vibracionais de menor simetria.

A partir da área do pico em 1469 cm^{-1} , é possível obter a medida da fração de moléculas de C_{60} não danificadas. Dessa forma, comparando as intensidades dos picos em 1469 cm^{-1} das amostras irradiadas com a intensidade do pico da amostra virgem, obtém-se a fração de danos (em geral) induzidos em cada irradiação. Calculando a área do pico característico para cada irradiação, obtém-se um gráfico da intensidade de danos às moléculas de C_{60} em função da fluência de irradiação, tal como mostrado na Fig. 4.36. O resultado obtido mostra que, embora todas as

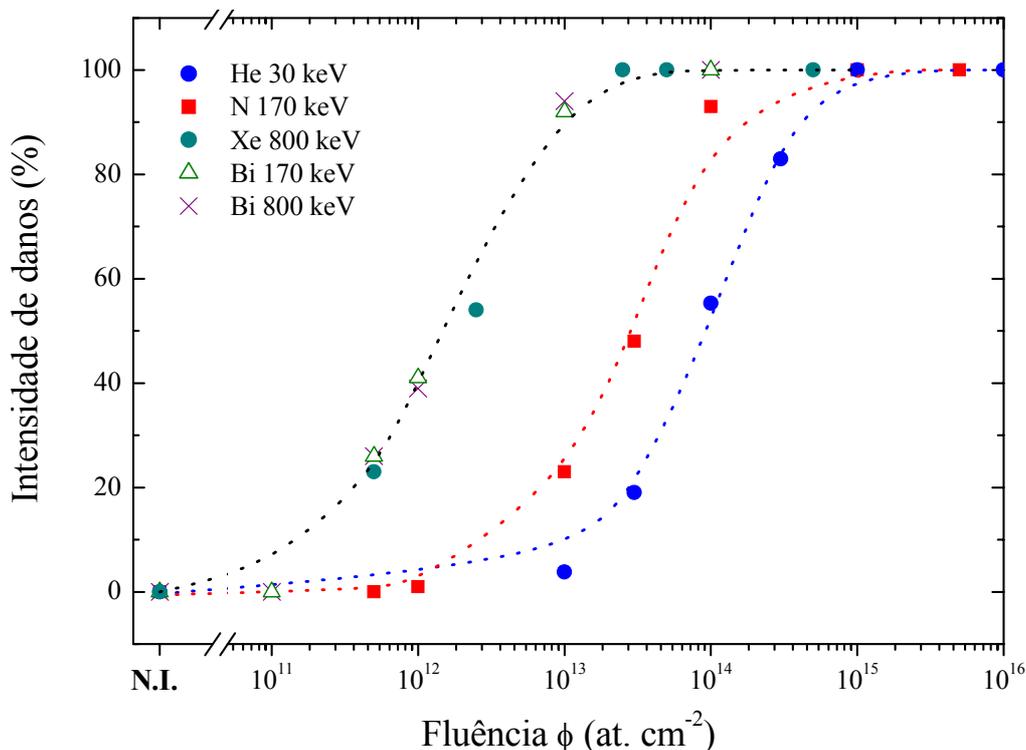


FIGURA 4.36. Intensidade de danos do C_{60} em função da fluência de irradiação para íons leves (He, N) e pesados (Xe, Bi).

irradiações induzam a uma total destruição das moléculas de C_{60} , o processo progressivo de danos e a total destruição das moléculas ocorrem em fluências variadas para os diversos íons. Os danos

às moléculas de C_{60} começam em fluência bastante baixa, $5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$, para a irradiação com Bi a 170keV, sendo que em $\approx 5 \times 10^{13} \text{ Bi.cm}^{-2}$, 100% das moléculas são destruídas. Para as irradiações com He a 30 keV e N a 170 keV, os danos começam e se completam em fluências maiores.

A partir das curvas obtidas na Fig. 4.36 é possível obter a seção de choque de danos σ das moléculas de C_{60} . Esses valores são obtidos através do ajuste dos dados experimentais a uma curva exponencial tal que

$$I = I_0 \exp(-\sigma\phi), \quad (4.63)$$

onde I e I_0 são as áreas dos picos Raman antes e após a irradiação com fluência ϕ . A interpretação física para σ corresponde a uma área circular centrada à trajetória do íon, na qual se induz danos ao C_{60} . A tabela 4.2 apresenta as seções de choque de danos obtidas para cada irradiação, bem como o raio efetivo de dano R_d , sendo que $\sigma = \pi R_d^2$. É fácil verificar que a irradiação com íons pesados induz um raio de danos muito maior do que a irradiação com íons leves.

Tabela 4.2: Seção de choque e raio efetivo de danos das irradiações.

Ion	Energia keV	σ (cm ²)	R_d (Å)
He	30	$7,3 \times 10^{-15}$	4,8
N	170	$2,3 \times 10^{-14}$	8,5
Xe	800	$6,0 \times 10^{-13}$	44
Bi	170	$5,5 \times 10^{-13}$	42
Bi	800	$5,3 \times 10^{-13}$	41

Embora ambas irradiações, com íons leves (He, N) e pesados (Xe, Bi), induzam a formação de danos no filme de C_{60} , uma mesma fração de danos e destruição de moléculas só é obtida em fluências bastante diferentes. Entretanto, analisando as densidades de energia depositadas por cada irradiação, verifica-se que as irradiações com íons pesados, cuja indução de danos começa em fluências baixas, apresentam uma taxa de deposição linear de energia muito maior do que as das irradiações com íons leves. Desta forma, ao graficar a fração de danos em função da densidade total de energia depositada (nuclear + eletrônica), observa-se a formação de uma curva universal, indicando que o parâmetro mais relevante na indução de danos e na destruição do filme de C_{60} é realmente a densidade total de energia depositada (Fig. 4.37).

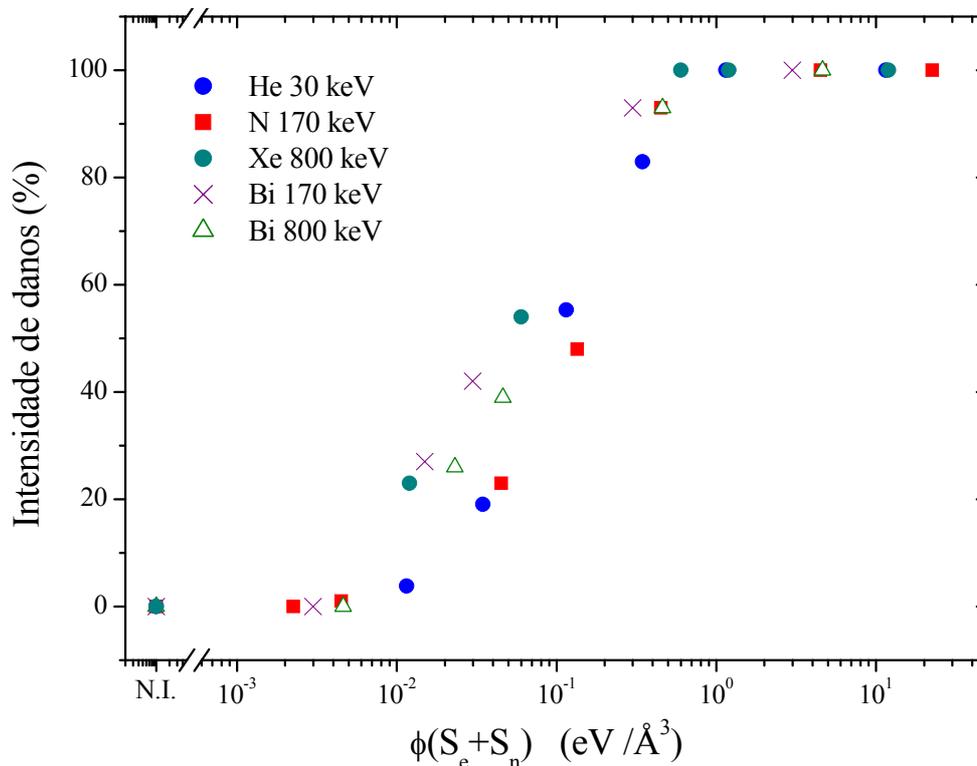


FIGURA 4.37. Intensidade de danos das moléculas de C_{60} em função da densidade total de energia depositada durante as irradiações com He, N, Xe e Bi.

4.1.3 Adsorção de Oxigênio

A adsorção de oxigênio após a irradiação dos filmes de C_{60} pode apresentar-se como um agente de danos à estrutura do C_{60} . Filmes de fullereno expostos à luz ambiente têm apresentado degradação gradual devido à quebra de ligações C-C e posterior reação com átomos de oxigênio [48, 49]. Com o objetivo de estudar este fenômeno, a concentração de oxigênio dos filmes de C_{60} submetidos à irradiação iônica foi analisada através da técnica de análise por reação nuclear. Utilizou-se a reação nuclear elástica $^{16}O(\alpha,\alpha)^{16}O$ em 3035 keV. A Fig. 4.38 mostra um espectro típico de uma amostra de C_{60} irradiada com N a 1×10^{15} N.cm⁻² e analisada com um feixe de He a 3050 keV. O espectro apresenta os sinais relativos ao retroespalhamento Rutherford no carbono e no substrato de silício. Superposto aos sinais do Si situa-se o pico relativo à reação nuclear elástica proveniente dos átomos contaminantes de oxigênio.

Os perfis em profundidade da concentração de oxigênio nos filmes de C_{60} irradiados com

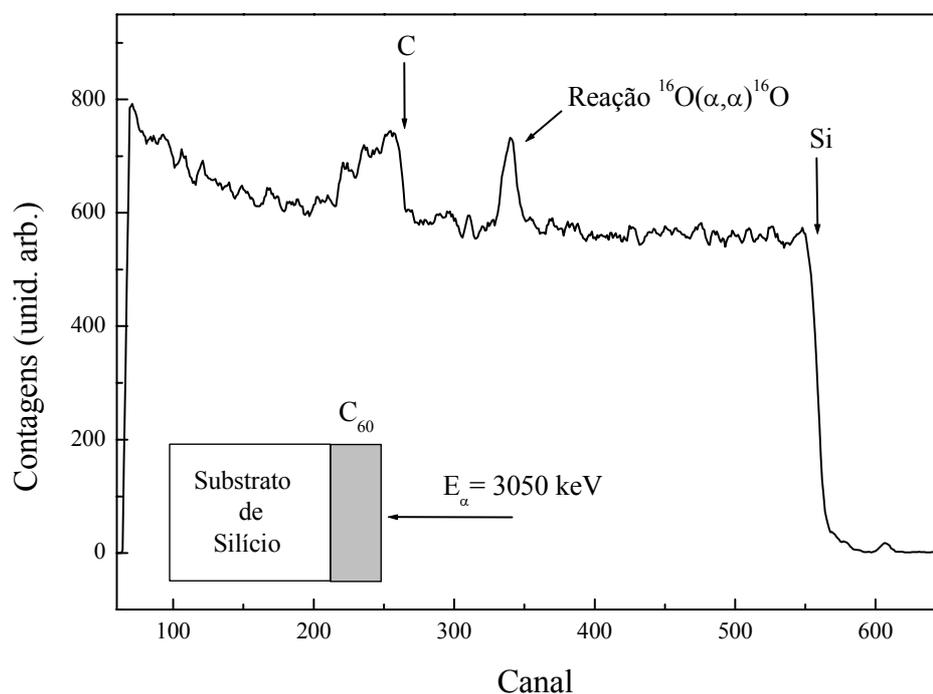


FIGURA 4.38. Espectro típico de um filme de C_{60} sobre substrato de Si analisado pela técnica de reação nuclear elástica $^{16}\text{O}(\alpha,\alpha)^{16}\text{O}$ em geometria de retroespalhamento e com feixe de He a 3050 keV.

N são apresentados na Fig. 4.39. Pode-se observar que a amostra virgem de C_{60} não contém quantidades detectáveis de oxigênio. Após a irradiação com $1 \times 10^{14} \text{ N.cm}^{-2}$, quantidades menores do que 4 at. % de oxigênio são encontradas em toda a extensão do filme. Em $1 \times 10^{15} \text{ N.cm}^{-2}$, a concentração de oxigênio diminui em todo o filme, apresentando um máximo de ≈ 3 at. %. Para fluências mais elevadas, a concentração de oxigênio adsorvido baixa a menos de 1 at. %, concentrando-se apenas nas regiões superficiais.

A partir destes resultados, pode-se observar que a adsorção de oxigênio em fluências iniciais, pode ser explicada pelo fato de que o processo de danos das moléculas de C_{60} cria ligações instáveis ou não pareadas, que ao contato com o meio externo são estabilizadas pelo oxigênio. Diferentemente, após fluências elevadas, todas as moléculas de C_{60} estão destruídas e a reestruturação de ligações químicas através de ligações C-C, formando uma camada de carbono amorfo, inibe a reação com o oxigênio. Somente regiões superficiais do filme apresentam alguma reatividade com o oxigênio externo.

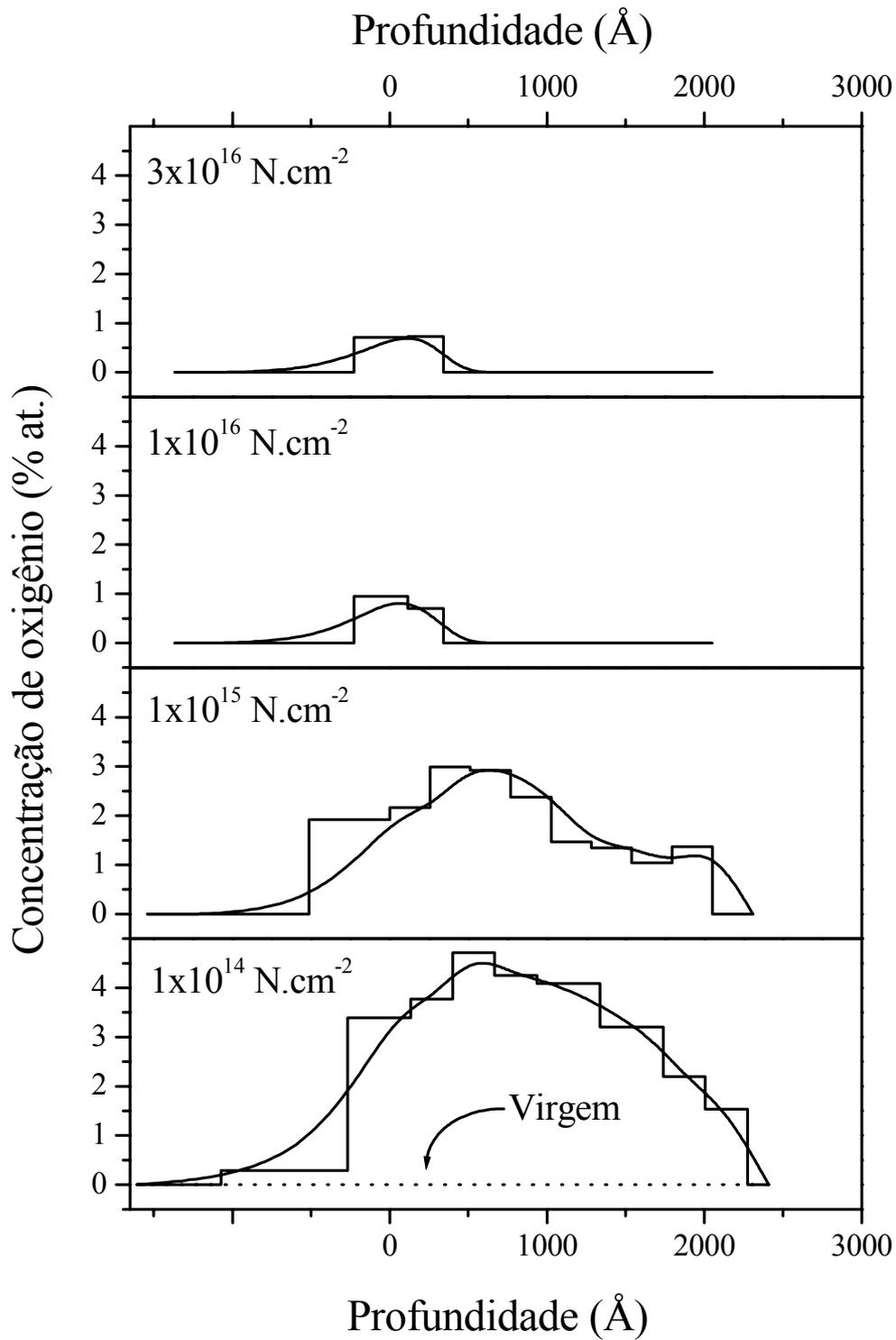


FIGURA 4.39. Perfis em profundidade de concentração de oxigênio adsorvido após irradiação iônica de filmes de C₆₀.

4.2 Irradiação dos Filmes de Fulereno, a-C e a-C:H Polimérico com Íons de N⁺ e Xe⁺⁺

4.2.1 Introdução

Nesta segunda seção do capítulo 4, serão apresentados os resultados experimentais referentes às irradiações de N e Xe nos filmes de fullereno, a-C e a-C:H polimérico. O objetivo desta etapa é compreender o efeito da irradiação iônica até altas fluências (e portanto altas densidades de energia depositada), na formação de possíveis novas fases amorfas de carbono. Para isto, filmes finos de fullereno, a-C e a-C:H polimérico foram submetidos a irradiações com N a 400 keV (predomínio de freamento eletrônico) e Xe a 800 keV (domínio do freamento nuclear), alcançando densidades totais de energia depositada (σ_T) de 230 e 280 eV.Å⁻³. Propriedades físico-químicas tais como densidade, dureza, modulo de Young, gap óptico, ordem estrutural e concentração de hidrogênio, são investigadas. Na tabela 4.2 estão apresentados os parâmetros característicos das irradiações.

Tabela 4.3: Características e parâmetros das irradiações realizadas nesta etapa. São apresentados o íon e sua energia inicial E_0 , a fluência ϕ de irradiação, os respectivos poderes de freamento eletrônico (S_e) e nuclear (S_n), assim como as densidades totais de energia depositada [$\sigma_T = \phi(S_e + S_n)$]. Os valores de S_e e S_n são calculados considerando a energia inicial do feixe e uma amostra de carbono com densidade de 2 g/cm³.

Ion	E_0 (keV)	Fluência ϕ (cm ⁻²)	S_e (eV/Å)	S_n (eV/Å)	σ_T (eV/Å ³)
N	400	10 ¹³	75	2,6	7,7 × 10 ⁻²
		10 ¹⁴			7,7 × 10 ⁻¹
		10 ¹⁵			7,7
		3 × 10 ¹⁵			23,1
		10 ¹⁶			77
		3 × 10 ¹⁶			231
Xe	800	10 ¹³	107	173	2,8 × 10 ⁻¹
		10 ¹⁴			2,8
		10 ¹⁵			28
		10 ¹⁶			280

4.2.2 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é muito sensível a mudanças na microestrutura de materiais à base de carbono. A energia de excitação utilizada na espectroscopia Raman no visível é menor do que a energia da transição entre os estados $\sigma - \sigma^*$, fazendo com que a seção de choque Raman para sítios sp^3 seja muito menor do que a para sítios sp^2 (ver subseção 1.4.2). A sensibilidade é cerca de 50 a 230 vezes mais alta para estados sp^2 do que para sp^3 [50]. Portanto, a espectroscopia Raman com excitação no visível não é eficaz na medida direta da razão sp^2/sp^3 , mas é uma poderosa técnica para obtenção de informações relativas a ordem dos sítios sp^2 .

Dependendo do arranjo atômico do material analisado, diferentes modos vibracionais Raman são ativados. Fases ordenadas tais como a de grafite, diamante⁴, moléculas de fulereo e nanotubos de carbono apresentam picos Raman característicos e estreitos, relativos aos seus respectivos modos normais ativos (Fig. 4.40).

Fases amorfas, tal como a dos filmes de carbono amorfo, apresentam espectros Raman complexos, envolvendo bandas largas com posições, larguras e intensidades variáveis. Seja qual for o caso, a espectroscopia Raman no visível é capaz de fornecer informações importantes sobre a estrutura atômica e sua ordem, destes materiais.

Os espectros Raman de filmes de carbono amorfo são caracterizados pela presença de dois picos largos, o pico G (grafítico), em geral centrado na região de número de onda de 1580 cm^{-1} , e o pico D (desordem), centrado em aproximadamente 1350 cm^{-1} . O pico G é associado com o centro de zona E_{2g} , opticamente permitido, do grafite cristalino e envolve movimentos de estiramento de pares de átomos de C- sp^2 [Fig. 4.41 (a)]. O pico D está associado ao modo respiratório de simetria A_{1g} , envolvendo fônons vizinhos à fronteira da zona K. Este modo torna-se ativo somente na presença de desordem estrutural nas estruturas grafíticas [Fig. 41(b)]. No grafite monocristalino, por exemplo, o modo D não é ativo, diferentemente do que acontece no grafite policristalino, cuja quebra de simetria permite a ativação de modos respiratórios. O pico G ocorre em todos os sítios sp^2 , tais como em cadeias alifáticas e anéis aromáticos; já o pico D é diretamente associado a

⁴ Devido à baixa seção de choque Raman no visível para estados sp^3 , diamantes com pequenas contaminações de estados sp^2 apresentam sua linha característica Raman, em 1330 cm^{-1} , fortemente mascarada pelos sinais provenientes dos sítios sp^2 .

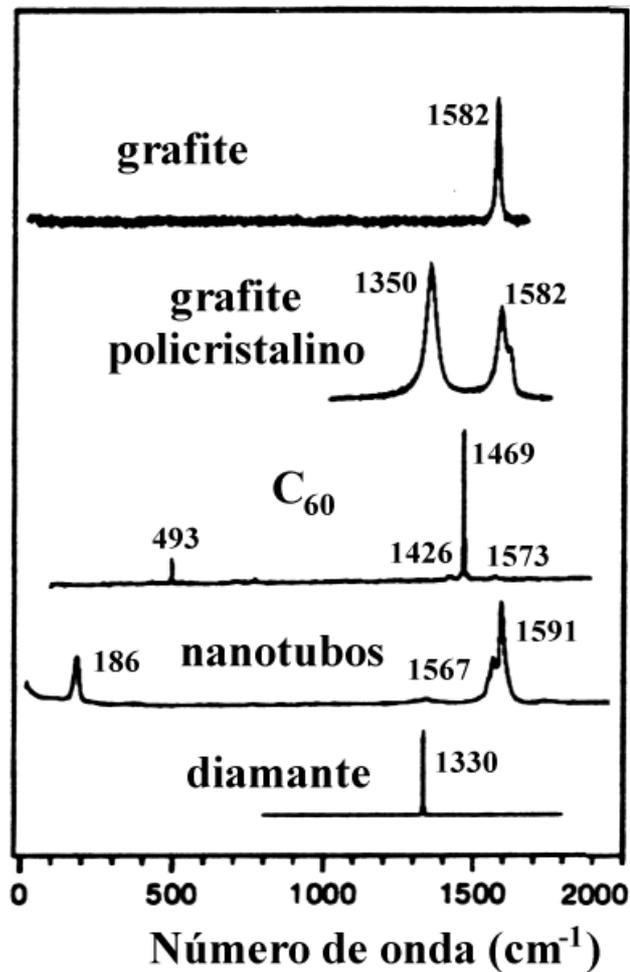


FIGURA 4.40. Exemplo de linhas Raman ativas de fases ordenadas de carbono.

presença de anéis aromáticos e/ou não aromáticos⁵.

Para o grafite micro-cristalino, a variação na razão das intensidades dos picos D e G (I_D/I_G) é associada com o tamanho e/ou número de sítios planares sp^2 através da relação de Tuinstra e Koenig (TK) [51]:

$$\frac{I_D}{I_G} \propto \frac{1}{L_a} \quad (4.64)$$

Esta relação prediz que a razão I_D/I_G varia inversamente com o comprimento de correlação

⁵ O pico D estreito, referente ao grafite policristalino, é associado diretamente a existência de anéis aromáticos (hexagonais planares). Quando fala-se de carbonos amorfos, estende-se esta associação também a anéis não aromáticos, dependendo da largura do pico.

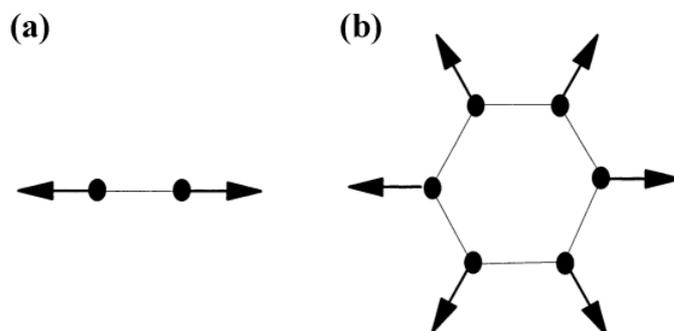


FIGURA 4.41. Autovetores dos modos Raman G (a) e D (b) para redes de carbono. (adaptado de [1])

planar (L_a), ou seja, o tamanho e/ou número de sítios gráficos planares. Entretanto, quando o tamanho dos sítios planares torna-se muito pequeno, tal como nos carbonos amorfos (usualmente < 2.5 nm), a relação de Tuinstra e Koenig torna-se inválida. Vários estudos têm mostrado que para o carbono amorfo a variação da razão I_D/I_G é diretamente proporcional ao quadrado de L_a . Recentemente, Ferrari e Robertson [52] desenvolveram um modelo para descrever as modificações estruturais de carbonos amorfos através de dados de espectroscopia Raman no visível. Comparando diferentes estruturas amorfas de carbono e seus respectivos espectros Raman, os autores descrevem as modificações estruturais de filmes de carbono amorfo em termos da posição, intensidade e largura dos picos G e D.

A Fig. 4.42 mostra os espectros Raman do filme de *a*-C virgem e irradiado com N^+ a 400keV, em fluências variadas. O espectro do filme de *a*-C não irradiado, apresenta uma larga banda assimétrica formada pela superposição dos dois picos Raman largos D e G, característica típica de uma estrutura amorfa de carbono. O espectro está ajustado por duas curvas gaussianas, caracterizando os picos D e G. Quando o filme é submetido à irradiação, um aumento relativo na intensidade do pico D é observado, bem como um pequeno deslocamento do pico G para números de onda maiores. O desvio do pico G para maiores números de onda está associado ao aumento dos sítios de $C-sp^2$, provavelmente pela conversão $C-sp^3 \rightarrow C-sp^2$. Este fenômeno é confirmado pelo “escurecimento” do filme (ver subseção 4.2.5), que ao tornar-se menos transparente à radiação no visível e portanto à luz vermelha do laser utilizado, provoca a diminuição de intensidade do pico Raman em 521 cm^{-1} , relacionado ao modo normal do silício do substrato (Fig. 4.43). Após

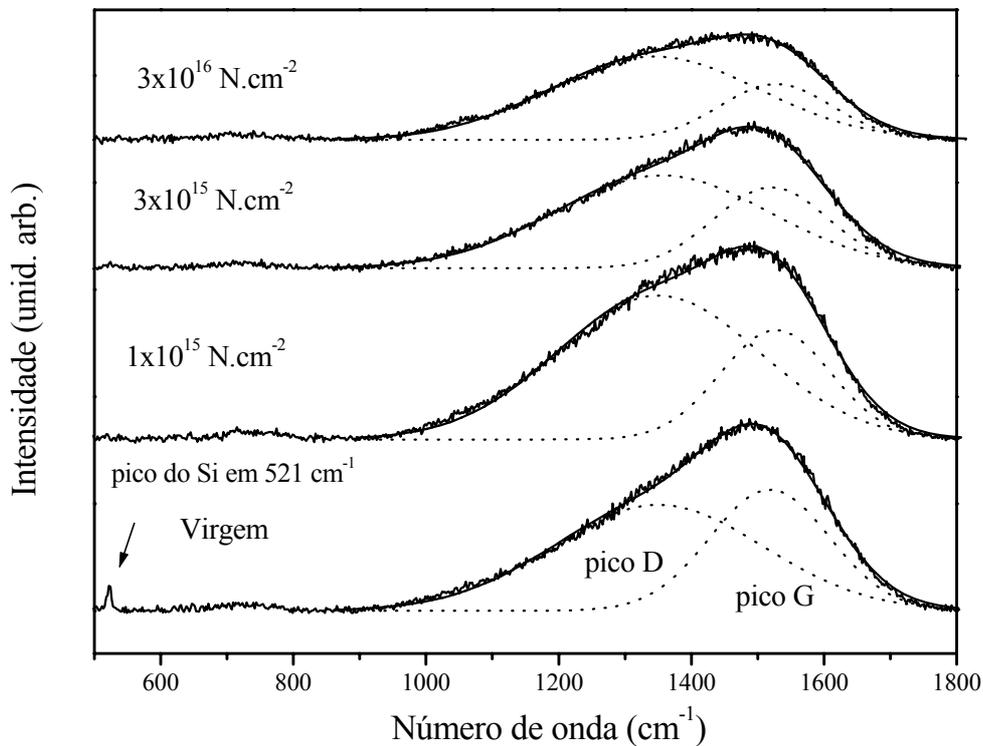


FIGURA 4.42. Espectros Raman dos filmes de *a*-C virgem e irradiados com N a 400 keV.

fluência de irradiação de $1 \times 10^{15} \text{ N.cm}^{-2}$, o pico Raman do Si não é mais detectado, e como consequência do aumento da opacidade do filme, a intensidade total do espectro Raman diminui.

A razão das intensidades dos picos D e G (I_D/I_G) cresce de 0,8 para 1,5 (Fig. 4.44), indicando um aumento no número e/ou tamanho de sítios sp^2 contendo anéis de carbono. Entretanto, a grande largura dos picos indica a existência de grandes distorções angulares nas ligações entre carbonos sp^2 , impossibilitando o estabelecimento de ordem planar grafítica. Pode-se dizer que a razão I_D/I_G para carbonos amorfos está associada ao crescimento de anéis, mas não necessariamente ao tamanho da ordem planar. Dependendo do grau de desordem estrutural a relação direta da razão I_D/I_G com a correlação planar não é válida. Dessa forma, o aumento da razão I_D/I_G associado às grandes larguras dos picos Raman indica a formação e o crescimento de conjuntos de anéis de carbono não hexagonais (aromáticos), tais como anéis de 5 e 7 membros [53]. Segundo Siegal et al. [53] “Raman vibrational shifts due to ring distortions act mainly to broaden the range of frequencies rather than to significantly shift the average vibrational frequency for a

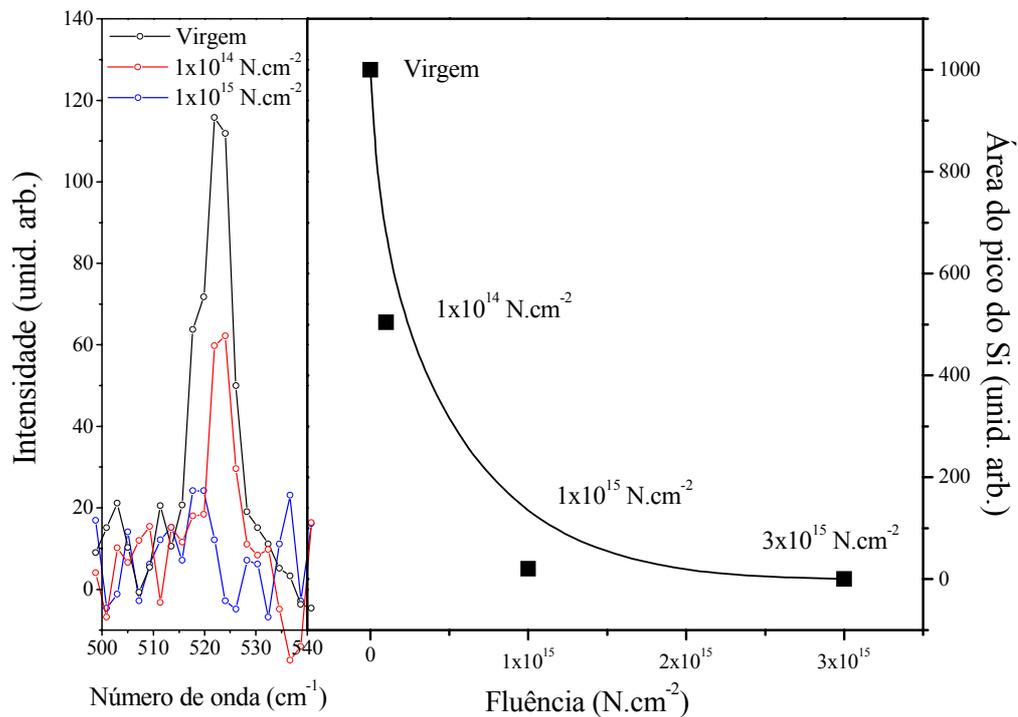


FIGURA 4.43. Pico Raman do Si e sua área em função da fluência de irradiação de N, nas amostras de *a*-C. a diminuição de intensidade em função da fluência evidencia a progressiva opacidade do filme a luz do laser utilizado como fonte de excitação nos experimentos Raman.

given ring structure.” Dependendo do arranjo formado, diferentes frequências de vibração podem ocorrer. Para fluências maiores do que $3 \times 10^{15} \text{ N.cm}^{-2}$, os picos G e D não são mais claramente distinguíveis e o aumento da fluência de irradiação não afeta mais o formato do espectro Raman, indicando o alcance de um estágio de saturação, no qual a estrutura atômica não sofre alterações significativas⁶.

A Fig. 4.45 apresenta os espectros Raman do filme de *a*-C:H polimérico virgem e irradiado com N⁺ a 400keV em fluências variadas. O filme de *a*-C:H polimérico, constituído por cadeias alifáticas e anéis aromáticos e não aromáticos, conectados por $sp^3\text{-CH}_n$ ($n = 1-3$), apresenta um espectro Raman com picos G e D mais definidos do que os do filme de *a*-C. Como visto na subseção (3.2.3), o regime de deposição dos filmes de *a*-C:H polimérico é menos energético do que o de deposição do filme de *a*-C e, como consequência, uma estrutura de sítios sp^2 mais ordenada

⁶ Se diz alterações significativas em relação à espectroscopia Raman.

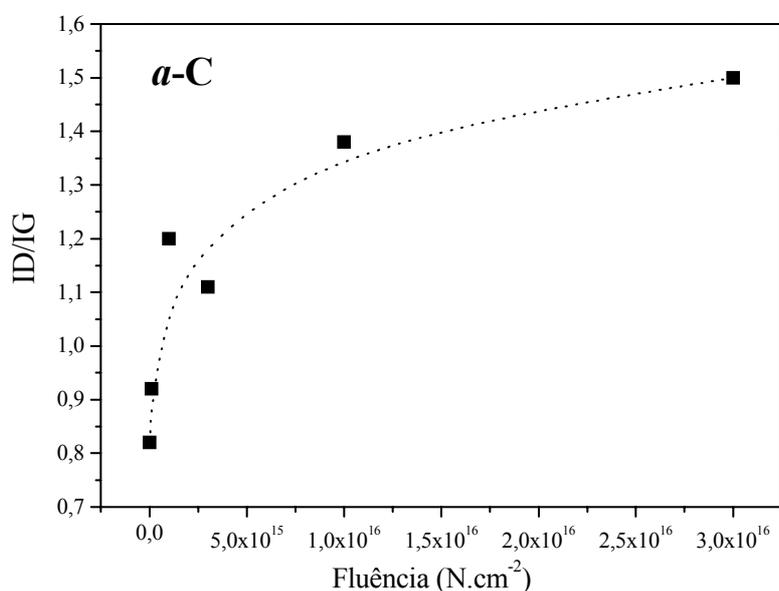


FIGURA 4.44. Razão das intensidades dos picos D e G (I_D/I_G) para o filme de *a*-C virgem e irradiado com N. A linha pontilhada guia os olhos.

(em comparação com a do *a*-C) é atingida. A razão das intensidades dos picos D e G (I_D/I_G) é relativamente alta, $\approx 1,3$, indicando a presença de anéis de carbono no filme virgem. No espectro da amostra virgem, bem como nos das amostras irradiadas, os sinais de fundo estão extraídos. É importante mencionar que tanto a amostra virgem como as irradiadas com fluências até 3×10^{15} N.cm⁻² apresentavam um fundo de fluorescência bastante alto, típico de materiais poliméricos hidrogenados. À medida que os filmes são irradiados, a fluorescência diminui e praticamente inexiste após fluências maiores do que 3×10^{15} N.cm⁻², indicando a perda das características poliméricas da amostra. O filme virgem apresenta maior transparência do que o filme de *a*-C, mas igualmente a este, à medida que é submetido à irradiação, a opacidade aumenta e a intensidade do pico Raman do Si do substrato diminui. Outra verificação importante é de que a razão I_D/I_G cresce pouco, de 1,3 para $\approx 1,6$ após 3×10^{16} N.cm⁻², mostrando que os sítios de anéis de carbono crescem pouco. Além disso, o alargamento dos dois picos G e D sugere a presença de distorções angulares nas ligações de carbonos sp^2 e conseqüentemente, uma tendência oposta à formação de sítios grafíticos planares (constituídos por anéis aromáticos), tal como observada nas irradiações das amostras de *a*-C. De forma similar ao filme de *a*-C irradiado, a estrutura atômica do filme

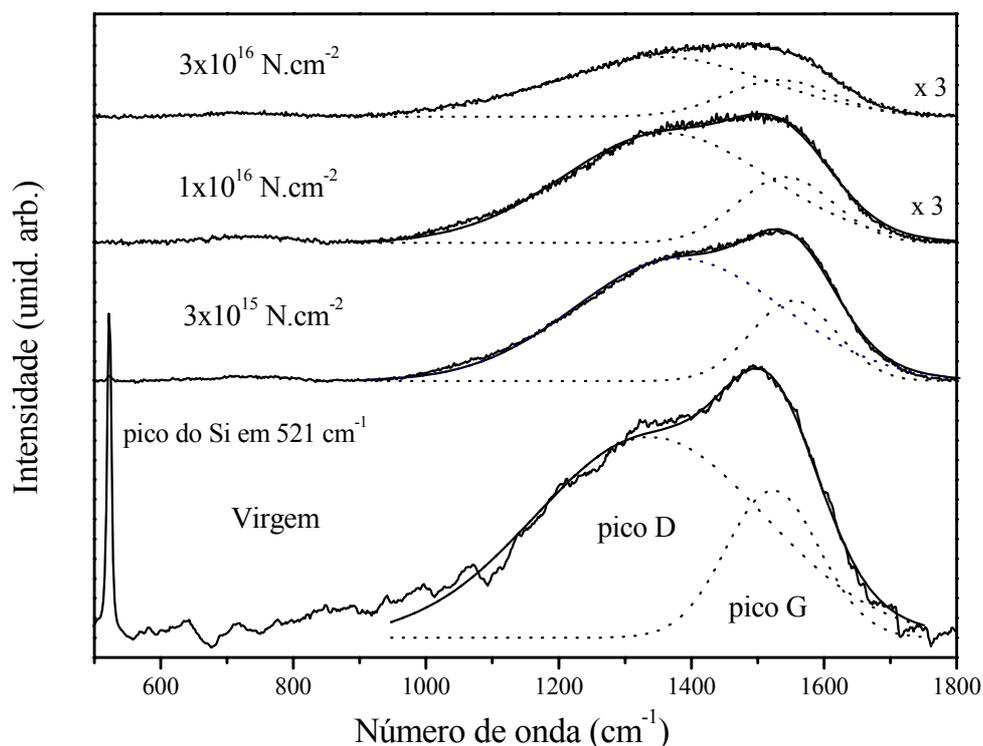


FIGURA 4.45. Espectros Raman dos filmes de *a*-C:H polimérico virgem e irradiados com N a 400 keV.

de *a*-C:H polimérico após irradiação apresenta sítios de anéis de carbono, mas com baixa ordem planar, característica da existência de anéis não hexagonais tais como pentágonos e heptágonos. Após altas fluências de irradiação, o espectro Raman do *a*-C:H polimérico tem um formato bastante similar ao observado no espectro Raman do filme de *a*-C irradiado à mesma fluência. Enfim, como discutido posteriormente, a perda de hidrogênio (ver subseção 4.2.3) e a perda das características poliméricas permitem a formação de uma estrutura de carbono mais compacta e rígida, formada por sítios de C-*sp*² interconectados (“*crosslinked*”).

Os espectros Raman dos filmes de fullereno apresentam as linhas Raman características dos modos vibracionais das moléculas de fullereno isoladas. Uma das amostras de fullereno submetidas a irradiação por N⁺ a 400 keV é composta por ≈85% de moléculas de C₆₀ e ≈15% de moléculas de C₇₀. Dessa forma, bem como mostrado na Fig. 4.46, o espectro Raman da amostra virgem apresenta uma mistura de picos Raman relacionados aos modos vibracionais de ambas moléculas de C₆₀ e C₇₀. As linhas mais intensas do C₆₀ estão localizadas em 273 (modo H_g), 493 e 1469 cm⁻¹

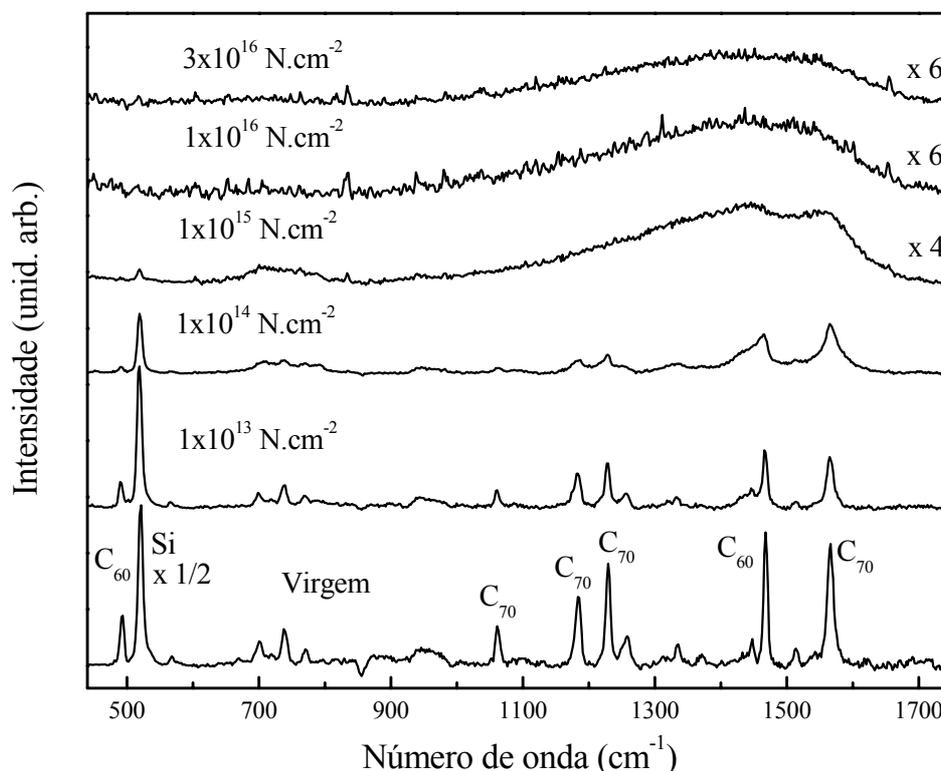


FIGURA 4.46. Espectros Raman dos filmes de fulereno virgem e irradiados com N a 400 keV.

(modos A_g) e as do C_{70} em 260, 1062, 1185, 1232 e 1568 cm^{-1} (modos D_{5h}) [54, 55]. Bem como mostrado na seção 4.1, a irradiação iônica resulta na indução de danos e na própria destruição das moléculas de fulereno. Ambas moléculas de C_{60} e C_{70} sofrem danos e são destruídas, resultando na diminuição de intensidade dos picos Raman referentes a seus modos vibracionais. À medida que as moléculas são destruídas, uma estrutura amorfa é formada, resultando no progressivo aumento da opacidade do filme. Inicialmente, o filme virgem apresenta uma transparência relativamente alta, demonstrada pela alta intensidade do pico do Si. Após fluência de $1 \times 10^{15} \text{ N.cm}^{-2}$, a intensidade do pico do silício é nula e uma completa destruição das moléculas de fulereno é observada, resultando na formação de uma camada de carbono amorfo, representada pela banda larga entre 1000 e 1700 cm^{-1} (superposição dos picos G e D característicos do carbono amorfo). Pode-se observar que para máxima fluência de irradiação o formato do espectro Raman do filme de fulereno irradiado é muito similar ao dos espectros dos filmes de a-C e a-C:H polimérico, para mesma fluência.

As Figs. 4.47, 4.48 e 4.49 apresentam respectivamente os espectros Raman dos filmes de

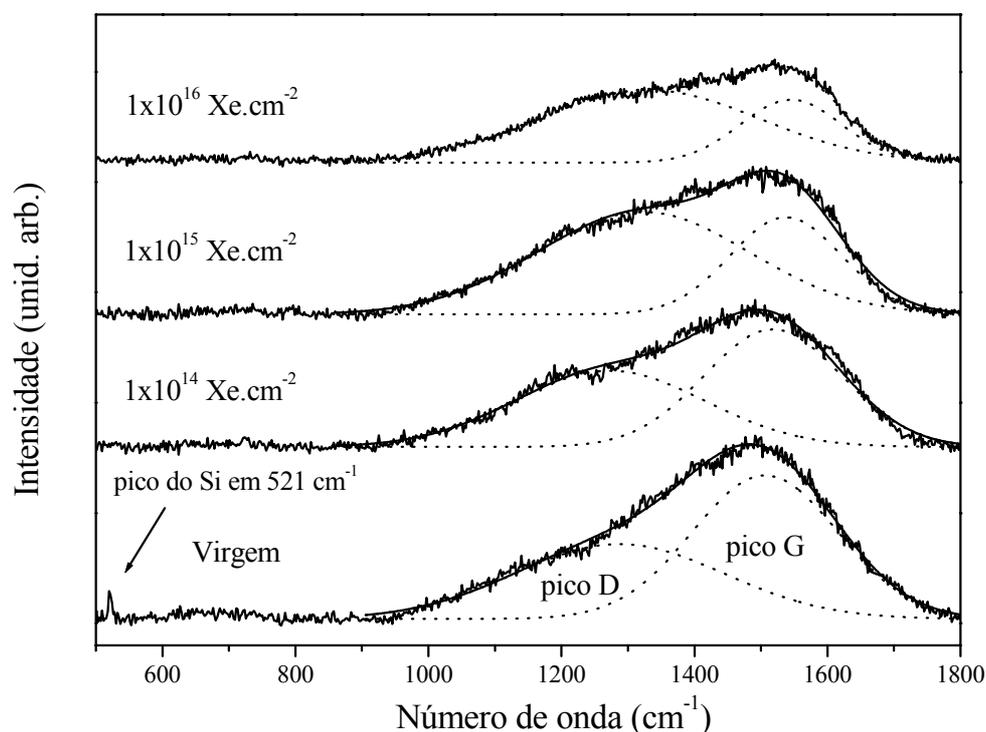


FIGURA 4.47. Espectros Raman dos filmes de *a*-C virgem e irradiados com Xe a 800 keV.

a-C, *a*-C:H polimérico e fullerita, virgem e irradiados com Xe⁺⁺ a 800keV. Os espectros estão ajustados por duas curvas gaussianas, caracterizando os picos D e G, indicando a formação de uma estrutura atômica muito similar. Em geral, a irradiação com Xe conduz a resultados similares aos encontrados nas irradiações com N. Entretanto, devido a sua alta taxa de deposição de energia (cerca de 3 vezes maior do que a do N a 400 keV), as modificações induzidas pela irradiação de Xe ocorrem para fluências mais baixas do que as induzidas pela irradiação de N. Fenômenos tais como o aumento da opacidade do filme à luz vermelha do laser acontecem em fluências mais

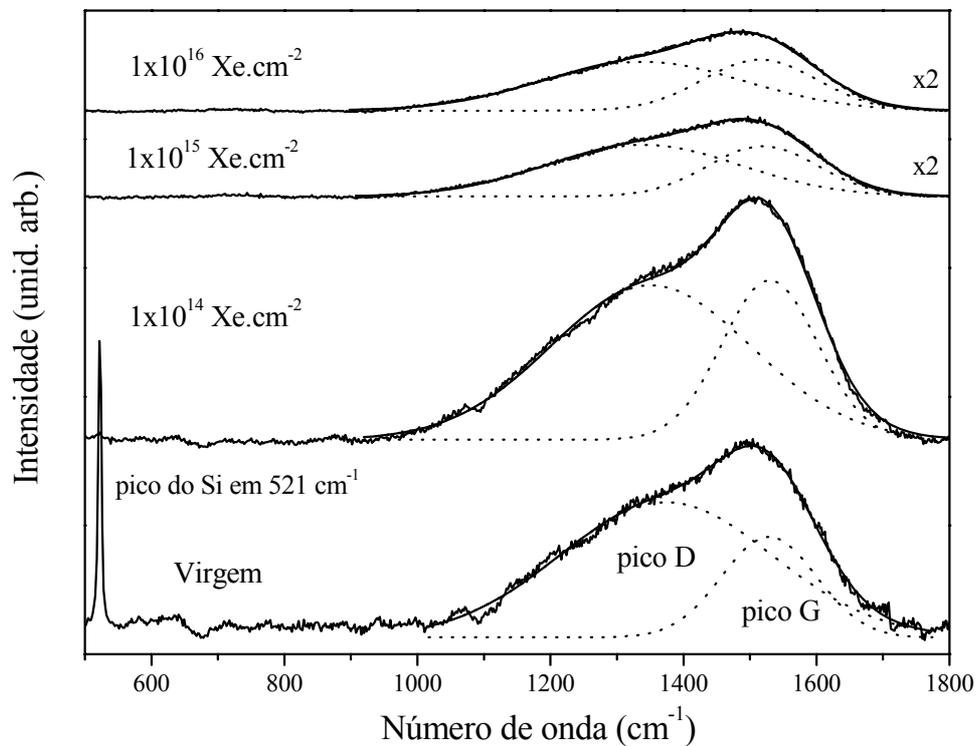


FIGURA 4.48. Espectros Raman dos filmes de *a*-C:H polimérico virgem e irradiados com Xe a 800 keV.

baixas para o Xe. Assim como nas irradiações com N, os picos G das amostras de *a*-C e *a*-C:H irradiadas sofrem um pequeno deslocamento para números de onda maiores, evidenciando o aumento dos sítios de C-*sp*². Os filmes de fulereno irradiados com Xe, contendo moléculas de C₆₀, apresentam a diminuição de intensidade dos seus picos Raman característicos, da mesma forma que nas irradiações com N. Após altas fluências de irradiação com Xe os três filmes apresentam, entre si, espectros Raman saturados e muito similares, contendo largos picos G e D, com razão I_D/I_G de aproximadamente 1,2. Embora muito semelhantes, os espectros dos filmes irradiados com N apresentam razões I_D/I_G um pouco maiores, aproximadamente 1,5. Isto pode indicar uma pequena, mas detectável, diferença no número e/ou tamanho de sítios de anéis de carbono formados.

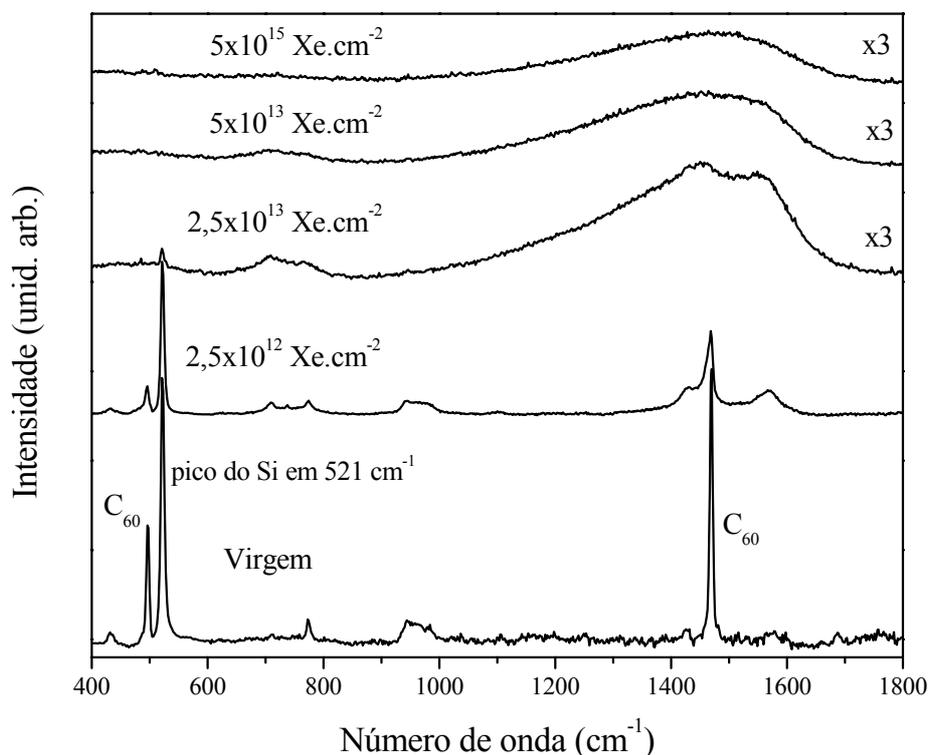


FIGURA 4.49. Espectros Raman dos filmes de fulereno virgem e irradiados com Xe a 800 keV.

4.2.3 Perda de Hidrogênio

A perda de hidrogênio e o decréscimo da quantidade de hidrocarbonetos é uma das diversas conseqüências da irradiação iônica em polímeros e estruturas poliméricas. Os espectros de FTIR das amostras virgem e irradiadas de *a*-C:H polimérico estão apresentados na Fig. 4.50. O espectro da amostra virgem mostra as várias linhas de absorção correspondentes aos modos vibracionais de estiramento das terminações de hidrocarbonetos na região de 2800-3100 cm⁻¹. A maioria dos modos vibracionais está associada a terminações saturadas do tipo *sp*³-CH_{*n*} (*n*=1-3). A tabela 4.4 lista o número de onda e a correspondência estrutural de cada modo vibracional [56]. À medida que o filme de *a*-C:H polimérico é submetido a irradiação com N, as intensidades dos picos de absorção diminuem, caracterizando o decréscimo da concentração de hidrocarbonetos na amostra. Em 3×10¹⁶ N.cm⁻², nenhum modo vibracional de estiramento C-H é observado. É importante mencionar que nenhuma evidência significativa da presença de hidrocarbonetos foi observada nos espectros de infra-vermelho dos filmes de *a*-C e fulereno.

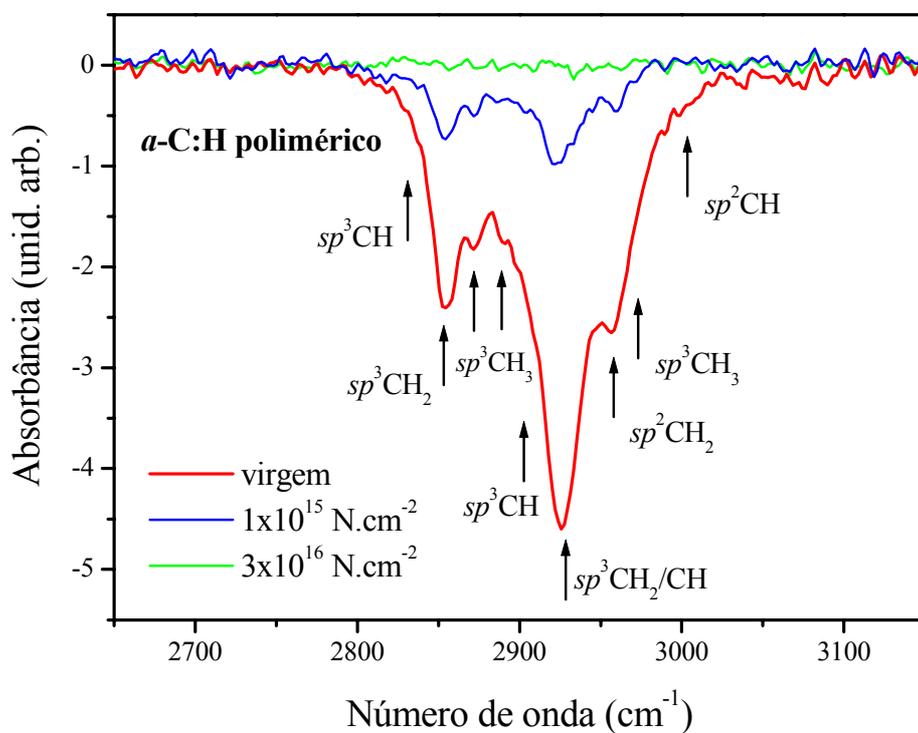


FIGURA 4.50. Espectros de FTIR dos filmes de *a*-C:H polimérico virgem e irradiados com N, na região dos modos vibracionais de estiramento C-H.

Tabela 4.4: Número de onda e correspondentes modos vibracionais C-H na região de 2800-3000 cm⁻¹ [56].

Número de onda (cm ⁻¹)	modos vibracionais
2830	<i>sp</i> ³ CH (aldeído)
2855	<i>sp</i> ³ CH ₂ (simétrico)
2870	<i>sp</i> ³ CH ₃ (simétrico)
2885	<i>sp</i> ³ CH ₃
2900	<i>sp</i> ³ CH
2930	<i>sp</i> ³ CH ₂ /CH (assimétrico)
2955	<i>sp</i> ² CH ₂ (alifático)
2970	<i>sp</i> ³ CH ₃ (assimétrico)
3000	<i>sp</i> ² CH (alifático)

Utilizando a reação nuclear ${}^1\text{H}({}^{15}\text{N},\alpha\gamma){}^{12}\text{C}$, ressonante a 6,385 MeV, foi possível medir a concentração atômica de hidrogênio nos filmes de a-C:H polimérico, a-C e fulereo, antes e após cada fluência de irradiação. As Figs. 4.51 e 4.52 mostram respectivamente os perfis

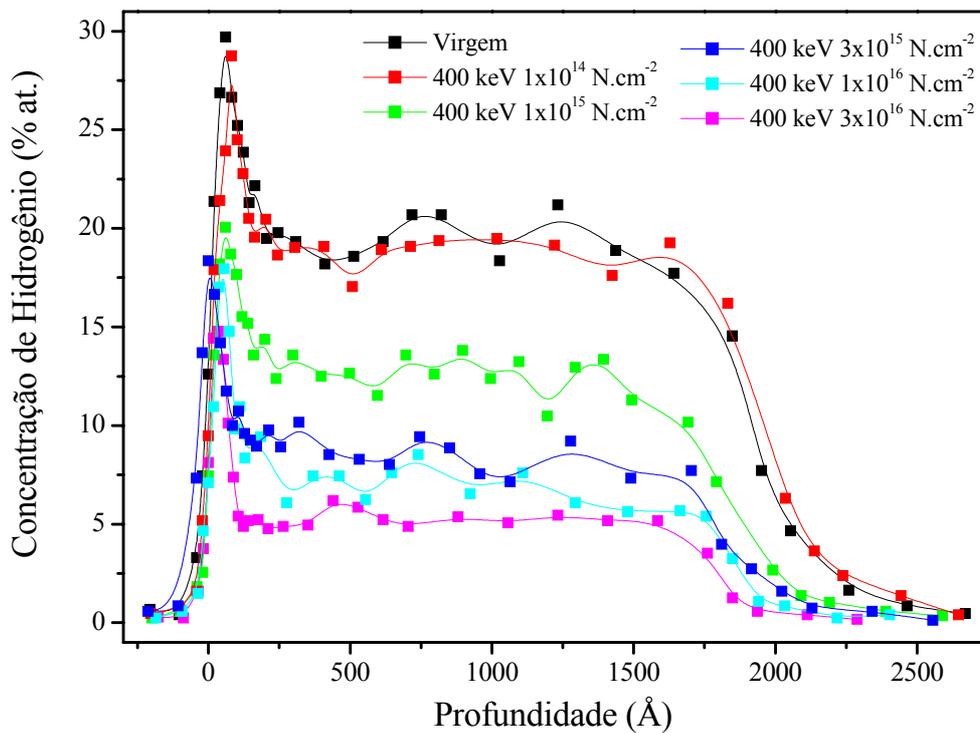


FIGURA 4.51. Perfis de profundidade da concentração atômica de hidrogênio nos filmes de a-C:H polimérico virgem e irradiados com N, medidos através da reação nuclear ${}^1\text{H}({}^{15}\text{N},\alpha\gamma){}^{12}\text{C}$. As linhas cheias são para guiar os olhos.

de concentração de hidrogênio em função da profundidade da amostra para o filme de a-C:H polimérico e para os filmes de fulereo e a-C. O perfil de concentração de hidrogênio obtido para a amostra virgem de a-C:H revela a existência de um pico superficial e estreito de hidrogênio, com concentração aproximada de 30% at., e um platô ao redor de 20% at. em toda extensão do filme, cuja espessura é de ≈ 2000 Å. A possível origem do pico de superfície se dá pela estabilização e saturação de “*dangling bonds*” (usualmente encontradas em maior número nas superfícies de filmes) por átomos de hidrogênio. À medida que o filme é irradiado com N, a concentração de hidrogênio diminui gradativamente, tanto na superfície como em todo o filme. Os perfis de

concentração das amostras irradiadas apresentam, embora com uma porcentagem de concentração menor, um formato similar ao da amostra virgem, ou seja, um pico superficial e um platô de concentração em toda extensão do filme. Após irradiação com fluência de 3×10^{16} N.cm², a concentração de hidrogênio no platô é de $\approx 5\%$ at., enquanto na superfície esta é de $\approx 14\%$ at. Além disto, é possível observar um fenômeno progressivo de compactação dos filmes em função da fluência de irradiação. Este fenômeno será abordado na subseção 4.2.7.

A Fig. 4.52 apresenta os perfis de concentração de hidrogênio para os filmes de fulereno (a) e a-C (b). Ambos perfis apresentam um pico de superfície e um platô de concentração. Contudo, a

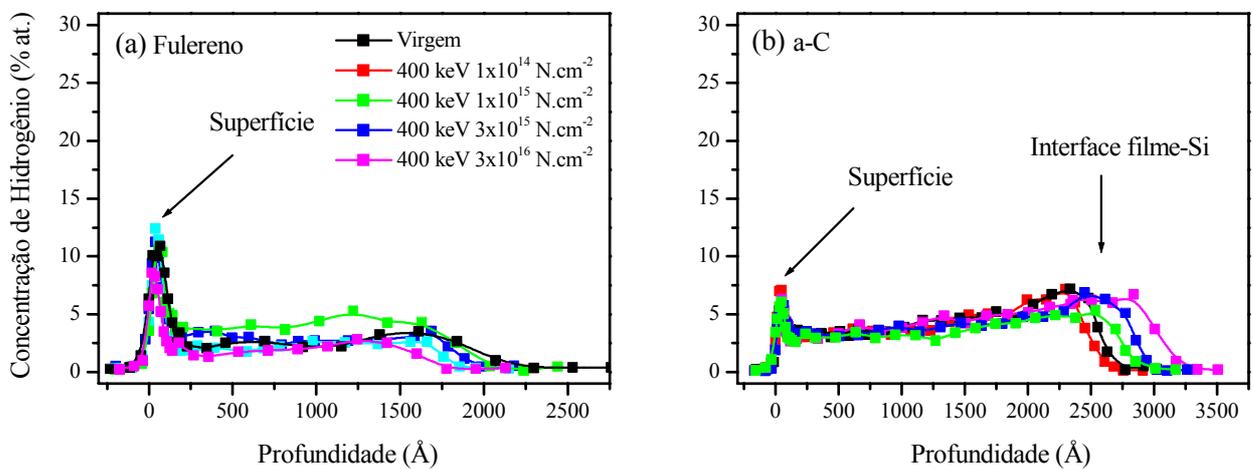


FIGURA 4.52. Perfis de profundidade da concentração atômica de hidrogênio nos filmes virgens e irradiados com N de (a) fulereno e (b) a-C, medidos através da reação nuclear ${}^1\text{H}({}^{15}\text{N}, \alpha\gamma){}^{12}\text{C}$.

irradiação com N não traz significativas variações nas concentrações de hidrogênio para ambos os filmes, pois este, provavelmente, encontra-se preso (“trapped”) na estrutura atômica desses filmes. As concentrações de platô no filme de fulereno e a-C encontram-se respectivamente ao redor de 3% e 4% at..

Considerando a média das concentrações de hidrogênio nas extensões de cada filme e graficando-as como função da fluência e da densidade total de energia depositada nas irradiações, obtém-se informações quanto à dinâmica da perda de hidrogênio. A Fig. 4.53 mostra o progressivo decréscimo da concentração de hidrogênio do filme de a-C:H polimérico, bem como as curvas

de concentração constantes dos filme de fulereno e *a*-C. Após altas fluências de irradiação, a quantidade de hidrogênio na amostra de *a*-C:H polimérico satura em aproximadamente 5% at., ficando próximo aos valores constantes de concentração de hidrogênio dos filmes de fulereno e *a*-C.

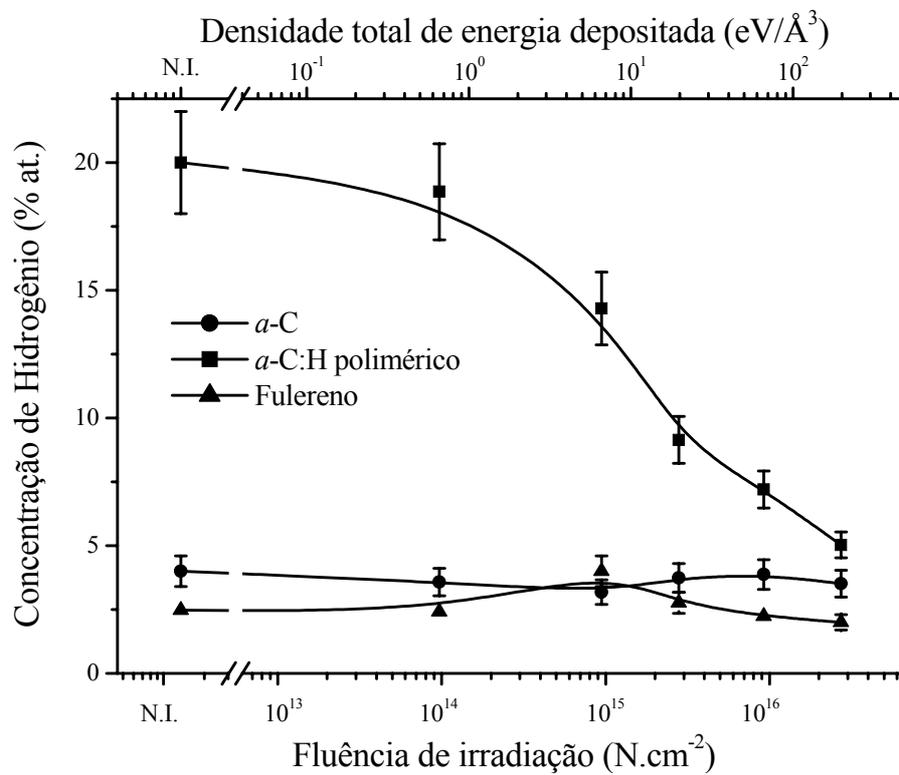


FIGURA 4.53. Concentração atômica de hidrogênio nos filmes de fulereno, *a*-C e *a*-C:H polimérico em função da fluência de irradiação de N e da densidade total de energia depositada.

Analisando as amostras de *a*-C:H irradiadas com Xe, observa-se também o fenômeno de perda de hidrogênio e a conseqüente diminuição das intensidades dos picos de absorção dos modos vibracionais de hidrocarbonetos nos espectros de FTIR (Fig. 4.54). Entretanto, as medidas dos

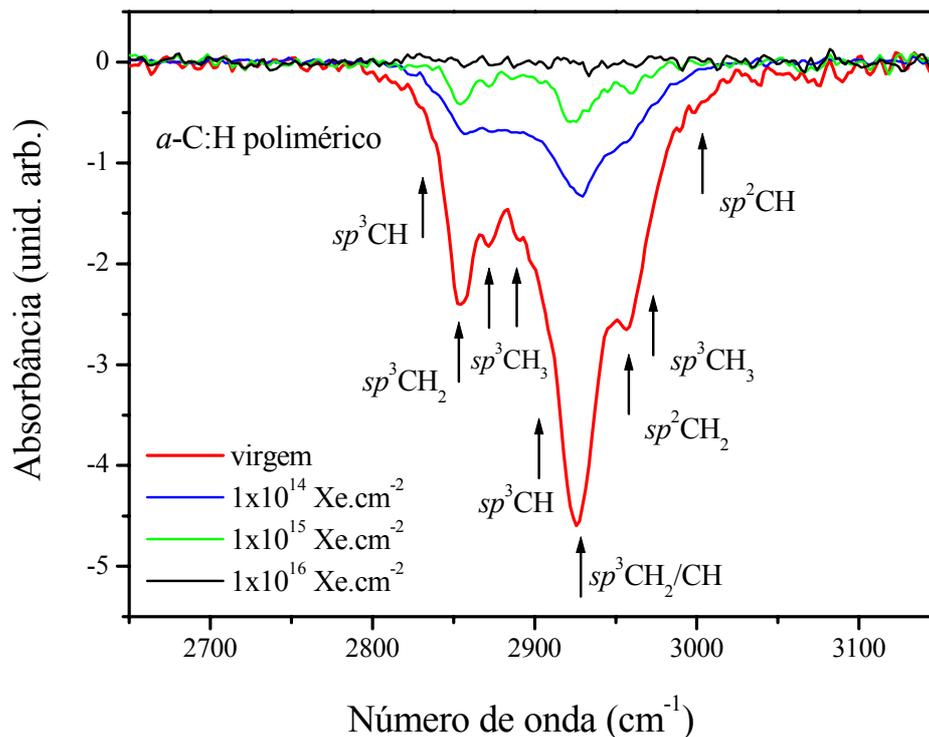


FIGURA 4.54. Espectros de FTIR dos filmes de *a*-C:H polimérico virgem e irradiados com Xe, na região dos modos vibracionais de estiramento C-H.

perfis em profundidade das concentrações de hidrogênio das amostras virgem e irradiadas de *a*-C:H mostram que, mesmo após máxima fluência de $1 \times 10^{16} \text{ Xe.cm}^{-2}$, correspondendo a uma densidade de energia depositada de 280 eV.Å^{-3} , as concentrações de hidrogênio na extensão da amostra saturam em aproximadamente 11% at (Fig. 4.55). Graficando as concentrações médias de hidrogênio (no platô) dos filmes de *a*-C:H polimérico, *a*-C e fulereno, em função da fluência de irradiação de Xe e da densidade total de energia depositada, pode-se observar claramente este fenômeno de saturação (Fig. 4.56). O gráfico mostra que embora a queda na concentração de hidrogênio nas amostras poliméricas irradiadas com Xe seja mais acentuada, em função da fluência

de irradiação, do que nas irradiadas com N, o valor final de hidrogênio retido na amostra irradiada com Xe é significativamente mais elevado do que o obtido pela irradiação com N. É importante mencionar que o fato do espectro de FTIR da amostra polimérica irradiada com máxima fluência de Xe não apresentar sinais das linhas de estiramento C-H não contradiz o resultado da análise por reação nuclear que evidencia a presença de 11% at. de hidrogênio. Devido à grande diminuição da transparência do filme na região do visível e do infravermelho (ver subseção 4.2.5), sinais relativos a pequenas quantidades de hidrocarbonetos no espectro de FTIR podem não ser detectáveis.

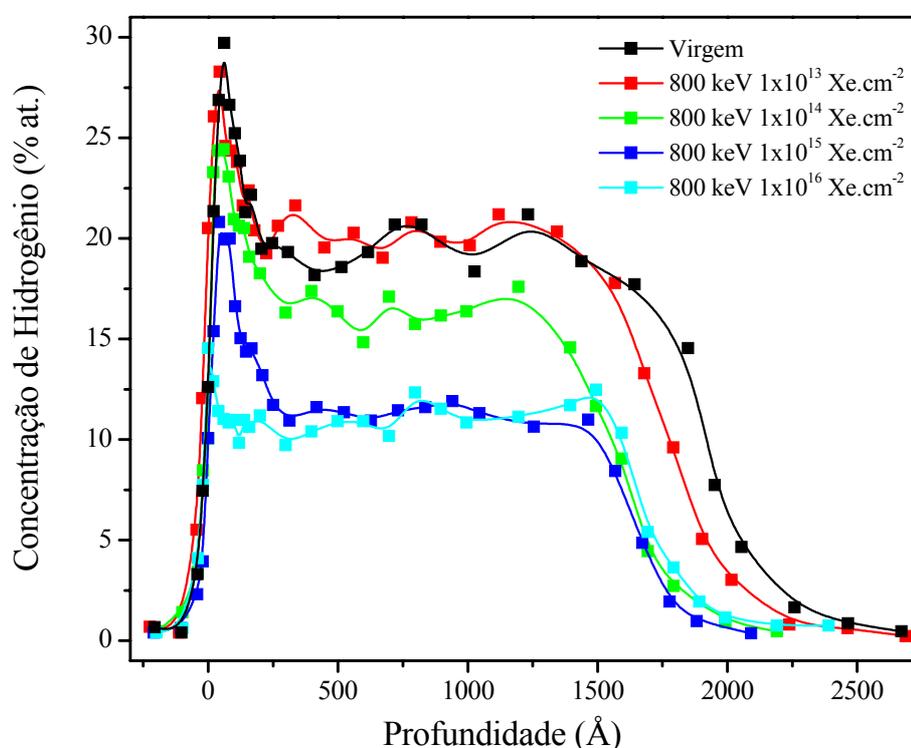


FIGURA 4.55. Perfis de profundidade da concentração atômica de hidrogênio nos filmes de *a*-C:H polimérico virgem e irradiados com Xe, medidos através da reação nuclear ${}^1\text{H}({}^{15}\text{N},\alpha\gamma){}^{12}\text{C}$.

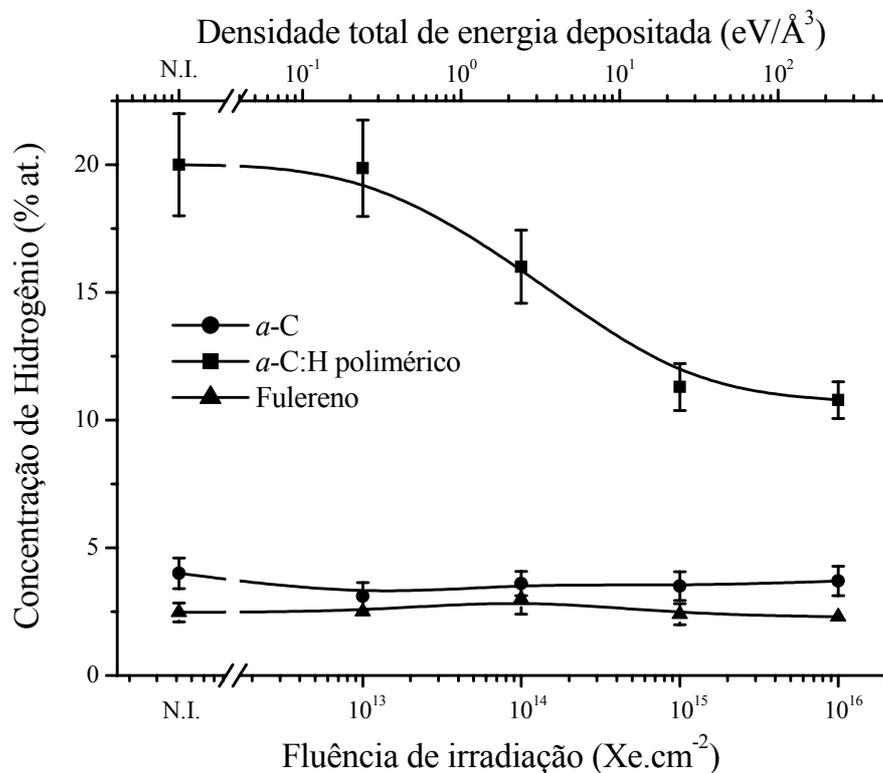


FIGURA 4.56. Concentração atômica de hidrogênio nos filmes de fulereo, a-C e a-C:H polimérico em função da fluência de irradiação de Xe e da densidade total de energia depositada.

4.2.4 Adsorção de Oxigênio

A incorporação de oxigênio durante o crescimento dos filmes de a-C:H polimérico, embora pequena, existe devido à alta pressão da câmara, se comparada com a pressão de deposição dos filmes de a-C não hydrogenados. As medidas realizadas através do uso da reação nuclear elástica $^{16}\text{O}(\alpha,\alpha)^{16}\text{O}$ mostram que a incorporação de oxigênio se estende por todo o filme e apresenta concentrações menores do que 5 % at. para o filme virgem (Fig. 4.57). Após $1 \times 10^{15} \text{ N.cm}^{-2}$, a concentração de oxigênio cresce um pouco e atinge um máximo de ≈ 6 % at., indicando a possível adsorção de oxigênio após a irradiação. Entretanto, aumentando a fluência de irradiação, a concentração de oxigênio diminui em toda a extensão do filme, alcançando valores menores do que 1,5 % at.. A partir destes resultados pode-se observar que a irradiação induz à perda gradual de oxigênio no filme. Contudo, a adsorção de oxigênio em fluências iniciais pode ser explicada pelo fato de que as irradiações a baixas fluências criam ligações instáveis ou não pareadas, que

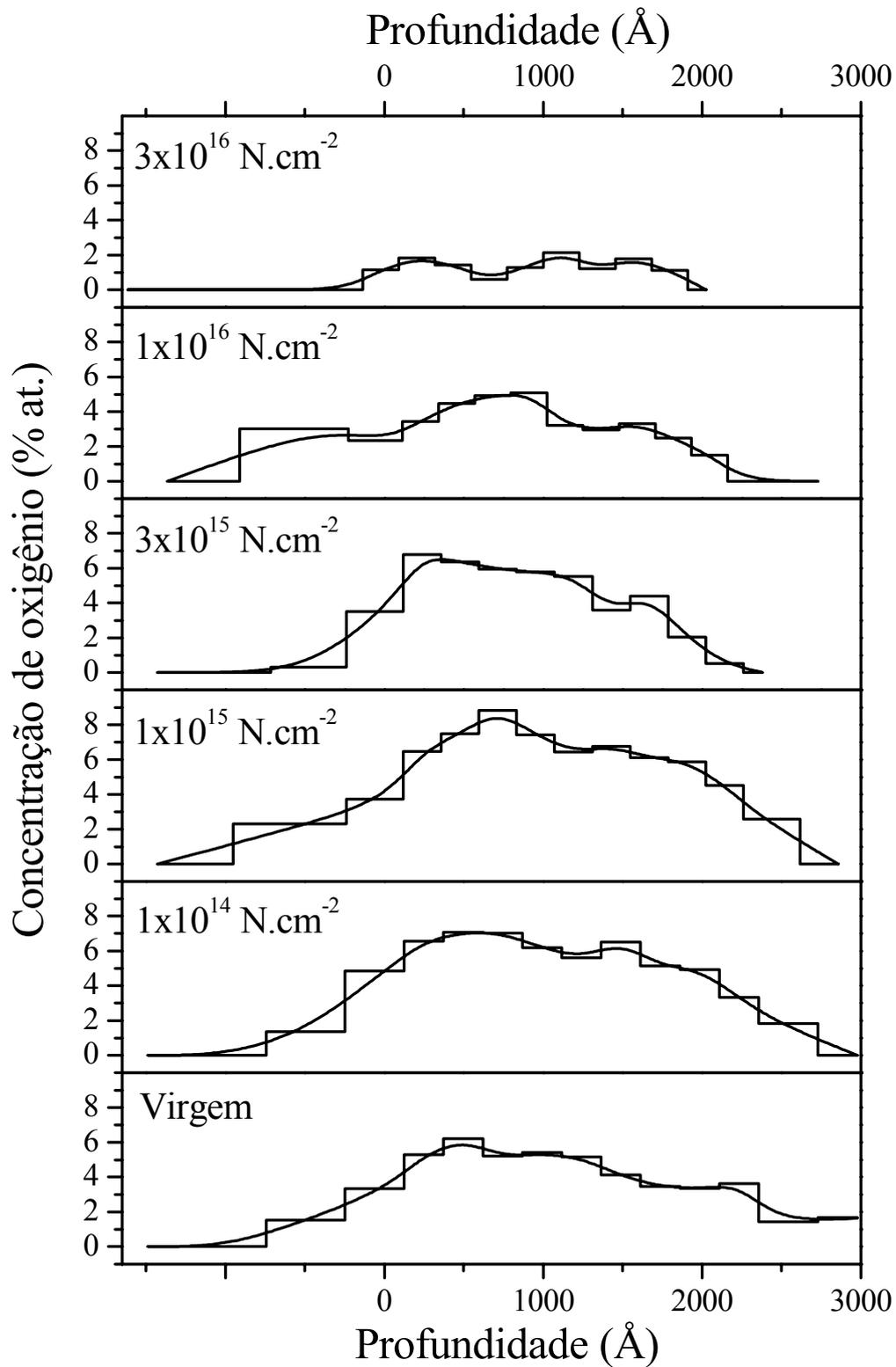


FIGURA 4.57. Perfis de profundidade da concentração atômica de oxigênio nos filmes de a-C:H polimérico virgem e irradiados com N, medidos através da reação nuclear elástica $^{16}\text{O}(\alpha,\alpha)^{16}\text{O}$.

ao contato com o meio externo, são estabilizadas pelo oxigênio. O rápido processo de perda de hidrogênio, durante as fluências iniciais, cria zonas instáveis quimicamente. Diferentemente, após fluências elevadas, o processo de perda de hidrogênio já encontra-se em equilíbrio e a reestruturação de ligações químicas instáveis através de ligações C-C faz com que a probabilidade de adsorção de oxigênio externo diminua.

4.2.5 Espectrofotometria UV-VIS-NIR

A técnica de espectrofotometria na região do ultravioleta até o infravermelho próximo permite a análise das características ópticas de semicondutores, justamente na região energética relativa ao gap entre as bandas de valência e condução. Sendo assim, a partir de medidas de transmitância e reflectância totais, na região entre 200 e 2500nm, é possível, utilizando as relações de Kramers-Kronig [57], determinar o gap óptico de um semicondutor.

Com o propósito de facilitar as medidas de transmitância e reflectância totais dos filmes de carbono, utilizaram-se substratos de quartzo, cujo coeficiente de absorção óptica é muito baixo no intervalo de comprimento de onda utilizado para a análise. A Fig. 4.58 mostra os espectros de transmissão e reflexão óptica do substrato de quartzo utilizado nas análises de espectrofotometria dos filmes de a-C, a-C:H polimérico e fulereo. Pode-se observar que, em toda a região de análise, o substrato apresenta alta transparência total de aproximadamente 90% e uma reflectância ao redor de 10%.

Na Fig. 4.59 é apresentado um conjunto de espectros típicos de transmitância (a) e reflectância (b) do filme de a-C:H polimérico virgem e irradiado. A amostra virgem apresenta um índice elevado de transparência na região entre 750 e 2500 nm e alto coeficiente de absorção óptica para comprimentos de onda menores. À medida que o filme é submetido a irradiação, a transmitância óptica para comprimentos de onda mais altos diminui e conseqüentemente a reflectância aumenta um pouco. O resultado é uma maior absorção óptica da radiação de menor energia, evidenciando uma diminuição do gap óptico da amostra. Este fato é corroborado pela observação da diminuição do pico do substrato de Si devido à progressiva opacidade à luz vermelha do laser (632,9 nm), durante os experimentos de espectroscopia Raman. Da mesma forma, as medidas dos filmes de fulereo e a-C evidenciam comportamentos similares, ou seja, o aumento da opacidade à luz visível e ao infravermelho, em função da fluência de irradiação. Contudo, é

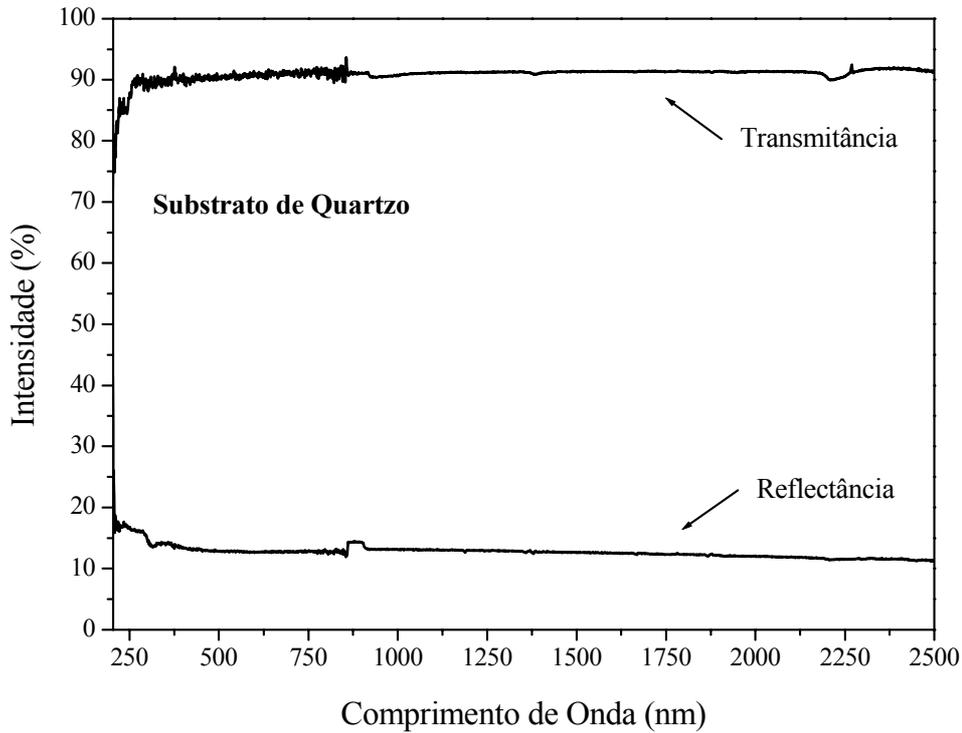


FIGURA 4.58. Espectros de transmitância e reflectância totais do substrato de quartzo na região de 200 a 2500nm.

importante mencionar que a amostra virgem de *a*-C naturalmente já apresentava certa opacidade antes da irradiação.

A partir das medidas de transmitância e reflectância dos três filmes de carbono, um procedimento numérico, baseado na aproximação de Tauc, foi adotado para o cálculo dos respectivos “gaps” ópticos [58]. Segundo a aproximação de Tauc, considera-se a borda das bandas de valência e de condução de um semiconductor como sendo uma parábola. Desta forma, o gap óptico é definido pelo Tauc gap (E_{Tauc}), tal que:

$$(\alpha h\nu)^{\frac{1}{2}} = B^{\frac{1}{2}} (h\nu - E_{Tauc}), \quad (4.65)$$

onde $h\nu$ é a energia do fóton, α é o coeficiente de absorção e B é uma constante. O coeficiente de absorção α de uma dada amostra, que é função da energia do fóton, pode ser calculado através das medidas de transmitância (T) e reflectância (R) totais para um dado comprimento de onda pela seguinte relação:

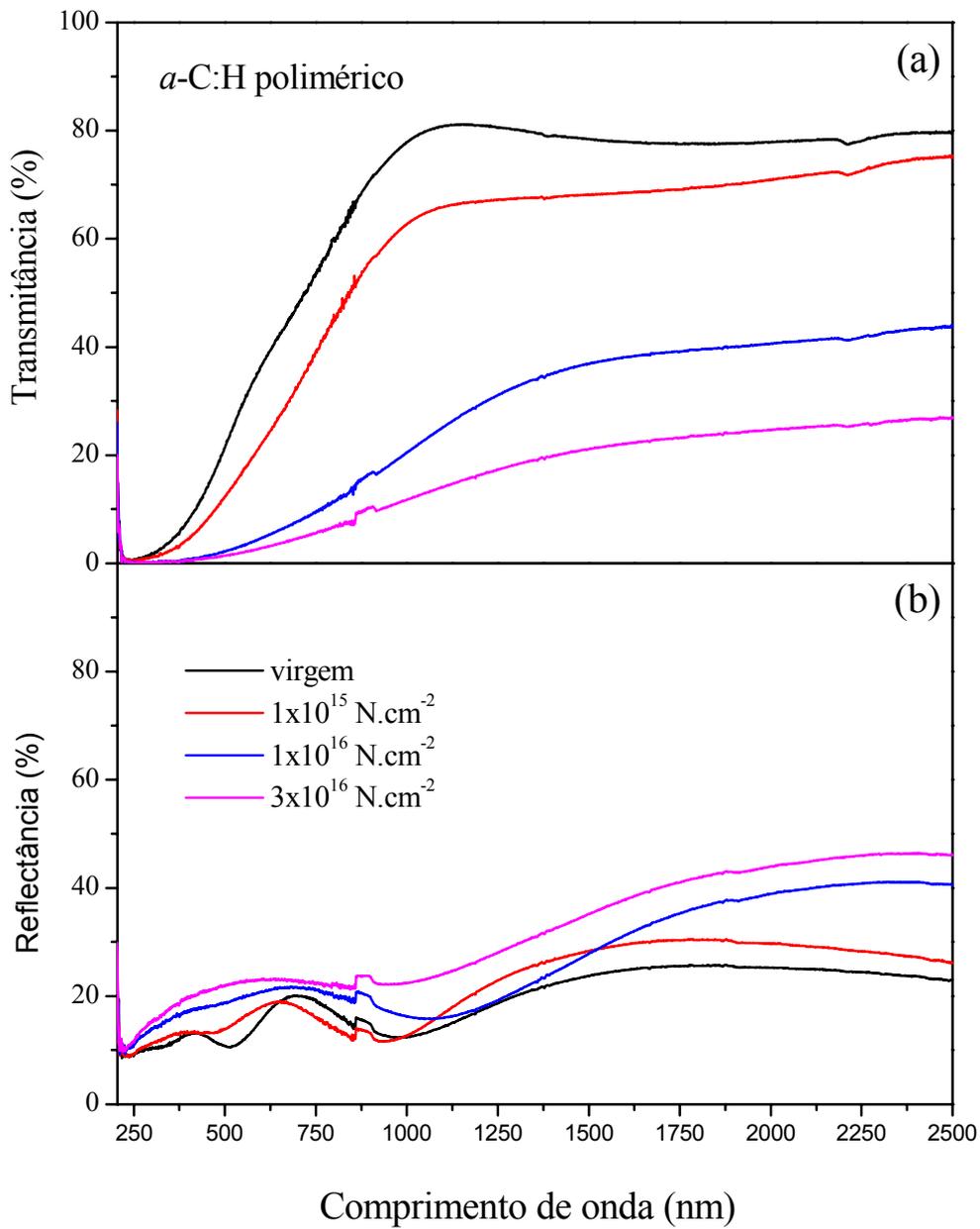


FIGURA 4.59. Espectros de (a) transmitância e (b) reflectância totais das amostras de *a*-C:H polimérico virgem e irradiadas com N, na região de 200 a 2500nm.

$$[1 - R^2 \exp(-2\alpha t)] T = (1 - R)^2 \exp(\alpha t), \quad (4.66)$$

onde t é a espessura da amostra.

Fazendo um gráfico de $(\alpha h\nu)^{\frac{1}{2}}$ versus $h\nu$, gráfico de Tauc, é possível obter o valor de E_{Tauc} , quando $(\alpha h\nu)^{\frac{1}{2}} = 0$. A Fig. 4.60 mostra o gráfico de Tauc para as amostras virgem e irradiadas do filme de a-C:H polimérico. Para obter o valor do gap (E_{Tauc}), basta ajustar e extrapolar uma reta até o eixo $(\alpha h\nu)^{\frac{1}{2}} = 0$.

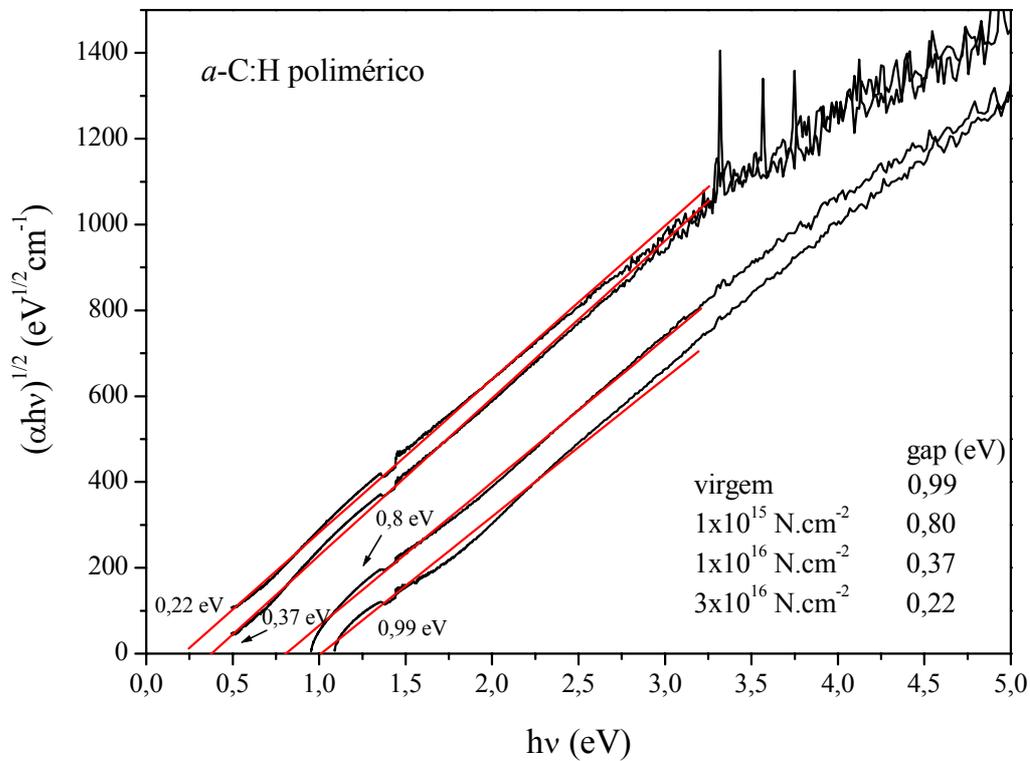


FIGURA 4.60. Gráfico de Tauc para as amostras de a-C:H polimérico virgem e irradiados com N. As retas em vermelho correspondem a ajustes lineares, cujas extrapolações até o eixo $(\alpha h\nu)^{\frac{1}{2}} = 0$ definem os valores respectivos de gap óptico.

A tabela 4.5 mostra os valores de gap Tauc obtidos para os filmes de fulereno, a-C e a-C:H polimérico através das medidas de T e R , antes e após a irradiação com N. Pode-se observar que o Tauc gap dos três filmes diminui em função da fluência de irradiação. Após máxima fluência, $3 \times 10^{16} \text{ N.cm}^{-2}$ os gaps das três amostras convergem para valores similares de $\approx 0,2 \text{ eV}$. Os valores

do gap das amostras virgens e sua diminuição em função da fluência de irradiação, conduzem a uma explicação a cerca da transparência e da progressiva opacidade dos filmes à radiação de menor energia.

Tabela 4.5: Gaps ópticos de Tauc para os filmes virgens e irradiados a diferentes fluências de N.

Fluência (N.cm⁻²)	E_{Tauc} (a-C) (eV)	E_{Tauc} (a-C:H) (eV)	E_{Tauc} (fulerita) (eV)
virgem (não irr.)	0,65	0,99	1,95
1 × 10 ¹⁵	0,80	1,07
3 × 10 ¹⁵	0,50
1 × 10 ¹⁶	0,30	0,37	0,36
3 × 10 ¹⁶	0,25	0,22	0,21

Considerando agora os resultados das irradiações com Xe, pode-se observar, em geral, um comportamento semelhante ao obtido pelas irradiações com N. Ou seja, os três filmes apresentam uma diminuição na transparência à luz visível e ao infravermelho. De forma similar, os respectivos gaps de Tauc das amostras fulereo, a-C e a-C:H polimérico, decrescem em função da fluência de irradiação, tal como mostrado na tabela 4.6. Entretanto, após máxima fluência, 1 × 10¹⁶ Xe.cm⁻², os gaps das três amostras convergem para valores similares entre si, ≈0,5 eV, mas acima dos valores obtidos com a irradiação de N, ≈0,2 eV.

Tabela 4.6: Gaps ópticos de Tauc para os filmes virgens e irradiados a diferentes fluências de Xe.

Fluência (Xe.cm⁻²)	E_{Tauc} (a-C) (eV)	E_{Tauc} (a-C:H) (eV)	E_{Tauc} (fulerita) (eV)
virgem (não irr.)	0,65	0,99	1,95
1 × 10 ¹⁶	0,48	0,51	0,45

Na subsecção 1.4.4 foram apresentadas as características ópticas dos carbonos amorfos. O carbono amorfo é um semicondutor cujas bordas das bandas de valência e condução são determinadas pela quantidade e configuração de carbonos em hibridização sp^2 . O fato é que as ligações π , originadas entre carbonos sp^2 , introduzem estados π de valência e π^* de condução, cujas energias situam-se mais próximas da energia de Fermi do que as dos estados σ e σ^* , cuja origem provém de ligações σ entre carbonos sp^2 e/ou sp^3 . Sendo assim, os estados π e π^* definem o gap óptico no carbono amorfo e, portanto, é possível associar diretamente as medidas de gap óptico

com a configuração de carbonos sp^2 . A Fig. 4.61 mostra um gráfico das medidas de gaps de Tauc contra a fração de carbonos sp^2 em filmes de carbonos amorfos realizadas por diversos autores⁷. O conjunto de dados da literatura conduz a uma relação universal entre o gap óptico e a fração de carbonos sp^2 para o carbono amorfo. A curva de dados apresenta um comportamento exponencial e mostra que grandes concentrações de estados sp^2 implicam em baixo gap óptico, e vice-versa. Dessa forma, a partir dos valores de E_{Tauc} (obtidos através das medidas de espectrofotometria) e utilizando o ajuste exponencial dos dados da Fig. 4.61, pode-se inferir a fração de carbonos sp^2 dos filmes de carbono irradiados.

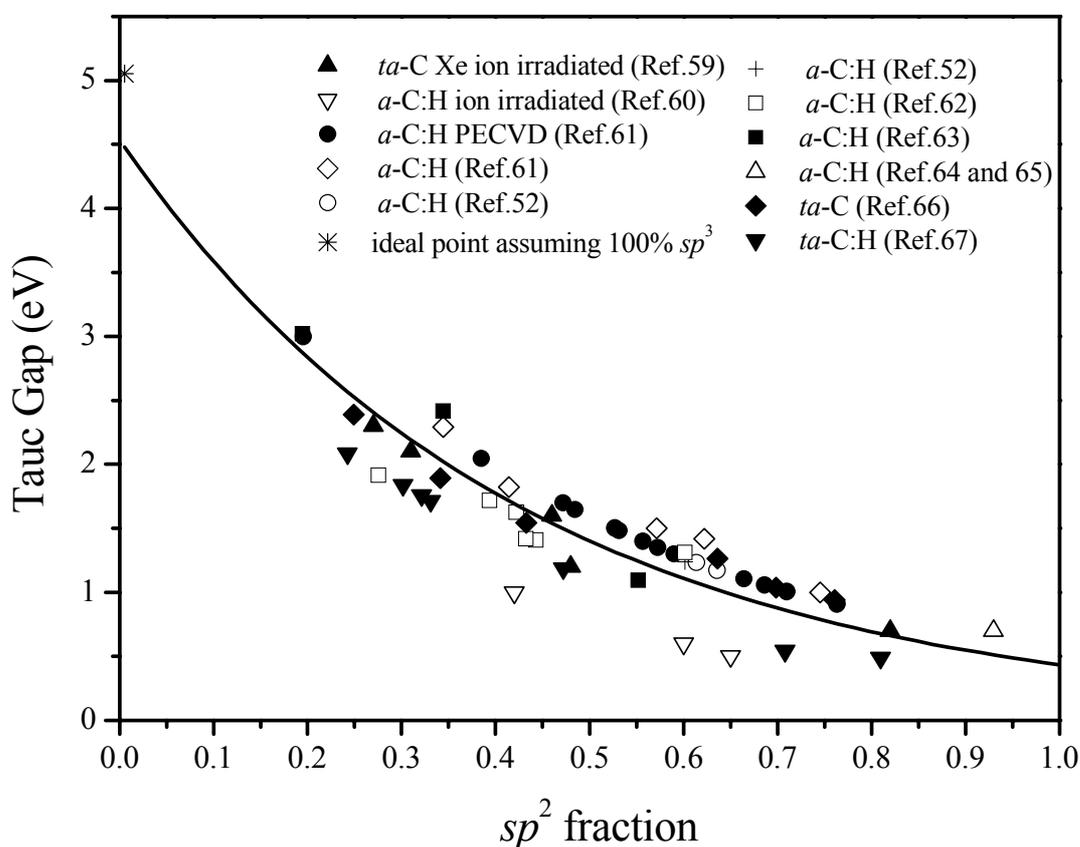


FIGURA 4.61. Correlação entre o Tauc “gap” e a fração de estados sp^2 de carbonos amorfos, referentes a diversos trabalhos publicados na literatura.

⁷ As medidas de fração de carbonos sp^2 foram realizadas através de técnicas de NMR, EELS.

4.2.6 Propriedades Nanomecânicas

As propriedades mecânicas de um sólido estão intimamente relacionadas à conectividade das ligações químicas do material. O sólido de C₆₀, conhecido como fullerita, é constituído por moléculas de C₆₀ ligadas entre si por forças de Van der Waals, formando, em temperatura e pressão ambientes, uma estrutura cristalina tipo FCC, na qual cada molécula situa-se num dos pontos de equilíbrio, formando uma supercela. Devido a fraca força das ligações Van der Waals, as moléculas de C₆₀ são facilmente deslocadas de suas posições de equilíbrio ao sofrerem alguma força externa. Como resultado, o filme de C₆₀ apresenta baixa rigidez e elasticidade. A Fig. 4.62 (a) apresenta as curvas de carga/descarga versus penetração da ponta de diamante durante testes de nanoindentação nos filmes de fullereno virgem e irradiado com máxima fluência. Pode-se observar que a penetração da ponteira de diamante no filme virgem é extensa mesmo para cargas baixas. A componente de deformação plástica é bastante grande e a recuperação elástica medida é de apenas 18% para cargas de 0,3 mN. Para cargas maiores do que 1mN, a ponta começa a penetrar no substrato de Si e conseqüentemente um comportamento mais elástico é observado na curva de carga/descarga desta região⁸. Quando o filme de fullereno é submetido a irradiação com N, suas propriedades mecânicas se alteram drasticamente. Aumentando a fluência de irradiação, o filme é progressivamente transformado em um material mais elástico e para fluência de 3×10^{16} N.cm⁻², sua recuperação elástica alcança $\approx 75\%$.

As Figs. 4.63 (a) e (b) apresentam respectivamente as micrografias da região nanoindentada da amostra de fullereno virgem e irradiada com 3×10^{16} N.cm⁻². As imagens foram obtidas por microscopia óptica em campo claro e utilizando um aumento total de 1000×. Pode-se observar, em ambas as imagens, a marca triangular referente a penetração da ponta de diamante do nanoindentador, cujo formato é piramidal com base triangular (tipo Berkovich). A imagem do filme virgem (a) mostra deformações plásticas decorrentes do teste de nanoindentação. Ao redor da marca triangular, pode-se observar elevações resultantes do escoamento do filme durante as penetrações da ponteira de diamante. Afim de obter melhor informação do processo de deformação plástica nos filme de fullereno, análises utilizando microscopia de força atômica foram realizadas. A Fig. 4.64 apresenta uma imagem topográfica em três dimensões de uma região nanoindentada do filme virgem de fullereno. Pode-se observar claramente o comportamento plástico do material

⁸ O silício cristalino apresenta módulo Young característico de 200 GPa.

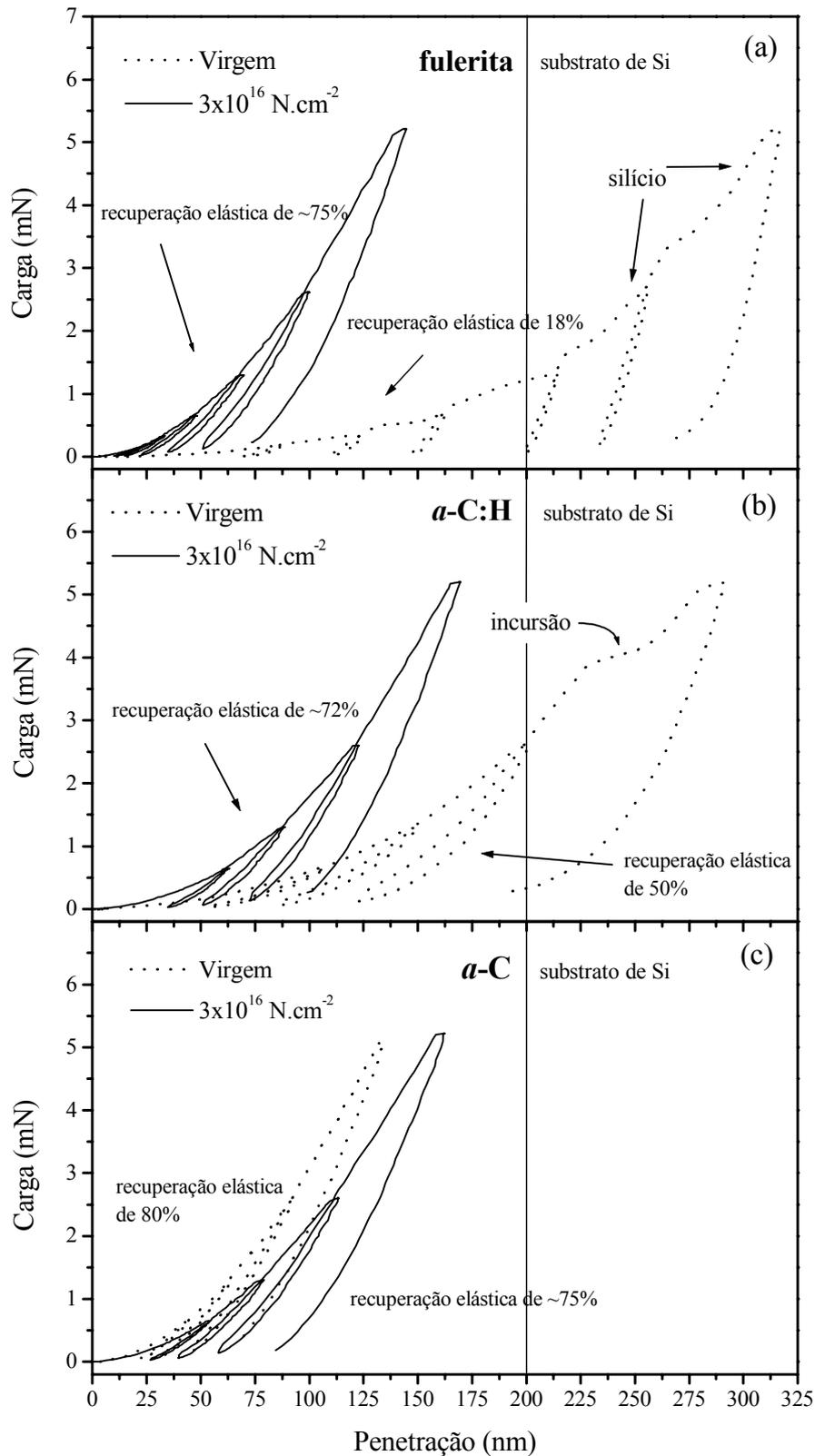


FIGURA 4.62. Curvas de carga/descarga versus penetração em profundidade nos testes de nanoindentação, para as amostras virgens e irradiadas de (a) fulereno, (b) a-C:H polimérico e (c) a-C.

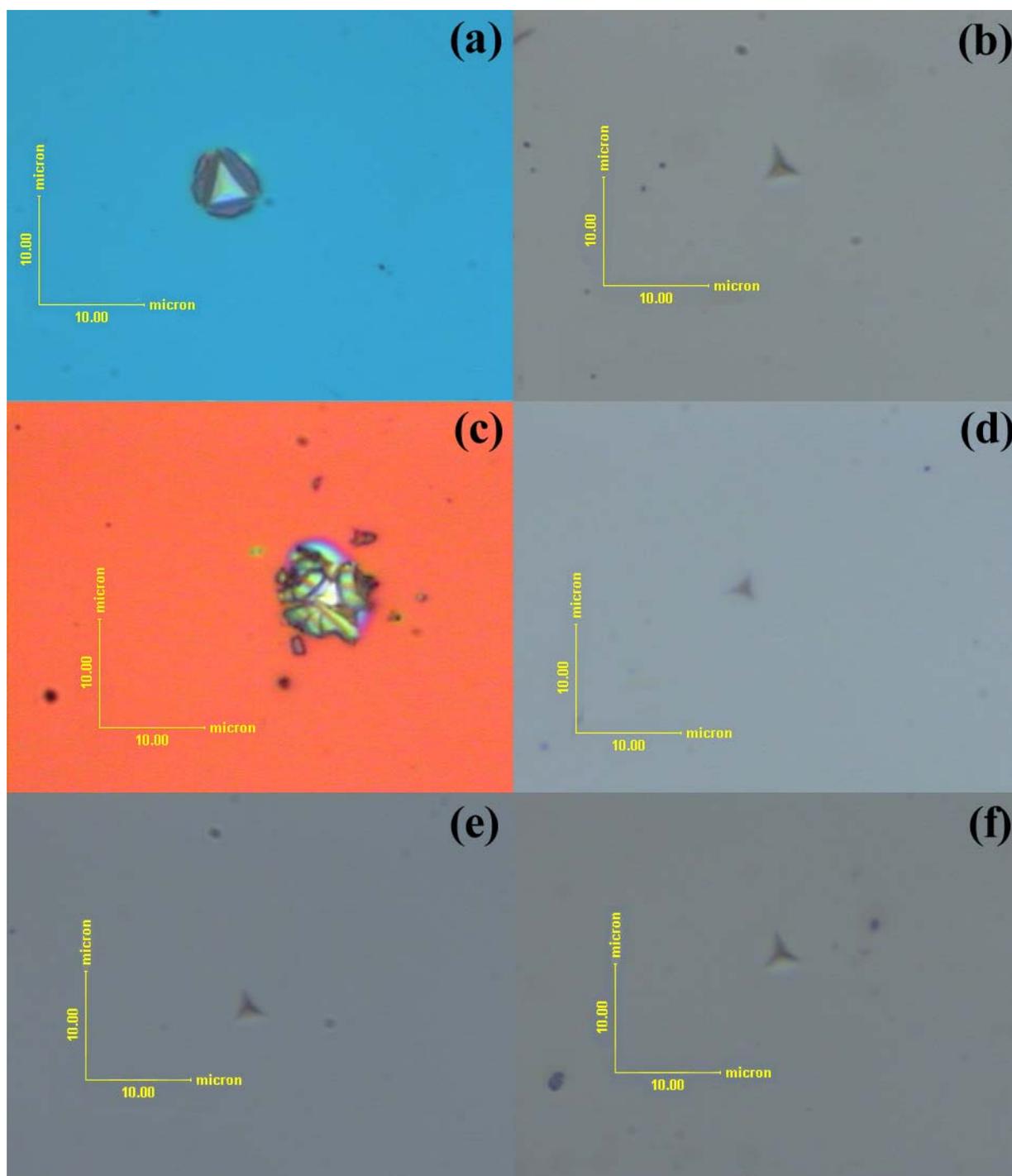


FIGURA 4.63. Imagens de microscopia óptica das regiões nanoindentadas das amostras virgens e irradiadas a $3 \times 10^{16} \text{ N.cm}^{-2}$ dos filmes de (a,b) fullereno, (c,d) a-C:H polimérico e (e,f) a-C.

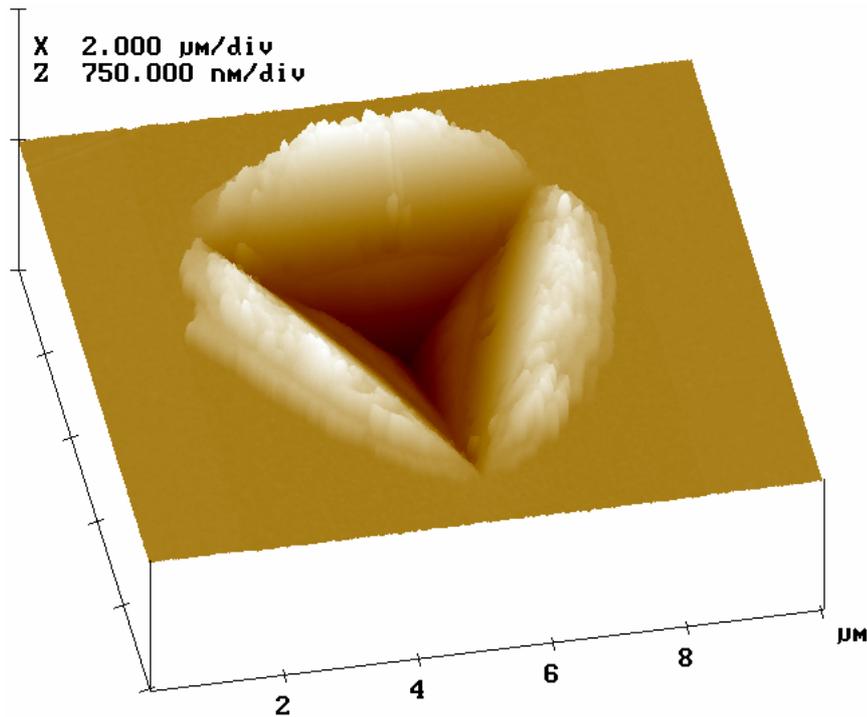


FIGURA 4.64. Imagem topográfica da região nanoindentada do filme de fulereo virgem. A imagem foi obtida através de microscopia de força atômica (AFM).

ao ser submetido ao teste de nanoindentação, tal como o verificado nas curvas de carga e descarga da Fig. 4.62 (a). O fenômeno de escoamento de parte do filme de fulereo é evidente. Cada teste nanomecânico é constituído por nove penetrações da ponta de diamante, tendo cada penetração uma carga e descarga. A primeira penetração apresenta sempre a menor carga e as penetrações subsequentes apresentam cargas mais elevadas, sendo que a última penetração alcança a carga máxima estipulada de 9mN. Fazendo uma análise do perfil da imagem de AFM, é possível verificar que existe mais do que uma camada de escoamento, provavelmente referentes a mais de uma penetração (Fig. 4.65). Além disso, o perfil da nanoindentação mostra claramente a separação de duas regiões de comportamento nanomecânico distintos: uma com comportamento plástico, correspondendo ao filme de C₆₀, e outra referente ao substrato de Si, na qual se observa uma recuperação elástica acentuada. Justamente a diferença de altura entre a superfície do filme e o início da região elástica (marcada por setas vermelhas na figura) corresponde a 195nm, ou seja, a própria espessura do filme de C₆₀. Após máxima fluência de irradiação, $3 \times 10^{16} \text{ N.cm}^{-2}$, o filme

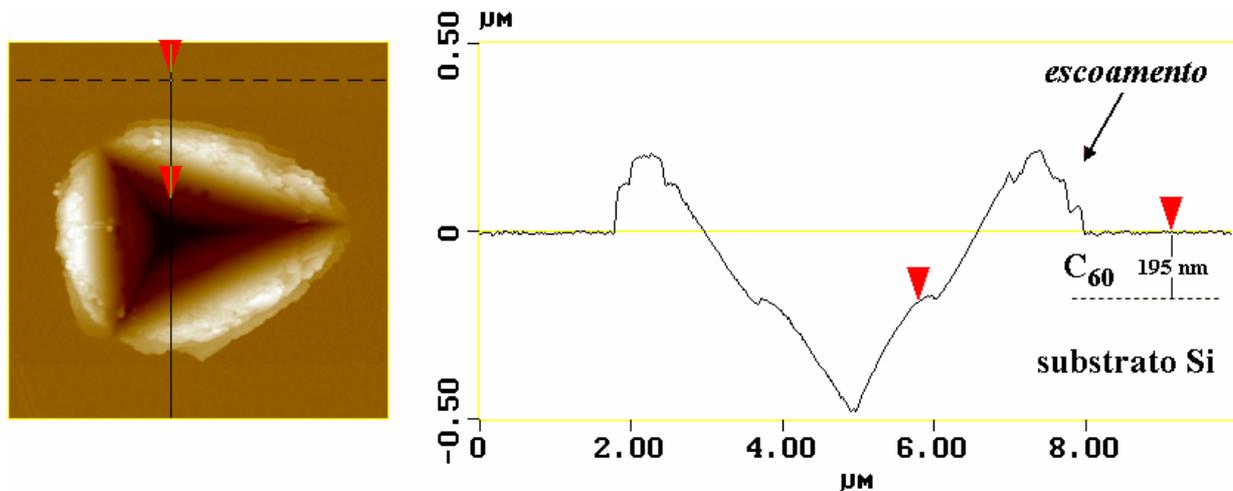


FIGURA 4.65. Perfil em profundidade de uma nanoindentação do filme de fullereno. Pode-se ver a região de deformação plástica e o escoamento de parte do filme. A medida foi obtida com o uso de microscopia de força atômica.

de fullereno se torna mecanicamente elástico e o fenômeno de escoamento cessa. Neste momento, as Figs. 4.63 (b) e 4.66 mostram imagens de nanoindentações características de um material com propriedades elásticas.

No *a*-C:H polimérico as propriedades mecânicas devem ser analisadas levando em conta o efeito do hidrogênio na estrutura atômica do filme. A presença de 20 % at. de hidrogênio em sua rede atômica, altera fortemente as propriedades físicas do filme. O hidrogênio tem a tendência de formar uma ligação σ com o carbono sp^3 , formando terminações do tipo sp^3 -CH_{*n*} (*n* = 1-3). Do ponto de vista de propriedades mecânicas, essas terminações de hidrocarbonetos geram regiões mecanicamente frágeis dentro da rede de carbonos. Ou seja, criam-se zonas de fácil maleabilidade mecânica, tornando o filme pouco rígido e com um comportamento predominantemente plástico, tal como o demonstrado nas curvas de carga/descarga dos ensaios de nanoindentação [Fig. 4.62 (b)]. O filme virgem de *a*-C:H polimérico apresenta recuperação elástica de $\approx 50\%$. Entretanto, uma das conseqüências da irradiação com N é o escape de hidrogênio e a re-estruturação química da rede, formando estruturas com maior conectividade e rigidez. Como discutido anteriormente, a irradiação induz o rompimento de muitas ligação C-H, proporcionando a perda de hidrogênio e diminuindo o nível de terminações de hidrocarbonetos. Neste momento, a reorganização das ligações químicas proporciona um aumento de ligações carbono-carbono e, como conseqüência, o

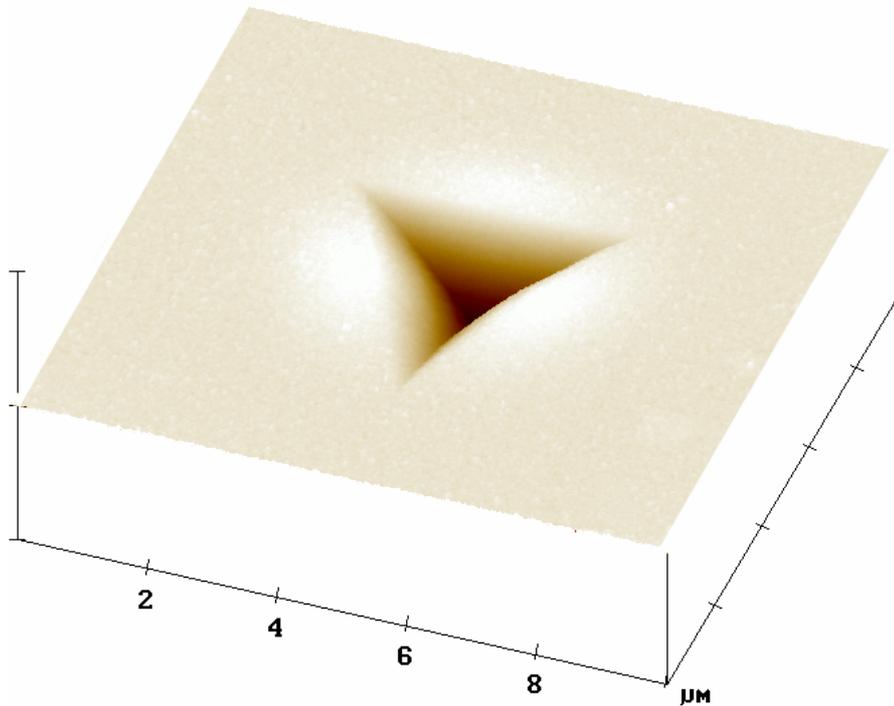


FIGURA 4.66. Imagem topográfica da região nanoindentada do filme de fullereno irradiado com $3 \times 10^{16} \text{ N.cm}^{-2}$. A imagem foi obtida através de microscopia de força atômica (AFM).

fortalecimento da conectividade da rede.

As Figs. 4.63 (c) e 4.63 (d) apresentam respectivamente, micrografias da região nanoindentada da amostra de *a*-C:H polimérico virgem e irradiada com $3 \times 10^{16} \text{ N.cm}^{-2}$. A amostra virgem, cujo comportamento plástico é verificado nas curvas de carga e descarga, apresenta também baixa tenacidade. A imagem de microscopia óptica mostra regiões periféricas ao ponto nanoindentado, nas quais houve desprendimento de partes do filme. A quebra e posterior desprendimento do filme acontece para cargas mais elevadas, nas quais a ponta do nanoindentador penetra também no substrato de silício. Tal resultado é verificado a partir da análise do gráfico das curvas de carga e descarga [Fig. 4.62 (b)], onde pode-se observar uma incursão rápida da ponta de diamante por cerca de 40 nm. Esta incursão assinala o momento em que ocorre a quebra e o desprendimento do filme. Contudo, após $3 \times 10^{16} \text{ N.cm}^{-2}$ de fluência de irradiação, o filme torna-se elástico e tenaz. A micrografia da nanoindentação da região irradiada é característica de materiais elásticos e não apresenta sinais de desprendimento do filme.

Diferentemente das outras amostras, o filme virgem de *a*-C apresenta um comportamento

elástico bastante acentuado. As curvas de carga e descarga do filme virgem [Fig. 4.62 (c)] mostram uma recuperação elástica alta de $\approx 85\%$ e a imagem de microscopia óptica da região de indentação não documenta comportamento plástico [Fig. 4.63(e)]. A estrutura atômica da amostra virgem pode ser descrita como sendo uma rede rígida, constituída por carbonos sp^2 e sítios sp^3 . A irradiação iônica, por sua vez, induz uma pequena degradação do comportamento elástico do filme. Após fluência de 3×10^{16} N.cm⁻², a recuperação elástica da amostra decresce para $\approx 75\%$. Entretanto, a imagem da região de nanoindentação não apresenta significativas alterações [Fig. 4.63(f)]. Segundo as medidas de gap de Tauc e de Raman, um dos efeitos da irradiação iônica sobre o filme de a-C é o aumento da concentração de sítios sp^2 através da conversão de estados sp^3 em sp^2 tornando, assim, a rede atômica do filme um pouco menos rígida.

A partir das curvas de carga e descarga, e utilizando o método de Oliver e Pharr (descrito na subseção 3.4.8), obtêm-se os valores de dureza e módulo de Young para cada amostra. Durante os testes nanomecânicos, nove curvas de carga/descarga, correspondendo a valores de carga diferentes, foram obtidas para cada ponto nanoindentado. A primeira penetração, relativa a primeira curva, apresenta sempre a menor carga, e as penetrações subsequentes apresentam cargas mais elevadas e, portanto, maior profundidade de penetração. Como os valores de dureza e módulo de Young são calculados para cada curva, obtêm-se então um gráfico de dureza ou módulo de Young em função da profundidade de penetração na amostra. Penetrações grandes, atingindo o substrato de Si, apresentam valores de dureza e elasticidade relativos ao próprio substrato. Sendo assim, para evitar a interferência de efeitos de superfície e do substrato, consideram-se como sendo os valores de dureza e módulo de Young do filme aqueles obtidos em profundidade equivalente a metade da espessura do filme.

A Fig. 4.67 apresenta o comportamento da dureza (a) e do módulo de Young (b) para os filmes de fulerenos, a-C:H polimérico e a-C, em função da fluência de irradiação e da densidade total de energia depositada. Pode-se observar que a dureza e o módulo de Young dos filmes de fulerenos e a-C:H, inicialmente com valores baixos, apresentam um aumento progressivo em função da fluência de irradiação. Após altas fluências, equivalentes a ≈ 200 eV/Å⁻³ de densidade de energia depositada, a dureza e o módulo de Young dos filmes de fulerenos crescem de 0,6 e 40 GPa para 14 e 145 GPa respectivamente. De forma similar, a dureza e o módulo de Young dos filmes de a-C:H polimérico aumentam de 3,5 e 34 GPa para ≈ 12 e 120 GPa respectivamente. Por outro lado, as amostras do filme rígido de a-C sofrem uma diminuição de dureza e do módulo de

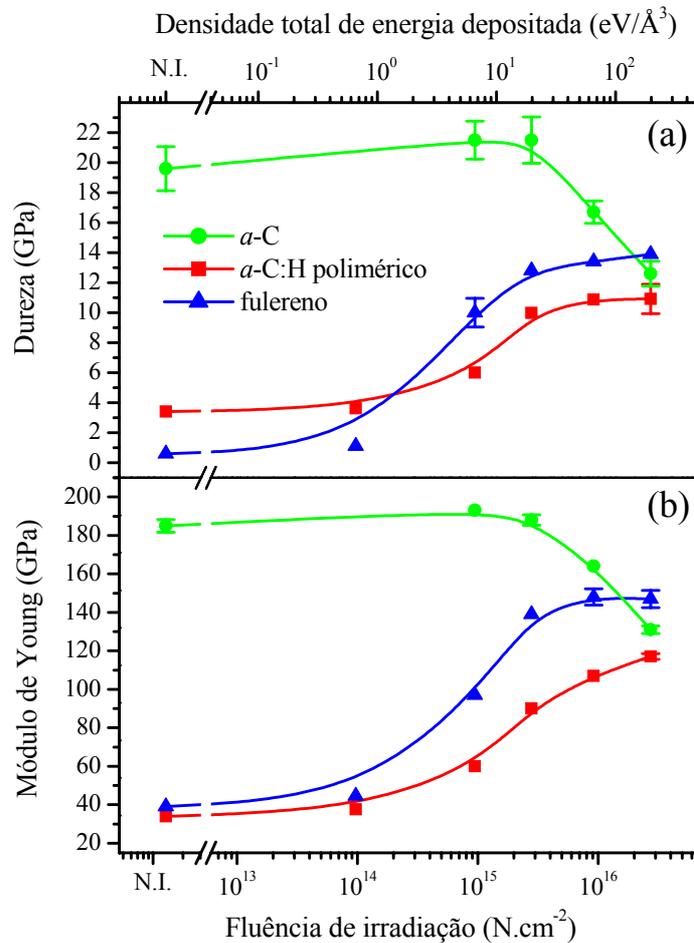


FIGURA 4.67. Nanodureza (a) e módulo de Young (b) dos filmes de fullereno, a-C:H polimérico e a-C como função da fluência de irradiação de N e da densidade total de energia depositada.

Young de 20 e 185 GPa para 13 e 130 GPa respectivamente.

Enfim, pode-se observar que, para altas fluências de irradiação de N, as propriedades nanomecânicas dos três filmes convergem, resultando em valores de dureza e módulo de Young muito similares.

4.2.7 Densidade

O conhecimento da densidade média dos filmes de fulereno, *a*-C e *a*-C:H polimérico, assim como sua variação em função da fluência de irradiação é de fundamental importância, tanto em termos de investigação das amostras, como por motivos técnicos de análise. O fato é que, o conhecimento das densidades e suas variações permitem o cálculo correto do poder de freamento dos feixes de íons utilizados em cada amostra. A obtenção dos poderes de freamento (utilizando o programa TRIM) permite a correta conversão em profundidade dos perfis de concentração de hidrogênio e oxigênio, obtidos via técnicas de análise por reação nuclear.

A medida das densidades das amostras envolve o uso de duas técnicas, RBS e perfilometria. O RBS fornece o número de átomos por cm², existentes no filme de carbono em cada amostra. Por sua vez, a técnica de perfilometria (utilizando o AFM ou um perfilômetro), permite a medida direta da espessura do filme através de um degrau filme/substrato, criado durante a deposição. Combinando estas medidas, é possível calcular a densidade atômica e de massa médias para cada amostra.

A Fig. 4.68 mostra um espectro típico de RBS de um filme de fulereno sobre substrato de

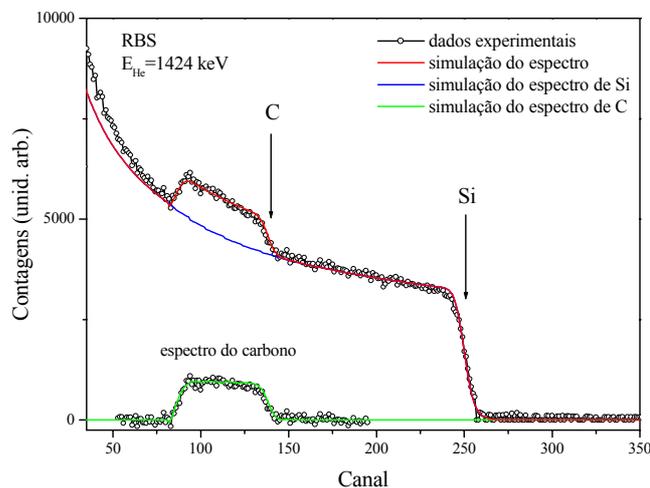


FIGURA 4.68. Espectro de RBS do filme virgem de fulereno. Os sinais de retroespalhamento relativos ao filme de carbono encontram-se superpostos aos sinais referentes ao Si do substrato.

silício. O espectro de contagens está apresentado em função dos canais do analisador multicanal, cujos valores são linearmente proporcionais à energia. Os sinais relativos ao filme de carbono encontram-se superpostos aos sinais referentes ao substrato de silício. A partir da largura em energia do filme, é possível calcular a densidade areal (átomos.cm⁻²) da amostra de carbono.

Um exemplo de medida de espessura é apresentado na Fig. 4.69. O degrau filme/substrato foi medido por AFM.

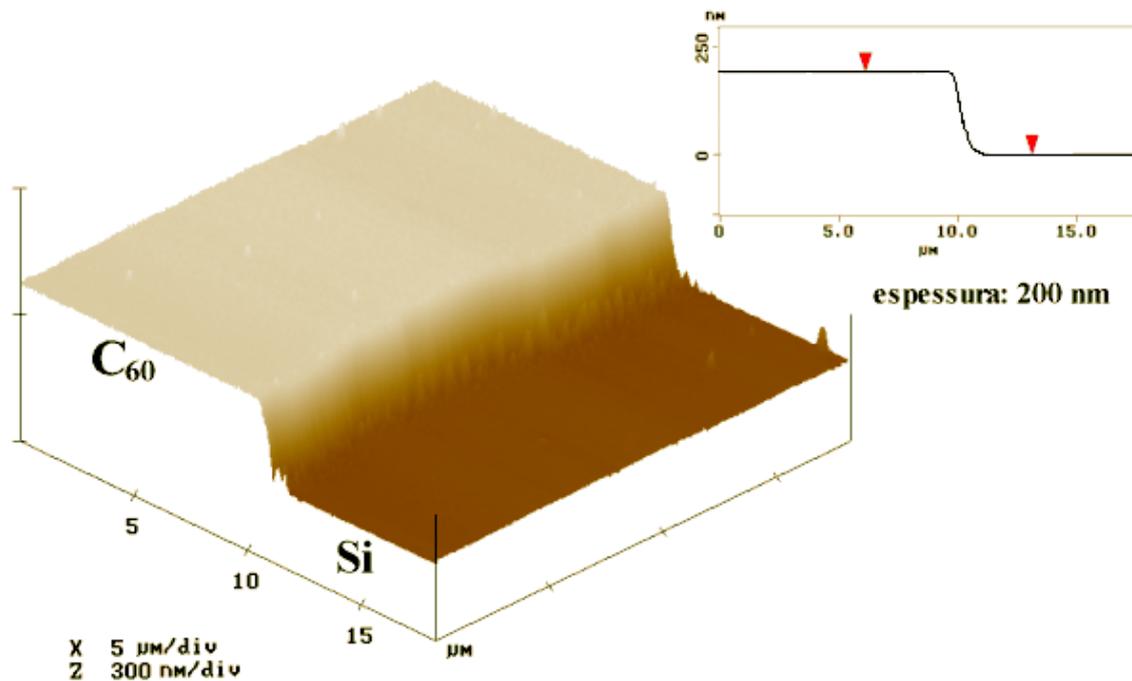


FIGURA 4.69. Imagem de AFM do degrau formado pelo filme de fulereno e o substrato de Si. A partir do perfil da imagem é possível medir a espessura do filme.

A densidade média obtida para os três filmes de carbono acompanham as dinâmicas de transformação dos valores de dureza em função da fluência de irradiação. Para os filmes de fulerita e a-C:H polimérico, um processo de compactação, resultante da densificação, é observado durante as irradiações. Os respectivos aumentos de densidade, de 1,7 a 2,2 g/cm³ e de 1,8 a 2,1 g/cm³ para os filmes de fulereno e a-C:H polimérico, seguem de maneira similar o crescimento de suas durezas. A destruição das moléculas de fulerenos e a conseqüente formação de uma estrutura amorfa são responsáveis pelo fenômeno de compactação do filme. De maneira similar, a perda

de hidrogênio e a re-estruturação da rede atômica, com o aumento de ligações C- sp^2 , explicam o aumento na densidade média dos filmes de a-C:H polimérico. Diferentemente, um decréscimo de 2.8 a 2.3 g/cm³ na densidade dos filmes de a-C é observado com o aumento da fluência. Essa diminuição de densidade acompanha o decréscimo de dureza e pode ser explicada pelo processo de conversão de estados sp^3 em sp^2 , tornando a estrutura do filme menos compacta. A diminuição de ligações C-C sp^3 força um alargamento da rede atômica e conseqüentemente um decréscimo na densidade média. Este fenômeno também é observado durante a irradiação iônica em diamantes.

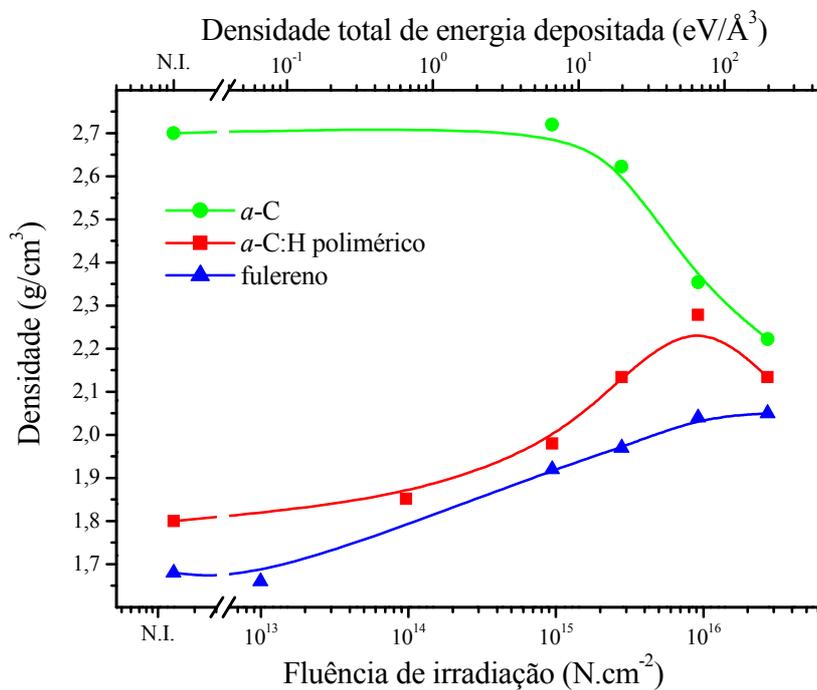


FIGURA 4.70. Densidade de massa dos filmes de fulereno, a-C:H polimérico e a-C em função da fluência de irradiação de N e da densidade total de energia depositada.

4.2.8 Propriedades Mecânicas e Densidade dos Filmes Irradiados com Xe

O efeito da irradiação com Xe nas propriedades mecânicas dos filmes de fulereo, *a*-C e *a*-C:H polimérico é similar, mas não igual, ao obtido através das irradiações com N. A Fig. 4.71 apresenta as curvas de carga/descarga versus penetração da ponta de diamante para as amostras virgens e irradiadas com 1×10^{16} Xe.cm⁻² de fulereo (a), *a*-C:H polimérico (b) e *a*-C (c), adquiridas durante os testes de nanoindentação. Assim como nas irradiações com N, os filmes de fulereo e *a*-C:H polimérico apresentam melhoras significativas em suas propriedades mecânicas. Ambos os filmes, ao serem submetidos a irradiação com Xe, apresentam aumento da recuperação elástica de 18 para $\approx 80\%$, no caso do fulereo, e de 50 para $\approx 70\%$, no caso do *a*-C:H. Por outro lado, as amostras de *a*-C apresentam uma pequena degradação de seu comportamento elástico, tal como observado nas irradiações com N, fazendo com que sua recuperação elástica diminua de 80% para 78%, após 1×10^{16} Xe.cm⁻².

Utilizando os métodos de Oliver e Pharr e os procedimentos experimentais descritos nas subseções 3.4.8 e 4.2.7 respectivamente, obtiveram-se os valores de dureza, módulo de Young e de densidade média para as amostras virgem e irradiadas com Xe, tal como mostrados na Fig. 4.72 (a-c), em função da fluência e da densidade total de energia depositada. Embora os comportamentos das durezas e dos módulos de Young dos filmes irradiados com Xe sejam similares aos obtidos pela irradiação com N, os valores finais e o fenômeno de convergência resultantes da irradiação com Xe não correspondem àqueles verificados pela irradiação com N. Diferentemente do que acontece na irradiação com N, somente os filmes de *a*-C e fulereo apresentam fenômeno de convergência de suas propriedades mecânicas; os valores de dureza e módulo de Young dos filmes de *a*-C:H polimérico irradiados com Xe saturam em patamares mais baixos do que os obtidos pelos filmes de *a*-C e fulereo. Outra diferença é que a dureza e o módulo de Young dos filmes de *a*-C e fulereo, irradiados com Xe, convergem para valores um pouco superiores aos obtidos pela irradiação com N.

A partir da Fig. 4.72, pode-se verificar que a dureza e o módulo de Young do filme de fulereo crescem de 0,6 para 16,5 GPa e de 40 para 180 GPa respectivamente. Os valores de dureza e módulo de Young do filme de *a*-C alcançam valores similares, decrescendo de 20 para 16,5 GPa e de 190 para 170 GPa respectivamente. Já o filme de *a*-C:H polimérico apresenta um aumento de 3,5 e 34 GPa para 11 e 138 GPa, respectivamente para a dureza e o módulo Young,

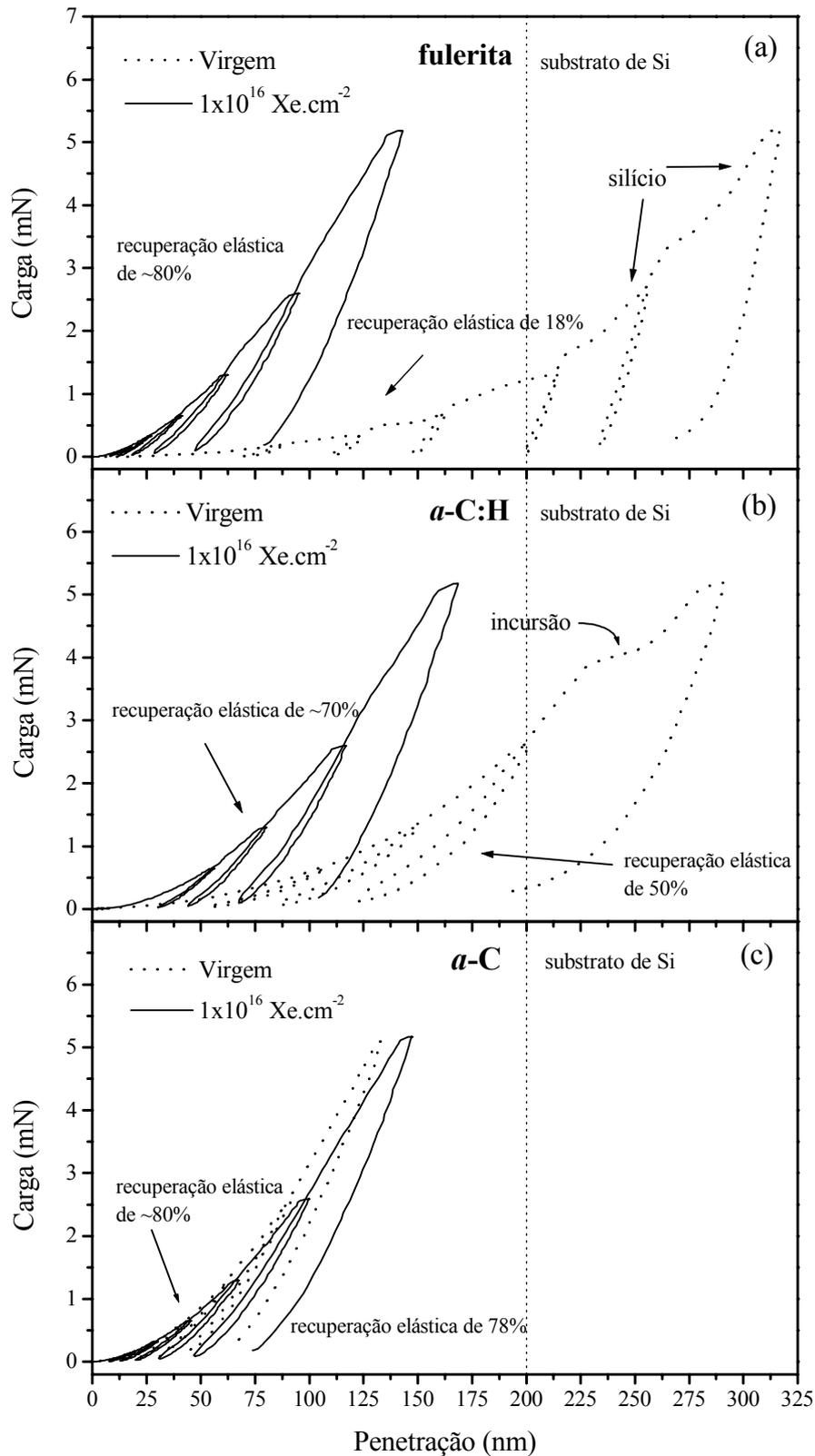


FIGURA 4.71. Curvas de carga versus penetração em profundidade para as amostras virgens e irradiadas de (a) fullereno, (b) a-C:H polimérico e (c) a-C. Curvas obtidas através de testes de nanoindentação.

saturando em patamares inferiores aos dos filmes de *a*-C e fulereño.

O comportamento das densidades das amostras irradiadas com Xe segue as mesmas tendências apresentadas nas medidas nanomecânicas. A densidade do fulereño aumenta de 1,7 para 2,3 g/cm³ e a do *a*-C diminui, passando de 2,7 para 2,4 g/cm³, revelando a mesma tendência de convergência apresentada nas Fig. 4.72 (a) e (b). Já o filme de *a*-C:H polimérico, apresenta um aumento na densidade de 1,8 para $\approx 2,1$ g/cm³.

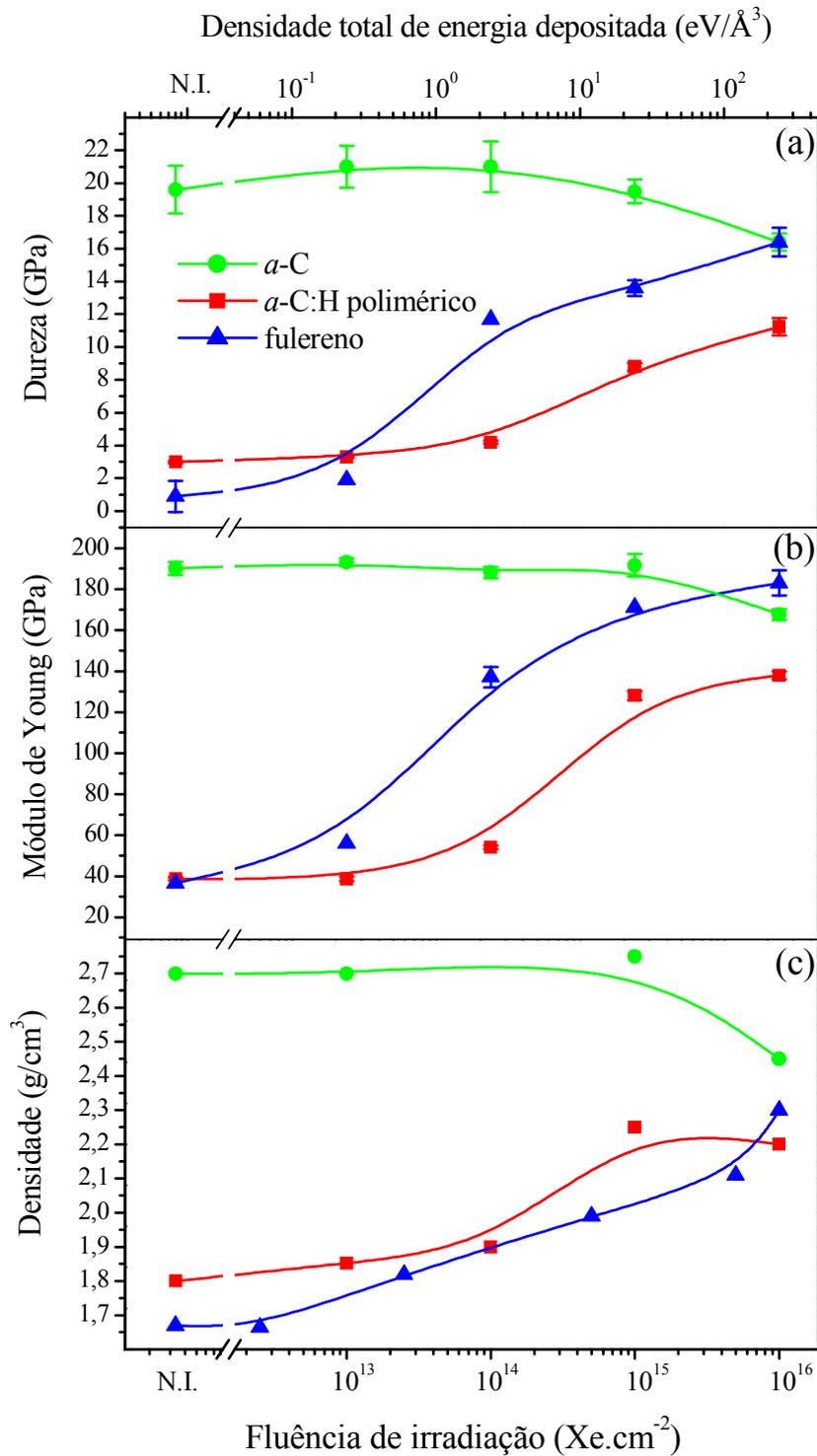


FIGURA 4.72. Nanodureza (a) e módulo de Young (b) dos filmes de fullereno, a-C:H polimérico e a-C como função da fluência de irradiação de Xe e da densidade total de energia depositada.

Capítulo 5

Discussão

No capítulo anterior, foram apresentados os resultados experimentais referentes aos efeitos da irradiação iônica nas propriedades ópticas e mecânicas dos filmes de fulereno, *a*-C e *a*-C:H polimérico. Na primeira etapa de trabalho, foi feito um estudo dos danos causados nos filmes de fulereno submetidos a irradiações com íons leves (He, N) e pesados (Xe, Bi), envolvendo baixas densidades de energia depositadas. Logo após, foram apresentados os resultados referentes às irradiações de N e Xe nos filmes de fulereno, *a*-C e *a*-C:H polimérico, envolvendo altas densidades de energia depositadas, na busca de novas fases metaestáveis de carbono.

Neste capítulo, a partir dos resultados obtidos, será apresentada de forma detalhada uma descrição dos efeitos da irradiação iônica nas estruturas e propriedades físico-químicas dos filmes de carbono irradiados. A estrutura atômica, topologia das ligações químicas e propriedades ópticas e mecânicas das novas fases de carbono formadas serão analisadas e discutidas.

5.1 Irradiação Iônica dos Filmes de Fulereno a Baixas Fluências

O efeito da irradiação iônica dos filmes de fulereno a baixas fluências, correspondendo a baixas densidades de energia depositada, foi a indução de danos e a progressiva destruição das moléculas de fulereno. Os espectros Raman dos filmes irradiados mostram a diminuição de intensidade dos modos ativos Raman das moléculas de C₆₀ e a posterior formação de uma banda larga entre 1200-1600 cm⁻¹, associada à formação de carbono amorfo. Mostrou-se, também, que tanto irradiações com íons leves quanto as com íons pesados produzem danos e destruição das moléculas de C₆₀. Contudo, as irradiações com íons pesados resultam em seções de choque de danos maiores do que as obtidas por irradiações com íons leves. Isto significa que, para uma mesma fluência de irradiação, os íons pesados provocam uma intensidade de danos muito maior do que os íons leves. Porém, as taxas totais de transferência de energia para as irradiações com íons pesados são muito maiores se comparadas com as das irradiações com íons leves. Dessa forma,

graficando a curva de intensidade de danos em função da densidade total de energia depositada (Fig. 4.37), foi encontrado um comportamento universal para todas as irradiações, indicando que o parâmetro mais importante na quantificação de danos e destruição das moléculas de C_{60} é a densidade total de energia depositada. Este resultado traz consigo a seguinte implicação: ambos processos de transferência energética (nuclear e eletrônico) são importantes e induzem a destruição das moléculas de fulereo.

Dessa forma, a destruição das moléculas de fulereo pode ser induzida tanto por deslocamentos atômicos de átomos da molécula, via freamento nuclear, quanto pela quebra de ligações covalentes do C_{60} , via processos de freamento eletrônico. Por um lado, o número de deslocamentos atômicos por átomo é proporcional à densidade de energia depositada por freamento nuclear (ϕS_n) dividido pela densidade de energia de deslocamento $2NE_d$ (N é a densidade do material), ou seja, $\frac{\phi S_n}{2NE_d}$. Por outro lado, o número de quebras de ligações químicas é proporcional à densidade de energia depositada por freamento eletrônico (ϕS_e) dividido pela densidade de energia de ligações $2N\omega$ (ω é a energia de ligação), ou seja, $\frac{\phi S_e}{2N\omega}$. Então, de maneira simplificada, podemos dizer que o processo de destruição das moléculas de C_{60} está relacionado com $\left(\frac{\phi S_n}{2NE_d} + \frac{\phi S_e}{2N\omega}\right)$. Porém, E_d e ω são da ordem de alguns eV e então podemos considerar a intensidade de danos das moléculas de C_{60} proporcionais a $\phi(S_n + S_e)$, isto é, proporcional à densidade total de energia depositada, tal como verificado.

Outro ponto importante refere-se aos raios de danos obtidos por cada irradiação. Pode-se observar que as irradiações com íons pesados induzem um maior raio de danos, da ordem de 40 Å, do que as irradiações com íons leves, cujos valores obtidos para o He e N alcançaram 4-6 Å. A explicação para esta diferença encontra-se nas características espaciais da deposição de energia dos regimes nuclear e eletrônico. No regime de transferência energética por freamento eletrônico, a deposição de energia ocorre basicamente na região confinada da ultra-trilha, limitada pelo alcance dos elétrons δ (ver seção 2.3)⁹. Se compararmos os valores de raio de danos com os valores calculados do raio da ultra-trilha [utilizando a eq. (2.42)] para He a 30 keV e N a 170 keV, veremos que ambos encontram-se na mesma ordem de grandeza (Tabela 5.1). Isto indica que o processo de danos das moléculas de C_{60} , durante irradiação com N e He, é induzido pela deposição de energia através dos elétrons- δ no volume da ultra-trilha. Já os altos valores de raio de danos para as irradiações com íons pesados têm origem no processo de freamento nuclear, no

⁹ Eventos tais como explosão coulombiana e “*spike térmico*” podem se estender por regiões maiores.

qual a formação de cascatas de colisão estendem a deposição de energia para regiões grandes da amostra (Fig. 5.73).

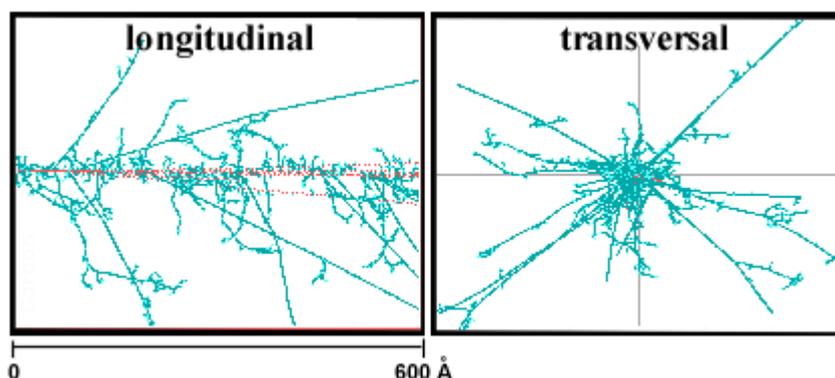


FIGURA 5.73. Simulação da trajetória e da geração de cascatas de colisões durante a passagem de íons de Bi a 800 keV no interior de um filme de fullerita de 600 nm de espessura. Realizada no programa TRIM.

Processos de danos que não resultam na destruição da molécula de C_{60} podem ser observados em fluências iniciais de irradiação. Um deles é a interação de moléculas intactas de C_{60} com átomos isolados de carbono, provenientes da destruição de moléculas adjacentes [47]. Esta interação diminui a simetria da molécula e, como resultado, faz com que as intensidades dos picos em 493 e 1469 cm^{-1} (originários de modos vibracionais A_g de alta simetria) diminuam mais do que as intensidades de outros picos referentes a modos de menor simetria.

Já a destruição das moléculas de fullereno durante as irradiações parece ser resultado da desintegração total da molécula e não de fenômenos de contração. Em experimentos de foto-fragmentação [68], moléculas de fullereno tendem a se contrair através da emissão de C_2 , gerando assim moléculas de fullereno menores, até a sua “explosão” devido à instabilidade elástica da estrutura. Um exemplo é o processo de foto-fragmentação do C_{60} , que ao final resulta na formação do C_{32} . Diferentemente, a irradiação iônica parece não induzir estes processos. O fato é que os espectros Raman dos filmes irradiados não mostram a presença de nenhum outro modo vibracional associado a formação de outras moléculas de fullereno. A mesma evidência foi encontrada por Praver et. al [47] que, a partir de análises Raman, de infravermelho e de condutividade de filmes de C_{60} submetidos a irradiação de Xe a 620 keV, concluíram que a destruição das moléculas ocorre

de forma abrupta, sem a formação de fulerenos menores. Após densidades de energia depositada de $\approx 0,7 \text{ eV}/\text{\AA}^3$, o que corresponde à mesma ordem de grandeza da densidade de energia de ligações do C₆₀ ($0,64 \text{ eV}/\text{\AA}^3$), 100 % das moléculas já estão destruídas. Fluências maiores de irradiação resultam na formação de uma fase amorfa, analisada em detalhes na próxima seção.

Tabela 5.1: Características das irradiações dos filmes de fulereno, apresentando os íons, suas energias iniciais (E_0), os poderes de freamento eletrônico e nuclear (S_e e S_n), os raios da ultra-trilha (R_{ultra}) e os respectivos raios de danos induzidos (R_{danos}).

Ion	E_0 (keV)	S_e (eV. \AA^{-1})	S_n (eV. \AA^{-1})	R_{ultra} (\AA)	R_{danos} (\AA)
N	170	50	4	7,1	8,5
He	30	12	0,5	4,4	4,6
Xe	800	86	153	3,6	44
Bi	800	150	270	2,2	42
Bi	170	80	260	0,4	41

5.2 Irradiação dos Filmes de Fulereno, a-C e a-C:H Polimérico com Íons de N⁺ e Xe⁺⁺

Três amostras com estruturas atômicas e propriedades ópticas e mecânicas bastante diferentes foram submetidas a irradiações com N, onde predomina o freamento eletrônico, e Xe, na qual o freamento nuclear é aproximadamente duas vezes maior do que o eletrônico. Ambas irradiações provocaram alterações importantes e definitivas nas estruturas e propriedades físico-químicas das três amostras, transformando-as em novas fases rígidas e ricas em estados sp^2 . Nesta seção serão discutidos primeiramente (subseção 5.2.1) os efeitos de ambas irradiações nas propriedades ópticas e mecânicas de cada amostra, correlacionando-os com as modificações estruturais a nível atômico. Será feita uma descrição passo a passo das modificações induzidas em cada amostra durante as irradiações. Na segunda subseção (5.2.2), será apresentada uma análise das propriedades nanomecânicas dos carbonos amorfos, visando compreender o efeito da topologia das ligações químicas nas propriedades elásticas desses sólidos. O objetivo é fazer uma comparação entre as propriedades mecânicas de carbonos amorfos com sítios sp^2 planares e com

sítios sp^2 tridimensionais, correlacionando estes resultados com as propriedades dos três filmes irradiados. Por fim, na terceira subseção (5.2.3), será feita uma análise da dinâmica da perda de hidrogênio devido às irradiações com N e Xe. Será utilizado o modelo de recombinação molecular que prediz a emissão do hidrogênio na forma de H₂. Explicaremos também por que a irradiação com Xe não foi eficaz na perda de hidrogênio na amostra polimérica.

5.2.1 Efeitos das Irradiações nas Estruturas Atômicas e nas Propriedades Ópticas e Mecânicas dos Filmes de Fulereo, *a*-C e *a*-C:H

A Fig. 5.74 apresenta uma comparação do comportamento das propriedades mecânicas, assim como da densidade e da concentração de hidrogênio, dos filmes de fulereo, *a*-C e *a*-C:H polimérico durante as irradiações com N e Xe. A partir dessas curvas e dos resultados apresentados e descritos no capítulo anterior, é possível fazer uma descrição e análise do processo de transformação das amostras irradiadas. O conjunto de dados obtidos nos fornece uma visão da estrutura atômica de cada amostra e de suas alterações durante a irradiação.

Antes das irradiações, o filme de *a*-C virgem apresentava alta dureza (20 GPa) e módulo de Young (185 GPa). Sua densidade era de aproximadamente 2,7 g/cm³ e seu gap de Tauc era de 0,65 eV. O filme de *a*-C apresentava menor transparência à luz visível do que as demais amostras de fulereo e *a*-C:H polimérico virgens (cujos gaps ópticos são maiores), tal como observado pela baixa intensidade do pico Raman do substrato de Si. Seguindo a curva universal obtida através da relação entre o gap de Tauc e a fração de estados sp^2 para diversas medidas obtidas na literatura (Ver Fig. 4.61), pode-se estimar que a amostra de *a*-C virgem apresentava uma concentração de cerca de 80% de estados sp^2 . Entretanto, a razão entre as intensidades dos picos Raman D e G (I_D/I_G) era relativamente baixa, aproximadamente 0,8. Este resultado indica que, embora a concentração de sítios sp^2 fosse relativamente alta, muitos encontravam-se na forma de cadeias alifáticas e não na forma de anéis. Dessa forma, a estrutura atômica do *a*-C pode ser descrita como uma rede de sítios sp^2 , na forma de anéis e cadeias de carbono, conectadas por cerca de 20% de ligações σ - sp^3 .

À medida que os filmes de *a*-C são submetidos a irradiação com N, sua dureza e módulo de Young decaem, atingindo valores de 13 e 130 GPa, respectivamente. Seguindo a mesma tendência, a densidade diminui para aproximadamente 2,2 g/cm³. Concomitantemente, o filme torna-se mais

5.2 Irradiação dos Filmes de Fulereno, a-C e a-C:H Polimérico com Íons de N^+ e Xe^{++} 120

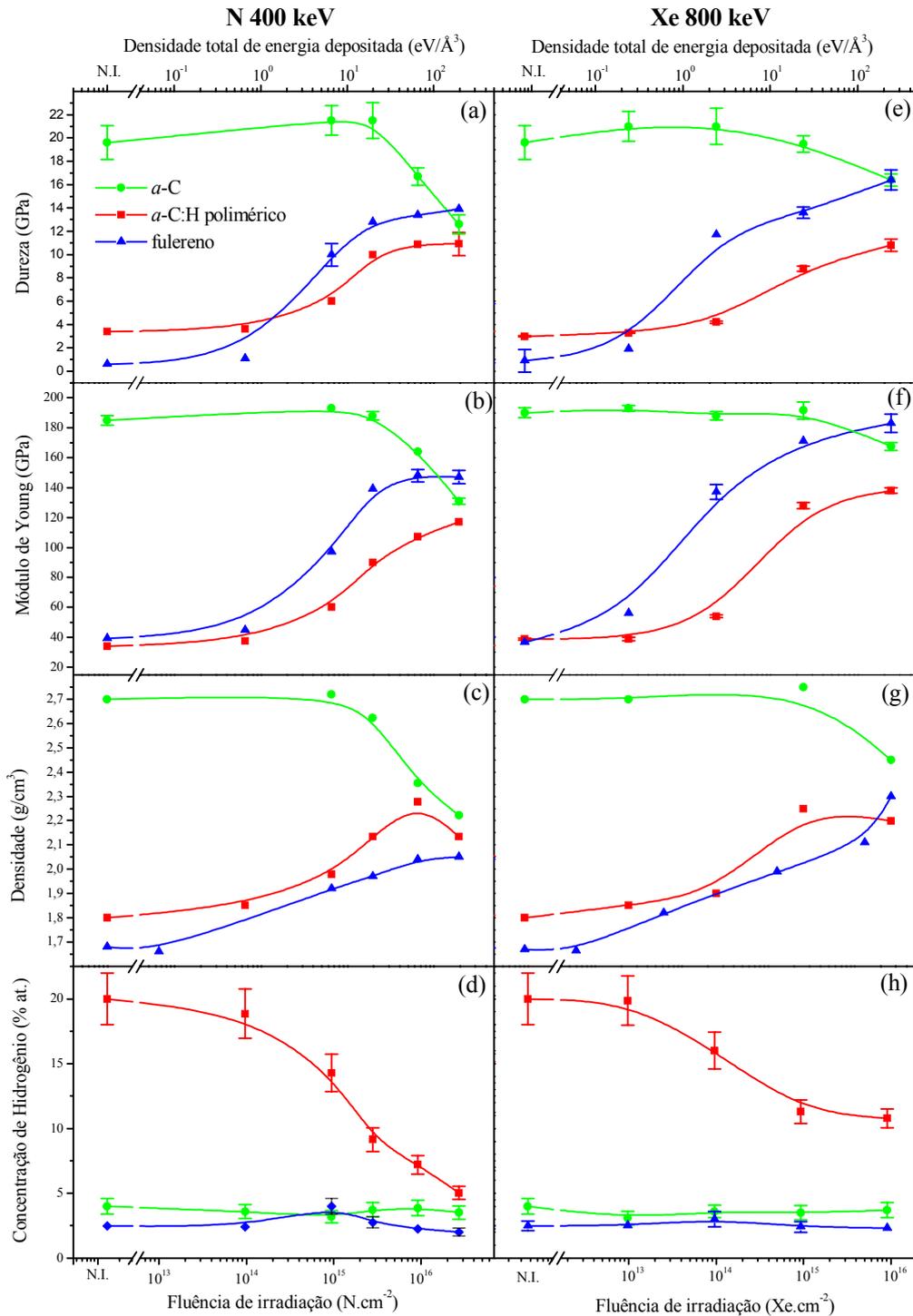


FIGURA 5.74. Síntese dos resultados obtidos relativos à variação da dureza, módulo de Young, densidade média e concentração de hidrogênio como função da fluência e da densidade de energia depositada para as irradiações com N (a), (b), (c) e (d) respectivamente e para as irradiações com Xe (e), (f), (g) e (h) respectivamente.

opaco à luz visível e à infravermelha, tal como demonstrado pela diminuição de intensidade do pico Raman do substrato de Si. O gap de Tauc do filme diminui e alcança 0,2 eV após máxima fluência de irradiação. Este valor de gap implica, segundo a curva da Fig. 4.61, numa concentração de 100% de estados sp^2 , mostrando então que a irradiação com N induziu à conversão dos C- sp^3 para C- sp^2 . Este resultado é corroborado pela desvio do pico Raman G para números de onda mais altos [1]. Analisando a razão I_D/I_G , observa-se um considerável aumento de 0,8 para 1,5. Segundo a relação entre I_D/I_G e o comprimento de correlação planar (L_a), observada em muitos carbonos amorfos, quanto maior I_D/I_G , tanto maior será L_a , ou seja, o número e/ou tamanho de sítios sp^2 planares (constituídos por anéis hexagonais). Entretanto, esta relação só é válida para estruturas relativamente ordenadas, onde as larguras dos picos Raman não são extensas demasiadamente. Segundo [1], as larguras dos picos Raman dos a-Cs indicam o grau de ordem dos sítios sp^2 e, portanto, define limites para L_a . Sendo assim, o aumento da razão I_D/I_G observada nos filmes de a-C irradiados está associada ao aumento do número e/ou tamanho de sítios sp^2 constituídos por anéis de carbono, mas sem constituir aumento na ordem planar. As grandes larguras dos picos Raman observadas implicam na existência de grandes distorções angulares sp^2 . Estas distorções conduzem à formação de anéis não hexagonais (aromáticos), tais como pentágonos e heptágonos, impossibilitando a formação de correlação planar. Embora a dureza, o módulo de Young e a densidade tenham diminuído, provavelmente por causa da conversão de estados sp^3 em sp^2 , a estrutura final, após máxima fluência de irradiação, pode ser descrita e considerada como uma rede gráfica desordenada com baixa correlação planar, relativamente rígida e elástica.

Já os filmes virgens de a-C:H apresentavam propriedades mecânicas típicas de materiais poliméricos, ou seja, dureza e módulo de Young baixos, 3,4 e 34 GPa respectivamente. Antes das irradiações, a amostra continha 20% at. de hidrogênio e sua densidade era de 1,8 g/cm³. O filme era bastante transparente à luz visível e infravermelha, apresentando um gap de Tauc de aproximadamente 1 eV. Segundo a curva da Fig. 4.61, isto equivale a uma concentração de estados sp^2 da ordem de $\approx 70\%$. Grande parte da fração de carbonos sp^3 está ligada com hidrogênio, formando terminações do tipo sp^3 -CH_n ($n=1-3$), tal como mostrado nos espectro de FTIR. O espectro Raman da amostra virgem apresenta uma maior definição dos picos G e D e uma razão I_D/I_G relativamente alta, aproximadamente 1,3, evidenciando a presença de anéis de carbono aromáticos e não aromáticos.

Um dos efeitos predominantes durante a irradiação iônica dos filmes de a-C:H polimérico é

o gradual escape de hidrogênio. Este fenômeno é verificado tanto nas medidas de FTIR, nas quais se observa a diminuição dos picos de absorção relativos aos modos vibracionais de estiramento dos hidrocarbonetos, quanto nas análises de concentração de hidrogênio realizadas através de reação nuclear ${}^1\text{H}({}^{15}\text{N}, \alpha\gamma){}^{12}\text{C}$. A progressiva perda de hidrogênio possibilita o rearranjo químico de ligações C=C, tornando o filme mais duro e elástico. Após máxima fluência de N, a concentração de hidrogênio atinge níveis saturados de aproximadamente 4 at. % e os valores de dureza, módulo de Young e densidade alcançam respectivamente 11 GPa, 117 GPa e 2,1 g/cm³. O gap de Tauc diminui para 0,2 eV, mostrando um aumento na opacidade do filme à luz visível e infravermelho, e indicando a presença de 100% de estados *sp*². Neste momento, o espectro Raman apresenta picos G e D bastante largos e com razão I_D/I_G de 1,6. Durante a irradiação é observado também o desvio da posição do pico G para maiores números de onda. Enfim, a estrutura final pode ser descrita como sendo uma rede de carbonos *sp*² com alta distorção angular e formação de anéis não planares, tal como descrita para o filme de *a*-C irradiado com N na mesma fluência.

Para o fulereno, a irradiação iônica, como mostrado anteriormente, resulta na progressiva destruição das moléculas e, como consequência, na formação de uma estrutura amorfa de carbono, como verificado por espectroscopia Raman. Embora cada molécula de fulereno em si apresente alto módulo elástico, o filme de fulerita composto puramente por moléculas de C₆₀ ou por uma mistura de 85% de C₆₀ e 15% C₇₀, ligadas entre si por forças de Van der Waals, apresentava dureza e módulo de Young baixos, 0,6 e 39 GPa, respectivamente. O filme de fulereno virgem apresentava uma transparência alta na região do infravermelho até o visível, resultado do gap óptico de 1,95 eV. A progressiva destruição das moléculas e o rearranjo atômico em uma fase amorfa tornam o filme mais opaco, apresentando uma diminuição do gap óptico. Após máxima fluência de irradiação o gap de Tauc encontra-se em aproximadamente 0,2 eV, indicando a presença de 100% de estados *sp*². Neste momento os valores de dureza e módulo de Young do filme situam-se respectivamente em 14 e 145 GPa. Da mesma forma, a densidade média também aumentou de 1,7 para 2 g/cm³, consequência da compactação do filme.

Enfim, nossos dados experimentais mostram que a irradiação do fulereno, *a*-C e *a*-C:H polimérico com 400 keV de N, em altas fluências de irradiação, correspondendo a cerca de 230 eV/Å³ de densidade de energia depositada, transformou as três diferentes estruturas em camadas de carbono amorfo, todas com propriedades físicas, químicas, ópticas e mecânicas muito similares. Como consequência da irradiação com N, todos os filmes apresentaram valores de dureza da ordem

de 11 a 14 GPa, densidades entre 2 e 2,2 g/cm³ e concentrações de hidrogênio entre 2 e 4 % at.. Em outras palavras, independente do precursor de carbono utilizado, após altas fluências de irradiação, uma estrutura desordenada, rígida e não-hidrogenada de carbono amorfo foi formada. Além disso, essa estrutura rígida de carbono amorfo apresenta gap óptico muito baixo ($E_{Tauc} \approx 0,2$ eV), correspondendo a uma fase rígida não usual de carbonos 100% sp^2 . As grandes larguras dos picos Raman, assim com a razão I_D/I_G de aproximadamente 1,5 indicam a presença de vários anéis de carbono com grandes distorções angulares, dando origem a anéis não planares, tais como pentágonos e heptágonos, e possibilitando a formação de uma estrutura sp^2 tridimensional. A Fig. 5.75 mostra uma representação das estruturas atômicas dos filmes de fulereo, a-C e a-C:H polimérico e da nova fase formada após irradiação com N a 400 keV.

A irradiação dos mesmos três filmes de fulereo, a-C e a-C:H polimérico com íons de Xe a 800 keV mostrou tendências similares, mas resultados um pouco diferentes do que os obtidos pela irradiação com N. Os filmes de fulereo e a-C irradiados com Xe apresentaram o mesmo fenômeno de convergência de suas propriedades ópticas e mecânicas após altas fluências, tal como observado nas experiências com íons de N. Entretanto os valores de dureza, módulo de Young e densidade dos filmes irradiados convergiram para valores um pouco acima dos obtidos nas irradiações com N, alcançando respectivamente ≈ 17 GPa, ≈ 175 GPa e 2,3-2,4 g/cm³. Os valores de gap de Tauc também mantiveram-se um pouco mais elevados, demonstrando a presença de cerca de 90% de carbonos sp^2 ou 10% de carbonos sp^3 . Os espectros Raman mostram também picos largos, mas razão I_D/I_G de $\approx 1,2$, levemente inferior à obtida através da irradiação com N. Enfim, a fase amorfa formada pela irradiação de fulereo e a-C é similar à formada pela irradiação de N, podendo ser descrita como uma fase majoritariamente sp^2 desordenada e tridimensional, com a presença de anéis não planares, mas diferentemente, contendo alguns sítios de carbonos sp^3 (Fig. 5.76). A presença desses sítios sp^3 pode ajudar a aumentar a conectividade da rede sp^2 , tornando-a um pouco mais rígida e densa do que a rede atômica formada pela irradiação com N, tal como observado.

Já a amostra de a-C:H polimérico irradiado com Xe apresentou comportamento diferente quanto à emissão de hidrogênio. Mesmo após altas fluências de irradiação, a quantidade de hidrogênio retida na amostra se manteve em um patamar relativamente alto, 11% at., se comparado com as amostras irradiadas com N. Além disso, os valores de dureza e módulo de Young saturam em torno de 11 e 135 GPa, ou seja, valores inferiores aos obtidos para as amostras de fulereo e

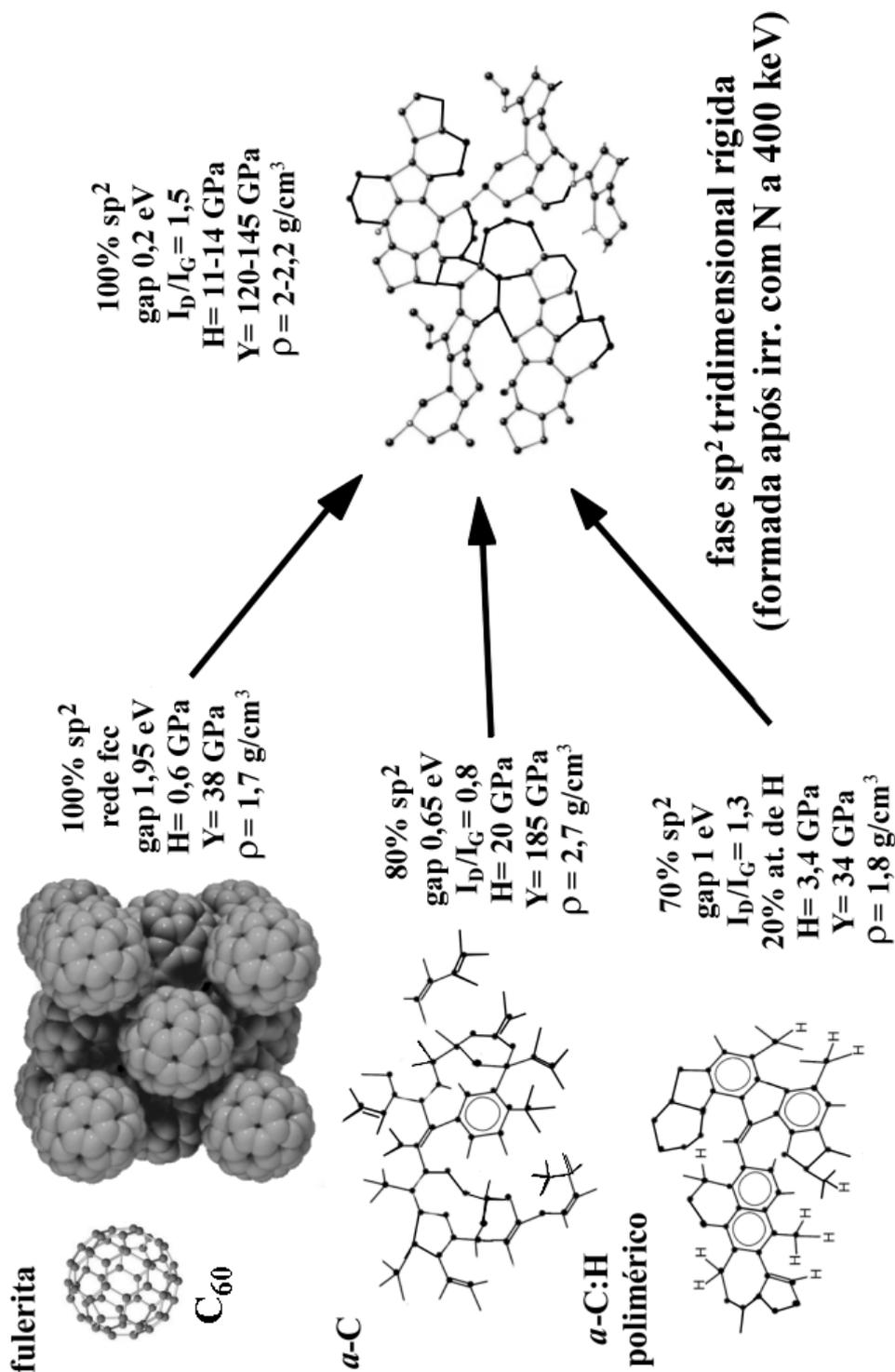


FIGURA 5.75. Representação das estruturas atômicas dos filmes de fullereno, a-C e a-C:H polimérico e da nova fase formada após irradiação com N a 400 keV.

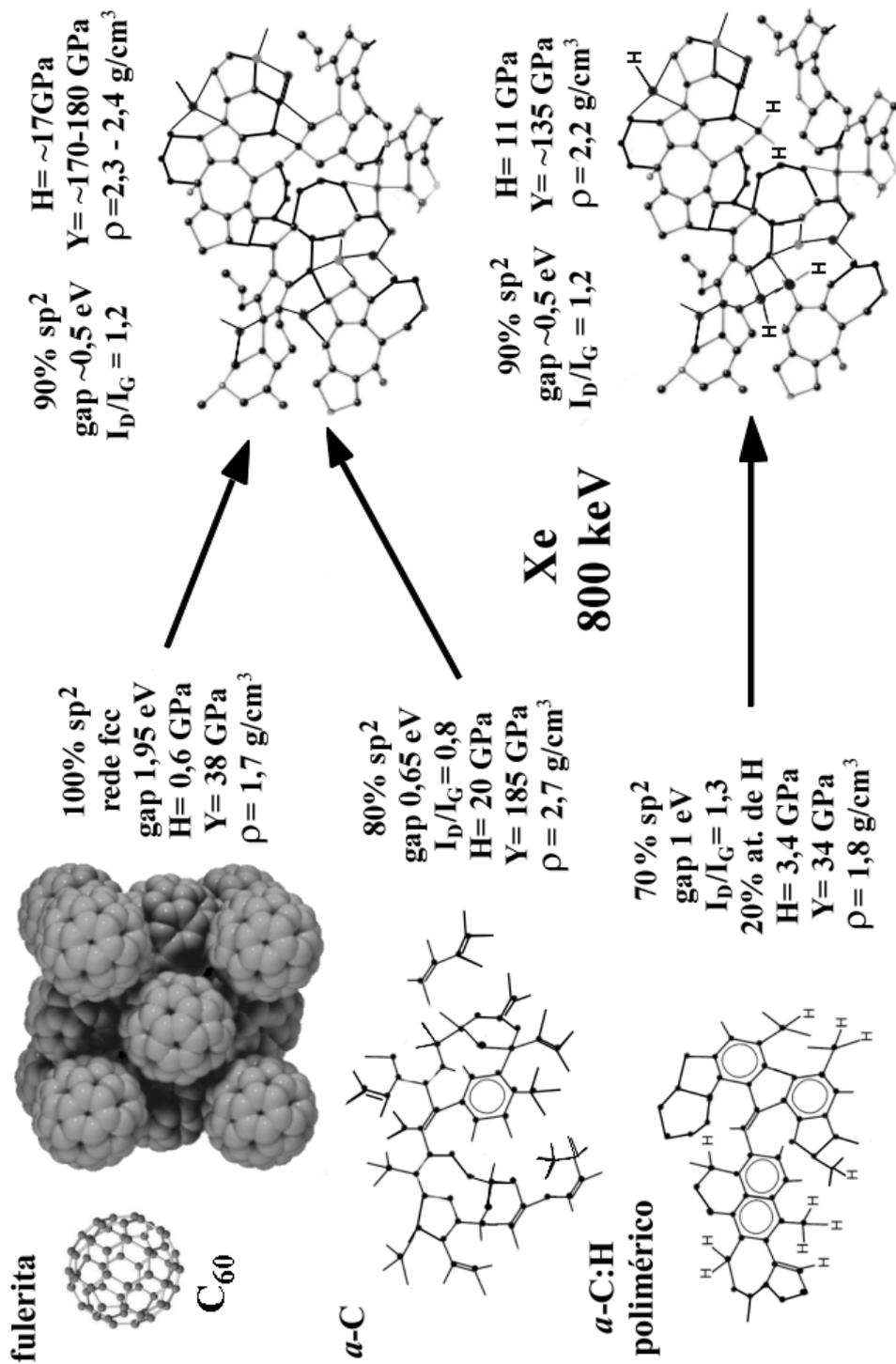


FIGURA 5.76. Representação pictórica das estruturas atômicas dos filmes de fulerita, a-C e a-C:H polimérico antes e após irradiação com Xe a 800 keV.

a-C irradiados também com Xe. Uma explicação para este fenômeno reside na alta concentração de hidrogênio retido no filme. O fato é que este hidrogênio, tal como na amostra virgem, prejudica a conectividade da rede, cria regiões maleáveis e compromete a qualidade mecânica da estrutura. A Fig. 5.76 reproduz as estruturas das amostras fulerenos, a-C e a-C:H polimérico antes e após a irradiação com Xe a 800 keV.

Embora contendo algumas diferenças, as fases formadas após irradiação com N e Xe apresentam em comum uma característica não usual: alta concentração de estados sp^2 e rigidez. Como discutido na subseção (1.4.3), as ligações π provenientes de estados sp^2 tendem a se organizar em pares, conseqüentemente formando pequenos “clusters” planares constituídos por anéis aromáticos (anéis de 6 membros), tal como é descrito pelo modelo de “clusters”. Assim como no cristal de grafite, esses clusters grafiticos não são rígidos na direção normal ao plano e portanto não contribuem para rigidez da rede. Dessa maneira, as propriedades elásticas de um carbono amorfo foram, em geral, associadas à presença de carbonos sp^3 , que dá origem a uma matriz tridimensional rígida. Filmes com grande concentração de estados sp^2 usualmente apresentam baixas qualidades mecânicas. Entretanto, segundo os nossos resultados, a irradiação iônica é capaz de sintetizar fases amorfas ricas em estados sp^2 altamente desordenados. O alto grau de distorções angulares nas ligações sp^2 geradas com a irradiação permite a formação de anéis não hexagonais, tais como pentágonos e heptágonos. Estas estruturas, assim como nos fulerenos, possibilitam a criação de sítios curvos, criando, assim, uma rede tridimensional sp^2 rígida. Como veremos na próxima subseção (5.2.2), as propriedades elásticas do carbono amorfo estão relacionadas com as fortes ligações σ coordenadas e, portanto, uma rede tridimensional sp^2 , tal como obtida, pode gerar rigidez.

5.2.2 Propriedades Mecânicas e Topologia de Ligações Químicas

As propriedades mecânicas dos carbonos amorfos estão intrinsecamente relacionadas à configuração dos átomos de carbono no sólido e suas respectivas ligações químicas. A elasticidade de uma rede de átomos de carbono está associada às fortes ligações coordenadas σ provenientes de estados sp^2 e sp^3 que controlam a rigidez da rede. A partir deste pensamento, Phillips [69] e Thorpe [70] desenvolveram um modelo de contagem de vínculos (“constraint-counting” model) para descrever a rigidez de uma rede atômica em termos da coordenação média das ligações do

material. A média de coordenação é obtida sabendo que o estado sp^2 tem coordenação 3 e o estado sp^3 tem coordenação 4. O modelo aplica-se a redes randômicas e assume a interação entre um átomo e seus primeiros vizinhos, utilizando um potencial com termos de forças centrais (“*bond-stretching*”) e angulares (“*bond-bending*”). De acordo com o modelo, a rigidez da rede depende do número de vínculos que cada ligação coordenada impõe. Este número de vínculos impostos varia de acordo com a coordenação r de cada átomo. Quando o número total de vínculos da rede N_c é menor que o número de graus de liberdade $3N$, dizemos que existem modos vibracionais f de frequência zero, ou seja, modos onde as distâncias e os ângulos entre os átomos são constantes, permitindo deformações da rede sem gasto de energia. Já quando o número de vínculos é maior ou igual ao número de graus de liberdade da rede, a quantidade de modos de vibração com frequência zero é nula e portanto qualquer força externa aplicada à rede provocará a existência de uma força restauradora contrária. Dessa forma, é possível relacionar a rigidez de uma rede à coordenação média de suas ligações. Quanto maior for a coordenação média da rede, maior será o número total de vínculos impostos ao sistema, e a transição entre sólido rígido e não rígido ocorre justamente quando $N_c = 3N$.

A abordagem quantitativa do modelo é feita pela contagem de vínculos da rede. Existe um vínculo associado a cada ligação (compartilhada entre dois átomos) e $2r - 3$ vínculos associados com os ângulos de cada átomo com coordenação $r \geq 2$. Portanto o número de vínculos por átomo com coordenação r é dado por

$$n_c(r) = \frac{r}{2} + (2r - 3) = \frac{5}{2}r - 3 \quad (5.67)$$

e o número total de vínculos da rede é

$$\begin{aligned} N_c(r) &= \sum_r x_r \left(\frac{5}{2}r - 3 \right) \\ &= \left(\frac{5}{2} \langle r \rangle - 3 \right) N \end{aligned} \quad (5.68)$$

onde x_r é o número de átomos com coordenação r e $\langle r \rangle = \frac{\sum_r x_r r}{\sum_r x_r}$ é a coordenação média da rede, sendo que $\sum_r x_r = N$.

Tendo computado o número total de vínculos de uma rede em função da coordenação média da rede, então podemos agora calcular a fração f de modos vibracionais de frequência zero, ou

seja,

$$\begin{aligned}
 f &= \frac{3N - N_c}{3N} \\
 &= \frac{3N - \left(\frac{5}{2} \langle r \rangle - 3\right) N}{3N} \\
 &= 2 - \frac{5}{6} \langle r \rangle .
 \end{aligned} \tag{5.69}$$

Dessa forma, o valor crítico de coordenação média da rede \bar{r}_c , tal que define o limiar de percolação entre rede rígida e não rígida, pode ser obtido fazendo $N_c = 3N$, ou seja, $f = 0$. Conseqüentemente,

$$2 - \frac{5}{6} \langle r \rangle = 0 \tag{5.70}$$

e

$$\bar{r}_c = 2,4. \tag{5.71}$$

Portanto, quando a coordenação média da rede for menor do que \bar{r}_c , *i.e.* $\langle r \rangle < \bar{r}_c$, teremos uma rede não rígida e quando $\langle r \rangle \geq \bar{r}_c$ uma rede rígida, vinculada ou super-vinculada. Se a coordenação média for muito alta, ou seja, induzir muitos vínculos, tensões internas poderão existir, desestabilizando a formação do sistema.

A partir do modelo de contagem de vínculos, He e Thorpe [70, 71] encontraram uma relação teórica entre as constantes elásticas e a coordenação média para uma rede de carbono dispersa (randômica). Segundo os autores a dependência do módulo de Young E com a coordenação média $\langle r \rangle$ é dada por,

$$\begin{aligned}
 E &= E_0 \left(\frac{-f}{-f_0} \right)^{1,5} \\
 &= E_0 \left(\frac{\langle r \rangle - 2,4}{r_0 - 2,4} \right)^{1,5}
 \end{aligned} \tag{5.72}$$

onde E_0 é o módulo de Young de um sólido de carbono ideal com coordenação média $r_0 = 4$. Segundo [72] é possível considerar $E_0 = 800$ GPa para uma rede de 100% sp^3 .

Utilizando o mesmo tipo de cálculo, Robertson [6] adaptou o modelo de Phillips e Thorpe na descrição do modelo de cluster, ou seja, considerando os sítios sp^2 (coordenação 3) arranjados na forma de clusters grafiticos planares. Robertson também incluiu as modificações feitas por Angus e Jansen [73] para uma rede contendo hidrogênio. Estas adaptações afetam basicamente a contagem de vínculos do sistema. Os resultados obtidos foram que tanto os clusters grafiticos planares, quanto as ligações poliméricas C-H não contribuem para a rigidez da rede. Uma das conclusões importantes do modelo adaptado de Robertson foi de que os clusters grafiticos planares reduzem o número de vínculos úteis na rede. O fato é que estes planos grafiticos (anéis hexagonais de carbono) impõem seus vínculos somente na direção longitudinal ao plano, ou seja, em duas dimensões. Isto implica num sistema sem vínculos na direção normal ao plano. Então, a rigidez e a dureza de filmes de carbono com “clusters” sp^2 está diretamente associada à presença de estados sp^3 , que possibilita a formação de uma rede atômica tridimensional vinculada, tal como predito pelo modelo de “clusters”. O modelo adaptado de Robertson resulta na seguinte expressão para os modos vibracionais de frequência zero:

$$-f \simeq \frac{\frac{4}{3}x_4 - \frac{5}{6}x_{1,4}}{1 - x_1}, \quad (5.73)$$

onde x_4 é a fração de concentração de estados sp^3 (coordenação 4), $x_{1,4}$ é a fração de concentração de ligações sp^3 -CH e x_1 é a fração total de concentração hidrogênio.

Se considerarmos um carbono amorfo não hidrogenado e com clusters planares sp^2 , então x_1 e $x_{1,4}$ são zero e a eq. (5.73) reduz-se a:

$$-f \simeq \frac{4}{3}x_4. \quad (5.74)$$

Por outro lado podemos escrever (5.74) como:

$$-f \simeq \frac{4}{3}(\langle r \rangle - 3), \quad (5.75)$$

uma vez que $x_4 = \langle r \rangle - 3$. Utilizando a expressão (5.72), podemos obter a relação entre o módulo de Young E e a coordenação média $\langle r \rangle$ para o modelo adaptado de Robertson, ou seja,

$$E = E_0 (\langle r \rangle - 3)^{1,5}. \quad (5.76)$$

A Fig. 5.77 mostra as curvas teóricas para os módulos de Young (E/E_0) versus a coordenação

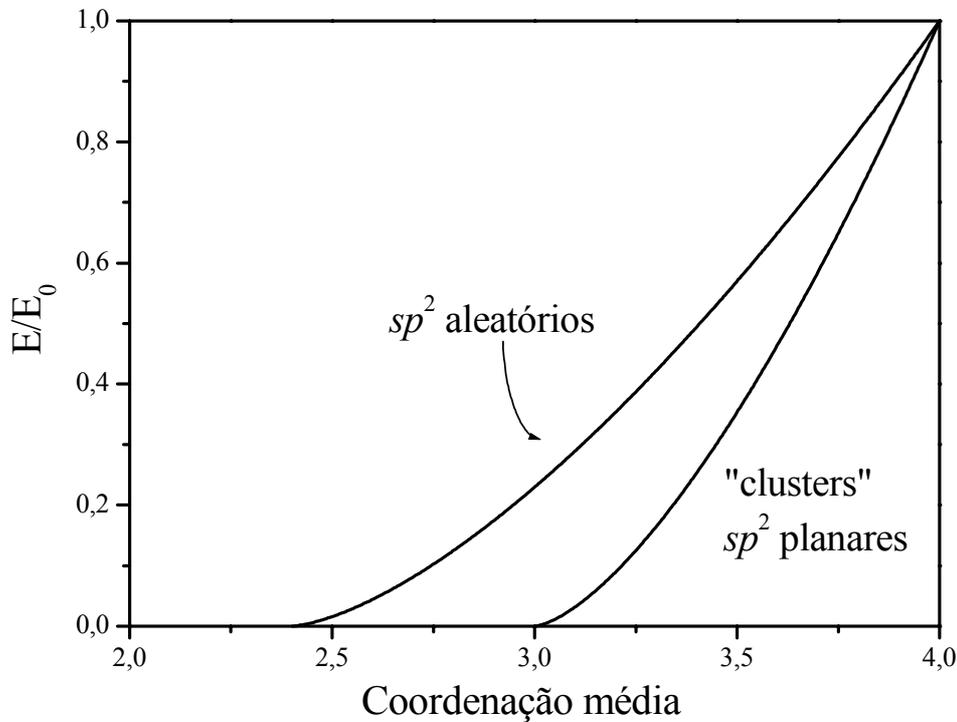


FIGURA 5.77. Dependência do módulo de Young com a coordenação média para carbonos amorfos com sítios sp^2 aleatórios ou na forma de "clusters" gráficos planares, obtidos através do modelo de contagem de vínculos.

média para uma rede com sítios sp^2 tridimensionais (aleatória) e para uma rede com sítios sp^2 na forma de clusters planares. Os módulos de Young da Fig. 5.77 foram calculados utilizando as relações (5.72) e (5.76). É possível observar que na região de coordenação média baixa (baixa concentração de sp^3), as redes atômicas com sítios sp^2 aleatórios dão origem a módulos de Young muito maiores do que as redes com sítios sp^2 ordenados em forma de clusters planares. As duas curvas tornam-se próximas na região de coordenação média alta (alta concentração de sp^3), quando o efeito da formação de clusters diminui. Já para o ponto de coordenação máxima 4, ou seja, 100% de estados sp^3 , ambas curvas alcançam o mesmo valor de módulo de Young, uma vez que o efeito da formação de clusters sp^2 já não existe.

Correlacionando as duas curvas teóricas da Fig. 4.77 com a dependência funcional entre o

gap de Tauc e a concentração de estados sp^2 Fig. 5.61, obtêm-se a relação entre os módulos de Young e o gap de Tauc para redes de carbono amorfo com a fase sp^2 tridimensional ou na forma de clusters planares (Fig. 5.78).

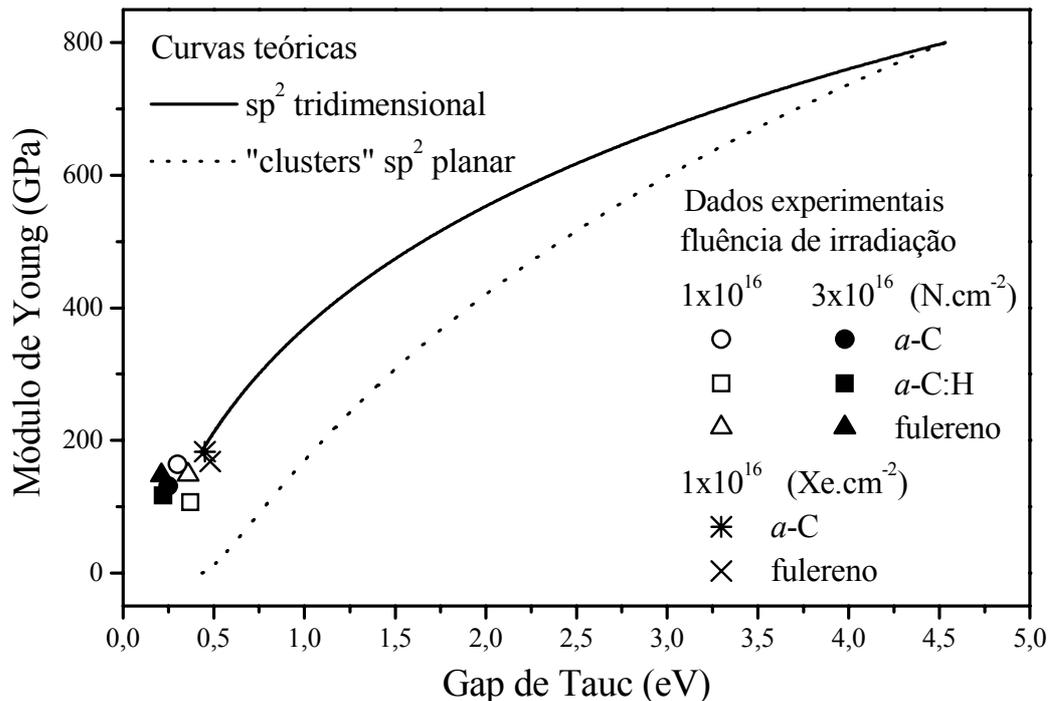


FIGURA 5.78. Dependência do módulo de Young com o gap de Tauc para carbonos amorfos com sítios sp^2 aleatórios ou na forma de "clusters" gráfiticos planares.

É importante mencionar que a eventual existência de hibridização sp é negligenciada, *i. e.* $\langle r \rangle = 3.x_3 + 4.(1 - x_3)$, onde x_3 é a fração de carbonos sp^2 . Graficando os dados experimentais referentes aos filmes de fulereno, a-C e a-C:H polimérico irradiados com alta fluência de N, é possível verificar que os pontos caem juntos da curva relativa a estrutura sp^2 tridimensional, tal como o esperado. As propriedades elásticas da nova fase criada pela irradiação com N não podem ser explicadas considerando a existência de sítios gráfiticos planares, e sim pela existência de uma estrutura aleatória tridimensional. Dessa forma, é comprovada a criação de fases de carbono amorfo puramente sp^2 e, mesmo assim, apresentando rigidez.

Se considerarmos agora a fase amorfa formada após a irradiação de Xe das amostras

de fulereo e a-C, observaremos que os 90% de sítios sp^2 também encontram-se de forma tridimensional e não planar. A Fig. 5.78 mostra os pontos relativos às amostras de fulereo e a-C irradiados com máxima fluência de Xe, 1×10^{16} Xe.cm⁻². O fato dessa fase apresentar melhores propriedades mecânicas (tanto módulo de Young quanto dureza) do que a fase sintetizada pela irradiação com N está associado aos 10 % de estados sp^3 , cuja coordenação 4 impõe mais vínculos do que os estados sp^2 .

Já a amostra de a-C:H polimérico irradiada com Xe apresenta qualidade mecânica inferior do que as outras amostras irradiadas com Xe. Isto se deve aos 11% at. de hidrogênio retidos na rede atômica do filme. Segundo Angus [73], as ligações CH não impõem vínculos à rede, de forma a prejudicar a rigidez do sólido. Como veremos na subseção seguinte, as diferenças entre as concentrações finais de hidrogênio das amostras de a-C:H irradiadas com N e Xe podem ser explicadas através da análise da dinâmica da perda de hidrogênio.

Enfim, a análise das propriedades elásticas das redes de carbono amorfo em função da topologia dos sítios sp^2 mostrou que fases sp^2 tridimensionais aleatórias geram rigidez para a estrutura. Comparando os valores experimentais de módulo de Young das amostras irradiadas com as curvas teóricas do modelo de contagem de vínculos, verifica-se concordância entre os valores experimentais e os valores preditos pelo modelo para uma rede sp^2 tridimensional aleatória. Os módulos de Young das amostras de carbono irradiadas são muito maiores do que os esperados, considerando o modelo de clusters. O fato é que o modelo de clusters vale somente para amostras cujo potencial de desordem é menor do que as energias de “clustering” [74]. No caso da síntese de fases de carbono amorfo por irradiação iônica, a indução de desordem é grande e dependendo da massa e energia do íon, diferentes estruturas podem ser formadas.

Para íons leves com alta energia, tal como nas irradiações com N a 400 keV, o poder de freamento eletrônico é o regime predominante de deposição de energia. Processos de *spike* térmico podem ser originados, convertendo o excesso de energia transferida pelo íon em energia térmica. Sendo assim, os estágios iniciais de excitação e termalização são seguidos por um estágio de relaxação, quando as ligações químicas podem ser re-arranjadas em seu estado de energia mais baixa, que é o sp^2 . Contudo, o tempo característico de relaxação é da ordem de pico-segundos, impossibilitando, assim, a formação de uma fase em equilíbrio termodinâmico. Dessa forma, a irradiação iônica é capaz de criar estruturas desordenadas ricas em carbonos sp^2 , mas sem atingir uma grafitação macroscópica.

Nas irradiações com Xe, os processos de transferência energética por freamento nuclear são predominantes, mas uma grande parcela da energia também é depositada via freamento eletrônico. As fases formadas pela irradiação de Xe dos filmes de a-C e fulereo são semelhantes às formadas pela irradiação com N. Entretanto, as estruturas formadas apresentam 10% de estados sp^3 . O fato é que os processos de deslocamento atômicos, devido às cascatas de colisões, induzem a uma maior densificação do que nas irradiações com N. Dependendo da densidade atômica, uma determinada concentração de átomos de carbono é induzida a relaxar em estados de hibridização sp^3 , afim de comportar a densidade do sistema.

Dessa forma, a irradiação iônica mostra-se uma eficiente ferramenta na criação de novas fases metaestáveis de carbono. A escolha da massa do íon e a seleção de energia e fluência de irradiação possibilita a formação de estruturas controladas.

5.2.3 Dinâmica da Perda de Hidrogênio

Os resultados das irradiações de N e Xe mostram que o comportamento nanomecânico dos filmes de a-C:H polimérico está intrinsecamente relacionado à quantidade de hidrogênio retida na estrutura atômica do material. Como visto na Fig. 5.74, a concentração final de hidrogênio da amostra de a-C:H polimérico após irradiação com Xe é aproximadamente o dobro da obtida após irradiação com N. A consequência deste fenômeno é a impossibilidade de alcance dos mesmos índices de qualidade nanomecânica atingidos pelas amostras de fulereo e a-C irradiadas com Xe. Dessa forma, a chave para o melhor entendimento deste fenômeno é a investigação do processo de escape e perda de hidrogênio durante a irradiação iônica.

Analisando os resultados de perda de hidrogênio nas amostras de a-C:H polimérico, em escala logarítmica e em função da fluência de irradiação de N e Xe, observa-se que a dinâmica do escape de hidrogênio apresenta duas regiões diferentes (Fig. 5.79). Para baixas fluências, a concentração de hidrogênio decresce rapidamente, e para fluências maiores um processo mais lento de perda de hidrogênio é observado. As duas regiões, para ambas irradiações, podem ser bem ajustadas por linhas retas com diferentes inclinações, o que definiria seções de choque para perda de hidrogênio características para cada região. Segundo Mittal *et al.* [75], estas duas regiões estão relacionadas com a superposição das trilhas de defeitos, ou seja, a primeira para baixas fluências, antes da superposição das trilhas, e a segunda para altas fluências, quando as trilhas se

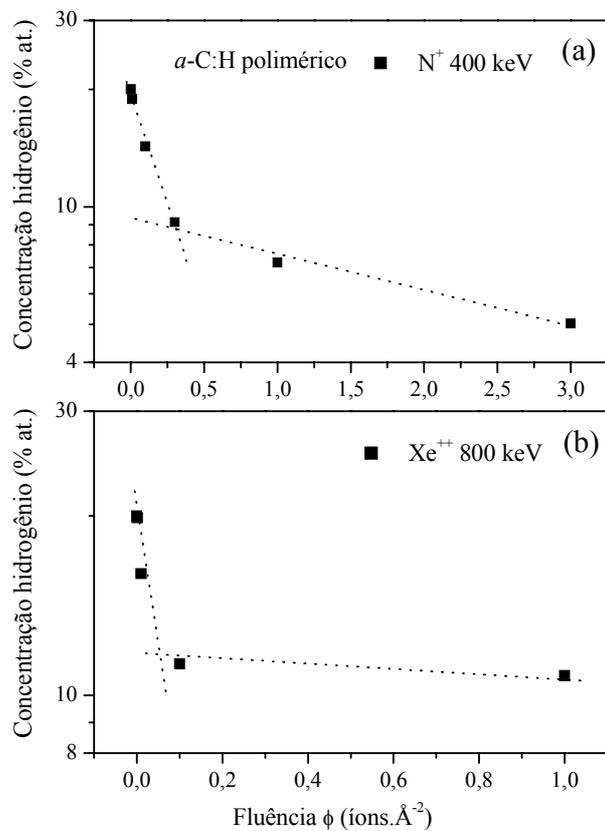


FIGURA 5.79. Dependência das concentrações de hidrogênio do filme de a-C:H com as fluências de irradiação para o N e Xe.

superpõem. Entretanto, este modelo não descreve o real processo pelo qual se dá o escape de hidrogênio, e também não explica as diferenças entre as concentrações finais de hidrogênio retidas após irradiações com diferentes íons e energias.

Uma série de importantes experimentos feitos por Wild e Koidl [76] sobre perda de hidrogênio em filmes de carbono hidrogenado durante tratamento térmico ajudou a elucidar o mecanismo pelo qual o hidrogênio é liberado. Os autores mostraram que o hidrogênio sempre escapa do filme em sua forma molecular, ao invés de hidrogênio atômico ou hidrocarbonetos voláteis. Em conseqüência, concluiu-se que, após a quebra de ligações C-H, uma recombinação molecular entre átomos de hidrogênio ocorre no interior da amostra, seguida pela difusão e emissão das moléculas de H₂. Moeller *et al.* [77] alcançaram conclusão similar após a medida da ejeção de moléculas de H₂ e HD durante irradiação com D⁺ de amostras de grafite implantadas com

H⁺. Com base nesses experimentos, Adel *et al.* [78] propuseram um modelo de recombinação molecular afim de descrever a dinâmica do escape de hidrogênio durante a irradiação iônica de filmes de carbono amorfo hidrogenado (a-C:H).

O modelo assume que, para haver a formação de hidrogênio molecular no interior da amostra, a combinação entre dois hidrogênios atômicos deve ocorrer dentro de um determinado volume de recombinação V_r , no qual no mínimo duas ligações C-H são “quebradas” através da deposição de energia durante a passagem de um íon. Entretanto, existe a possibilidade de um átomo livre de hidrogênio ser recapturado por um radical de carbono. Portanto, os processos estatísticos são descritos pela competição entre a recombinação de dois hidrogênios em moléculas de H₂ e a recaptura do hidrogênio atômico, formando ligações C-H. Quando átomos livres de hidrogênio estão separados por uma distância maior do que um certo comprimento crítico, a probabilidade de recombinação molecular se torna muito pequena e o escape de H₂ cessa, atingindo um estado de equilíbrio. Então a variação da concentração de hidrogênio $d\rho$ com o aumento da fluência de irradiação $d\phi$ é proporcional ao número de pares de átomos livres de hidrogênio dentro do volume crítico V_r , ou seja,

$$\frac{d\rho}{d\phi} = K\rho(\rho V_r - 1) \quad (5.77)$$

onde K é a seção de choque efetiva para o escape de H₂. Essa equação diferencial apresenta a seguinte solução:

$$\rho(\phi) = \left[\frac{1}{\rho_f} + \left(\frac{1}{\rho_0} - \frac{1}{\rho_f} \right) \exp(-K\phi) \right]^{-1} \quad (5.78)$$

onde ρ_0 e ρ_f são a densidade volumétrica inicial e final de hidrogênio, respectivamente.

As Figs. 5.80 (a) e (b) mostram a dependência das concentrações de hidrogênio do filme de a-C:H com as fluências de irradiação para o N e Xe, respectivamente, assim como o ajuste pelo modelo de recombinação molecular [eq. (5.78)]. Os bons ajustes dos dados demonstram que a dinâmica da perda de hidrogênio para as irradiações com N e Xe segue as previsões do modelo proposto. Os parâmetros K , ρ_0 e ρ_f obtidos pelos ajustes são apresentados na tabela 5.2.

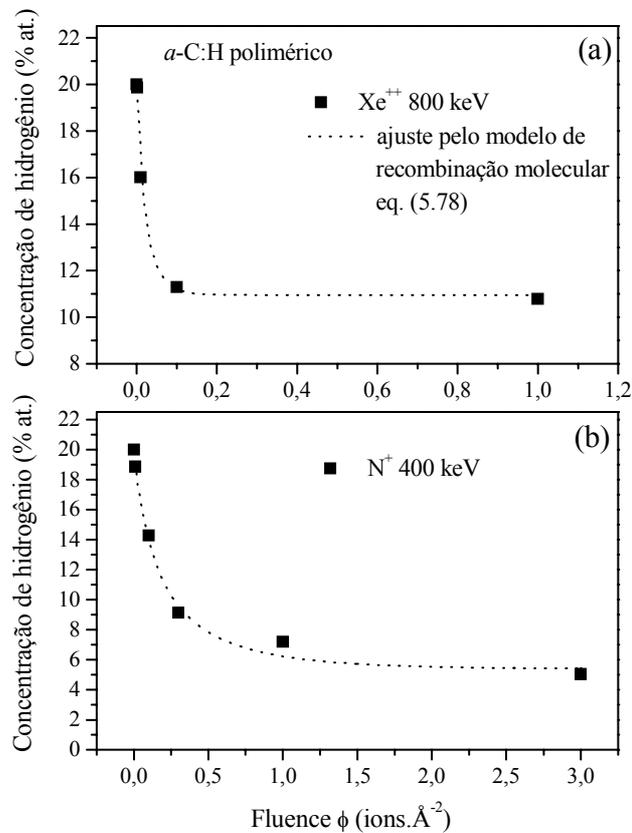


FIGURA 5.80. Ajustes da dependência das concentrações de hidrogênio do filme de *a*-C:H em função das fluências de irradiação para o N e Xe, considerando o modelo de recombinação molecular.

Tabela 5.2: Parâmetros ρ_0 , ρ_f , concentração inicial e final de hidrogênio e K , a seção de choque molecular efetiva, para cada irradiação. S_e , S_n e S_t são respectivamente o poder de freamento eletrônico, nuclear e total de cada irradiação.

Irradiação	S_e	S_n	S_t	ρ_0 (% at.)	ρ_f (% at.)	K (Å ²)
N 400 keV	75	4	79	19,8	5	1,7
Xe 800 keV	112	181	293	20	11	31

A física que governa o mecanismo de escape de hidrogênio, descrito pelo modelo de recombinação molecular, reside basicamente na seção de choque efetiva K . Segundo o modelo, K é diretamente proporcional a P , ou seja, à probabilidade de criar um H₂. Esta probabilidade, por sua vez, depende de $P_1^2 P_2$, onde P_1 e P_2 são, respectivamente, as probabilidades de criar um hidrogênio livre e a probabilidade de que, se criados dois hidrogênios livres, estes estejam dentro

do volume característico V_r . Dessa forma, pode-se dizer que K está relacionado aos mecanismos específicos de quebra de ligações C-H, tanto via poder de freamento eletrônico quanto nuclear. Se graficarmos os dois valores de K obtidos para as irradiações com N e Xe e outros valores obtidos por outros experimentos, todos em função do poder de freamento total S_t , verificaremos a existência de uma dependência, tal como mostrado na Fig. 5.81 (a). Segundo esta dependência, quanto maior for o poder de freamento total da irradiação, tanto maior será o valor de K , e, por conseguinte, mais rápida será a queda da concentração de hidrogênio em função da fluência, tal como verificado nas irradiações com Xe 800 keV.

Entretanto, as concentrações finais de hidrogênio são maiores para a irradiação com Xe do que para a irradiação com N. A explicação para este fenômeno é que o processo de recombinação de hidrogênios atômicos em hidrogênios moleculares, compete com o processo de recaptura de átomos de hidrogênio por radicais de carbono. Quanto maior for o número de centros de recaptura de hidrogênio, tanto maior será a concentração final de equilíbrio. Isto é, a densidade de radicais de carbono, atuando como centros de recaptura de hidrogênio, define o volume de recombinação característico, V_r . Quando o estado de equilíbrio entre os processos de recombinação e recaptura é atingido, o escape de hidrogênio cessa. Sendo ρ_f a concentração de hidrogênio de equilíbrio, então, é possível determinar o volume de recombinação V_r , a partir do inverso de ρ_f , i.e. $V_r = 1/\rho_f$. Quando o número de centros de recaptura torna-se alto, V_r torna-se pequeno, e portanto o valor estacionário da concentração de hidrogênio é maior. Graficando os dois valores de ρ_f obtidos para as irradiações com N e Xe, assim como outros valores obtidos de trabalhos na literatura, em função do poder de freamento total (S_t), uma correlação linear é obtida [Fig. 5.81 (b)] Pode-se observar que quanto maior o poder de freamento total, maior será a concentração de hidrogênio retido na amostra, tal como acontece na irradiação com Xe.

Em síntese, a análise dos nossos resultados mostra que a dinâmica da perda de hidrogênio nos filmes de a-C:H polimérico é governada pelos processos probabilísticos de quebra de ligações C-H resultando na formação de H₂ e recaptura de H atômico através de radicais de carbono. Observa-se que tanto K quanto ρ_f são funções do poder de freamento total do íon, indicando que ambos regimes de deposição de energia (nuclear e eletrônico) governam a dinâmica de escape de hidrogênio. Embora alguns trabalhos anteriores [78] sugiram a dependência da seção de choque efetiva K com o poder de freamento eletrônico, pode-se verificar que o conjunto de dados observados por estes autores representava irradiações com poderes de freamento nuclear muito

baixos. Sendo assim, a utilização das somas dos poderes de freamento nuclear e eletrônico dessas irradiações certamente conduziria aos mesmos resultados. Além do mais, se graficarmos os nossos resultados apresentados na Fig. 5.81 em função somente do poder de freamento eletrônico, não verificaremos boa concordância com a relação proposta por [78].

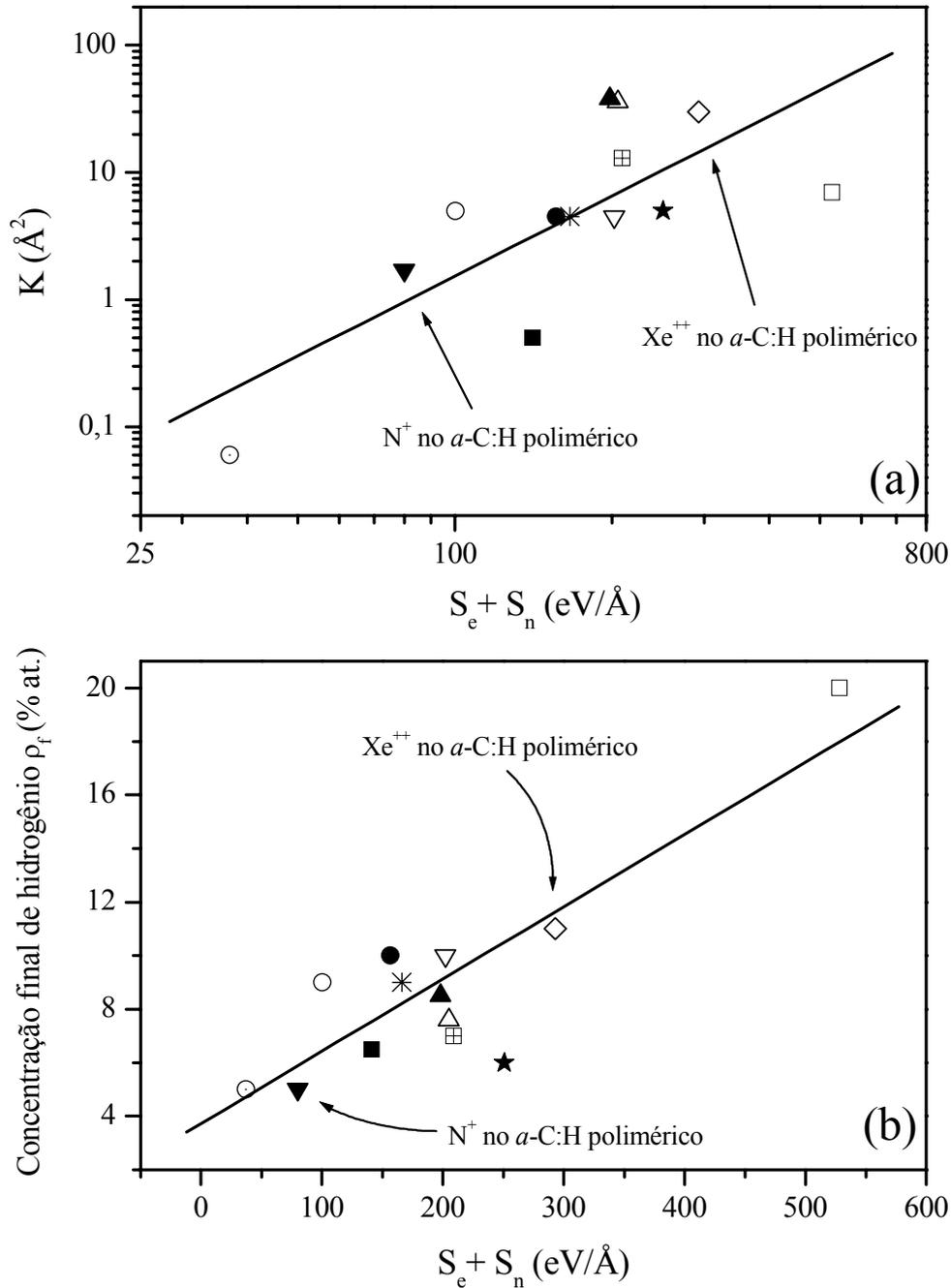


FIGURA 5.81. Seção de choque efetiva de recombinação molecular (K) em função do poder de freamento total $S_t = S_e + S_n$. Os valores obtidos neste trabalho estão indicados por flechas e os demais dados são retirados da literatura, (\bullet \blacksquare \ast ∇) [42] (\boxplus) [79] (\star \square) [80] (\circ) [81] (\odot) [82] (\blacktriangle \blacktriangledown) [18].

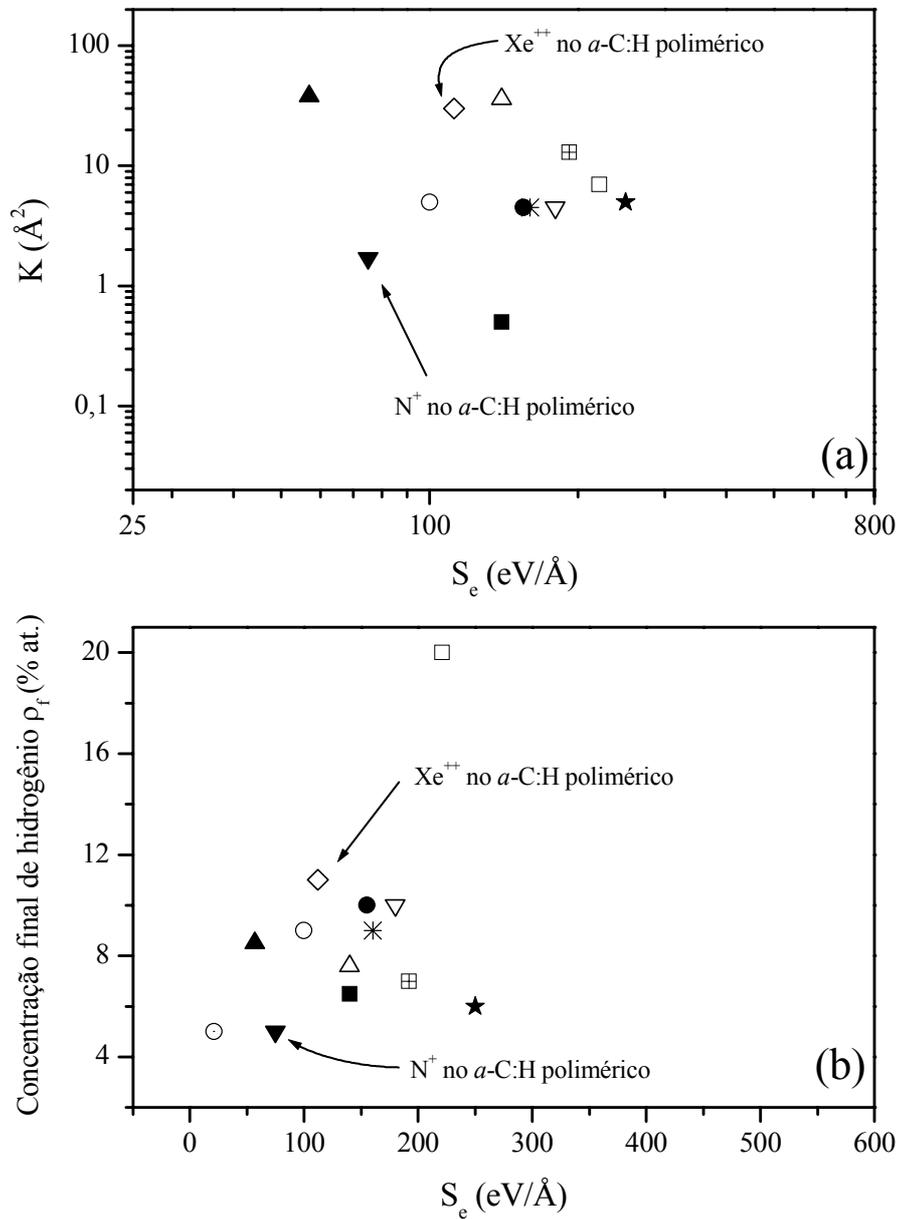


FIGURA 5.82. Seção de choque efetiva de recombinação molecular (K) em função do poder de freamento eletrônico S_e . Os valores obtidos neste trabalho estão indicados por flechas e os demais dados são retirados da literatura, (\bullet \ast ∇)[42] (\boxplus) [79] (\star \square)[80] (\circ)[81] (\odot) [82] (\triangle \blacktriangle)[18].

Capítulo 6

Conclusões

Na primeira etapa do trabalho foram analisados os efeitos das irradiações de íons leves (He, N) e pesados (Xe, Bi) em amostras de fulereno, envolvendo baixas densidades de energia depositada até $\approx 27 \text{ eV}/\text{Å}^3$. A partir dos resultados e das análises apresentadas, pode-se concluir que:

i) A análise das intensidades de danos dos filmes de fulereno irradiados mostrou que ambos regimes de transferência de energia, nuclear e eletrônico, são eficazes na destruição das moléculas de C_{60} ;

ii) O processo de destruição das moléculas de C_{60} aparenta ser abrupto, ou seja, através da desintegração da molécula. Nenhuma nova linha vibracional, referente a formação de moléculas de fulereno de outras ordens é observado nos espectros Raman;

iii) As seções de choque de danos para as irradiações com íons pesados (Xe, Bi) são cerca de uma ordem de grandeza maiores do que as para irradiações com íons leves (He, N). Entretanto, as taxas lineares de transferência de energia, para as irradiações com íons pesados, também são uma ordem de grandeza maiores. Para a mesma intensidade de danos, precisa-se de fluências maiores para as irradiações com He e N em relação as com Xe e Bi;

iv) A partir dos gráficos das intensidades de danos em função das densidades totais de energia depositadas em cada irradiação, observa-se um comportamento universal para os diferentes íons. Conclui-se que o parâmetro mais relevante no processo de danos dos filmes de fulereno irradiados é a densidade total de energia depositada. Após $\approx 0,7 \text{ eV}/\text{Å}^3$ 100% das moléculas de C_{60} estão destruídas, sendo que a densidade de energia de ligação da molécula de C_{60} é da mesma ordem, $0,64 \text{ eV}/\text{Å}^3$;

v) Os raios de danos induzidos pelas irradiações com íons leves são da mesma ordem de grandeza dos raios de ultra-trilha formados pelos elétrons- δ , indicando estes como o mecanismo de geração de danos. Os raios de danos induzidos pelas irradiações com íons pesados são muito maiores do que aqueles induzidos pelas irradiações com íons leves. Isto é resultado da grande extensão de deposição de energia induzida pelas cascatas de colisões nucleares.

Na segunda etapa do trabalho, novas fases amorfas de carbono foram sintetizadas a partir da irradiação de filmes de fulereno, *a*-C e *a*-C:H com íons de N e Xe, envolvendo altas densidades de energia depositada, até $\approx 280 \text{ eV}/\text{Å}^3$. Utilizando várias técnicas de análise, foi possível obter informações sobre as modificações estruturais e de propriedades ópticas e mecânicas de cada amostra irradiada. Com ajuda do modelo de contagem de vínculos, foram correlacionadas as propriedades nanomecânicas das novas fases formadas com a topologia de suas ligações C- sp^2 . A dinâmica de emissão de hidrogênio das amostras de *a*-C:H irradiadas com N e Xe foi analisada através do modelo de recombinação molecular. Os resultados e discussões desta etapa do trabalho fazem concluir que:

i) A irradiação com N induziu profundas modificações nas propriedades ópticas e mecânicas dos filmes de fulereno, *a*-C e *a*-C:H;

ii) Os três filmes de carbono, fulereno, *a*-C e *a*-C:H polimérico, são transformados, após máxima fluência de N, em uma camada de carbono amorfo com estrutura atômica e propriedades físico-químicas muito similares. As diferentes propriedades ópticas e mecânicas das três amostras convergem para um estado muito similar após $\approx 230 \text{ eV}/\text{Å}^3$ de densidade de energia depositada. A nova fase formada apresenta dureza e módulo de Young da ordem de 14 e 140 GPa, respectivamente, concentração de hidrogênio entre 2-4 at. %, densidade média de $\approx 2,1 \text{ g/cm}^3$ e gap óptico baixo de 0,2 eV, indicando a presença de 100% de estados sp^2 ;

iii) A fase formada apresenta características não usuais: estrutura relativamente rígida e 100% sp^2 . A partir dos espectros Raman, conclui-se que os sítios sp^2 encontram-se predominantemente em forma de anéis de carbono não planares. As grandes distorções angulares nas ligações C- sp^2 permitem a formação de anéis não hexagonais, tais como hexágonos e

pentágonos. Essas formações possibilitam a curvatura da estrutura, formando assim uma rede atômica tridimensional sp^2 , diferentemente do previsto pelo modelo de cluster;

iv) O modelo de contagem de vínculos mostrou que uma fase sp^2 tridimensional aleatória é capaz de gerar rigidez, diferentemente das fases constituídas por sítios sp^2 planares, propostas pelo modelo de cluster. Comparando as curvas teóricas dos módulos de Young (para sítios sp^2 planares e tridimensionais) com a curva empírica para o gap óptico, mostrou-se que a nova fase formada pela irradiação com N dos filmes de fulereno, *a*-C e *a*-C:H segue os valores preditos de módulo de Young para redes sp^2 tridimensionais aleatórias;

v) As amostras de fulereno e *a*-C irradiadas com Xe também são transformadas em uma fase amorfa com propriedades convergentes. Entretanto, os valores de saturação de algumas propriedades alcançam patamares mais elevados do que os obtidos pela irradiação com N. Os filmes de fulereno e *a*-C apresentam, após máximas fluências de Xe, dureza e módulo de Young de 17 e 180 GPa, densidade de $\approx 2,3 \text{ g/cm}^3$ e gap óptico de $\approx 0,5 \text{ eV}$, indicando a presença de 90% de estados sp^2 . Segundo os espectros Raman, esta fase, assim como a obtida pela irradiação com N, é constituída por sítios de anéis de carbono não planares, mas com cerca de 10% de carbonos sp^3 . Segundo o modelo de contagem de vínculos, essa estrutura sp^2 tridimensional, aliada com uma pequena quantidade de estados sp^3 , proporciona os valores de módulo de Young obtidos;

vi) As predições dos modelos de clusters são válidas somente para carbonos amorfos cujo potencial de desordem é menor do que a energia de “clustering”. As fases formadas pela irradiação iônica apresentam alta desordem e conseqüentemente baixo comprimento de correlação planar. A estrutura apresenta grande quantidade de anéis de carbono não hexagonais.

vii) A amostra de *a*-C:H polimérico não obteve as mesmas qualidades nanomecânicas obtidas através da mesma irradiação de Xe nas amostras de fulereno e *a*-C. O fato é que a irradiação com Xe não foi eficaz na perda de hidrogênio do *a*-C:H, tal como na irradiação com N. A permanência de 11% at. de hidrogênio na rede atômica do filme de *a*-C:H irradiado com Xe cria zonas não vinculadas que não contribuem para a rigidez do filme;

viii) A dinâmica de emissão de hidrogênio das amostras de α -C:H durante as irradiações de N e Xe segue as predições do modelo de recombinação molecular;

ix) Segundo a análise da dinâmica da perda de hidrogênio, utilizando o modelo de recombinação molecular, a irradiação com Xe, embora apresente uma taxa de emissão de hidrogênio alta para fluências iniciais, não é eficaz na perda total ou quase total de hidrogênio. O alto valor de poder de freamento total induz a criação de uma grande quantidade de radicais de carbono, cujo efeito é recapturar átomos de hidrogênio livres. Após altas fluências de irradiação, os processos de libertação e recaptura de hidrogênio atingem um equilíbrio, alcançando patamares elevados de concentração de hidrogênio retido;

Os nossos resultados sugerem fortemente que a estrutura dos filmes irradiados pode ser descrita como consistindo de sítios sp^2 “*cross-linked*” com baixa ordem planar e alta distorção nos ângulos de ligação. As distorções das ligações sp^2 -C dão origem a anéis de 5 ou 7-membros, permitindo a formação de curvatura e de uma rede tridimensional vinculada. Essa estrutura tridimensional sp^2 sustenta a rigidez e a alta dureza da rede. A síntese de uma estrutura sp^2 rígida não é usual e portanto representa uma conquista significativa na pesquisa de novas fases duras de carbono. De forma pioneira este trabalho obtém uma fase 100% sp^2 dura e mostra que os resultados de suas propriedades elásticas seguem as predições do modelo de contagem de vínculos para uma rede sp^2 tridimensional aleatória.

As perspectivas para a continuação do trabalho envolvem o uso de microscopia eletrônica de transmissão em alta resolução (HRTEM), medidas de fotoluminescência e experimentos de emissão de elétrons por campo aplicado “*field emission*”. O objetivo desta etapa futura é a análise detalhada da estrutura atômica da nova fase de carbono formada, caracterizando possíveis sítios nanoestruturados. Os resultados de “*field emission*” serão correlacionados com a caracterização nanoestrutural do material, afim de identificar regiões específicas de emissão de elétrons.

Referências

- [1] ROBERTSON J. Diamond-like amorphous carbon. *Mat. Sci. Eng. R*, Amsterdam, v. 37, n. 4/6, p. 129-281, May 2002.
- [2] MATTHEWS, A.; ESKILDSEN, S. S. Engineering applications for diamond-like carbon. *Diam. Relat. Mater.*, Amsterdam, v. 3, n. 4/6, p. 902-911, Apr. 1994.
- [3] LETTINGTON, A. H. Applications of diamond-like carbon thin films. *Carbon*, Oxford, v. 36, n. 5/6, p. 555-560, May/June 1998.
- [4] GEIS, M. W.; TWICHELL, J. C.; MACAULAY, J.; OKANO, K. Electron field emission from diamond and other carbon materials after H₂, O₂, and Cs treatment. *Appl. Phys. Lett.*, Woodbury, v. 67, n. 9, p. 1328-1330, Aug. 1995.
- [5] ROBERTSON, J.; O'REILLY, E. P. Electronic and atomic structure of amorphous carbon. *Phys. Rev. B*, Woodbury, v. 35, n. 6, p. 2946-2957, Feb. 1987.
- [6] ROBERTSON, J. Mechanical properties and coordinations of amorphous carbons. *Phys. Rev. Lett.*, Woodbury, v. 68, n. 2, p. 220-223, Jan. 1992.
- [7] ALEXANDROU, I.; SCHEIBE, H. J.; KIELY C. J.; PAPWORTH, A. J.; AMARATUNGA, G. A. J.; SCHULTRICH, B. Carbon films with an *sp*² network structure. *Phys. Rev. B*, Melville, v. 60, n. 15, p. 10903-10907, Oct. 1999.
- [8] LACERDA, R. G.; MARQUES, F. C. Hard hydrogenated carbon films with low stress. *Appl. Phys. Lett.*, Woodbury, v. 73, n. 5, p. 617-619, Aug. 1998.
- [9] TREACY, M. M. J.; EBBESEN, T. W.; GIBSON, J. M. Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes. *Nature*, London, v. 381, n. 6584, p. 678-680, June 1996.
- [10] KOZLOV, M. E.; HIRABAYASHI, M.; NOZAKI, K.; TOKUMOTO, M.; IHARA, H. Transformation of C₆₀ fullerenes into a superhard form of carbon at moderate pressure. *Appl. Phys. Lett.*, Woodbury, v. 66, n. 10, p. 1199-1201, Mar. 1995.
- [11] REGUEIRO, M. N.; MONCEAU, P.; HODEAU, J.-L. Crushing C₆₀ to diamond at room temperature. *Nature*, London, v. 355, n. 6357, p. 237-239, Jan. 1992.
- [12] AMARATUNGA, G. A. J.; CHOWALLA, M.; KIELY, C. J.; ALEXANDROU, I.; AHARONOV, R.; DEVENISH, R. W. Hard elastic carbon thin films from linking of carbon nanoparticles. *Nature*, London, v. 383, n. 6598, p. 321-323, Sept. 1996.

- [13] KHAN, R. U. A.; CAREY, J. D.; SILVA, S. R. P.; JONES B. J.; BARKLIE, R. C. Electron delocalization in amorphous carbon by ion implantation. *Phys. Rev. B*, Melville, v. 63, 121201(R) 4p., Mar. 2001.
- [14] ZAWISLAK, F. C.; BAPTISTA, D. L.; BEHAR, M.; FINK, D.; GRANDE, P. L.; JORNADA, A. A. H. Damage of ion irradiated C₆₀ films. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, Amsterdam, v. 149, n. 3, p. 336-342, Feb. 1999.
- [15] GUPTA, B. K.; BHUSHAN, B.; CAPP, C.; COE, J. V. Materials characterization and effect of purity and ion implantation on the friction and wear of sublimed fullerene films. *J. Mater. Res.*, Pittsburgh, v. 9, n. 11, p. 2823-2838, Nov. 1994.
- [16] McCULLOCK, D. G.; PRAWER, S.; HOFFMAN, A. Structural investigation of xenon-ion-beam-irradiated glassy carbon. *Phys. Rev. B*, Woodbury, v. 50, n. 9, p. 5905-5917, Sept. 1994.
- [17] COMPAGNINI, G.; CALCAGNO, L. Structural disorder in ion irradiated carbon materials. *Mat. Sci. Eng. R*, Lausanne, v. 13, n. 5/6, p. 193-263, Nov. 1994.
- [18] GARCIA, I. T. S. *Irradiação e implantação iônica em filmes fotossensíveis compostos de polo(fenoformaldeído) e diazonaftoquinona*. 2001. 120 f. Tese (Doutorado em Ciências) - Curso de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2001.
- [19] ALONSO, M.; FINN, E. J. *Fundamental university physics*. Reading: Addison-Wesley, c1967-1969. v. 3.
- [20] ZHANG, Y.; ZHANG, F.; CHEN, G. A study of the pressure-temperature conditions for diamond growth. *J. Mat. Res.*, Pittsburg, v. 9, n. 11, p. 2845-2849, Nov. 1994.
- [21] KROTO, H. W.; HEATH, J. R.; O'BRIEN, S. C.; CURL, R. F.; SMALLEY, R. E. C₆₀ - Buckminsterfullerene. *Nature*, London, v. 318, n. 6042, p. 162-163, 1985.
- [22] KRATSCHEMER, W.; LAMB, L. D.; FOSTIROPONLOS, K.; HUFFMAN, D. Solid C₆₀: a new form of carbon. *Nature*, London, v. 347, n. 6291, p. 354-357, Sept. 1990.
- [23] IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, London, v. 354, n. 6348, p. 56-58, Nov. 1991.
- [24] ROBERTSON, J. Amorphous carbon. *Adv. Phys.*, London, v. 35, n. 4, p. 317-374, July/Aug. 1986.
- [25] ZIEGLER, F.; BIERSACK, J. P.; LITTMARK, U. *The stopping and range of ions in solids*. New York: Pergamon Press, 1985. v. 1.
- [26] BOHR, N. The penetration of atomic particle through matter. *Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk.*, KØbenhavn, v. 18, n. 8, p. 3-142, 1948.

- [27] BETHE, H. Molière's theory of multiple scattering. *Phys. Rev.*, New York, v. 89, n. 6, p. 1256-1266, Mar. 1953.
- [28] KREUSSLER, S.; VARELAS, C.; BRANDT, W. Target dependence of effective projectile charge in stopping powers. *Phys. Rev. B*, New York, v. 23, n. 1, p. 82-84, Jan. 1981.
- [29] BRANDT, W.; KITAGAWA, M. Effective stopping-power charges of swift ions in condensed matter. *Phys. Rev. B*, New York, v. 25, n. 9, p. 5631-5637, May 1982.
- [30] LINDHARD, J.; SCHARFF, M. Energy dissipation by ions in keV region. *Phys. Rev.*, New York, v. 124, n. 1, p. 128-130, Oct. 1961.
- [31] ZIEGLER, J. F.; MANOYAN, M. The stopping of ions in compounds. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, Amsterdam, v. 35, n. 3/4, p. 215-228, Dec. 1988.
- [32] ROBINSON, M. T.; TORRENS, I. M. Computer-simulation of atomic-displacement cascades in solids in binary-collision approximation. *Phys. Rev. B*, New York, v. 9, n. 12, p. 5008-5024, June 1974.
- [33] BIERSACK, J. P.; HAGGMARK, L. G. A Monte-Carlo computer-program for the transport of energetic ions in amorphous targets. *Nucl. Instrum. Methods*, Amsterdam, v. 174, n. 1/2, p. 257-269, Aug. 1980.
- [34] HAUTALA, M. Nuclear stopping in polycrystalline materials - range distributions and doppler-shift attenuation analysis. *Phys. Rev. B*, Woodbury, v. 30, n. 9, p. 5010-5018, Nov. 1984.
- [35] SIGMUND, P. Collision theory of displacement damage ion ranges and sputtering. *Rev. Roum. Phys.*, Bucarest, v. 17, n. 7, p. 823-870, 1972.
- [36] LINDHARD, J.; NIELSEN, V.; SCHARFF, M. Approximation method in classical scattering by screened coulomb fields. *Mat. Fys. Medd. Dan. Vin. Selsk.*, KØbenhavn, v. 36, n. 10, p. 3-25, 1968.
- [37] KINCHIN, G. H.; PEASE, R. S. The displacement of atoms in solids by radiation. *Rep. Prog. Phys.*, Bristol, v. 18, p. 1-51, 1955.
- [38] HEDIN, A.; HAKANSSON, P.; SUNDQVIST, B.; JOHNSON, R. E. Ion-track model for fast-ion-induced desorption of molecules. *Phys. Rev. B*, Woodbury, v. 31, n. 4, p. 1780-1787, Feb. 1985.
- [39] KOBETICH, E. J.; KATZ, R. Energy deposition by electron beams and delta rays. *Phys. Rev.*, New York, v. 170, n. 2, p. 391-396, June 1968.
- [40] TOMBRELLO, T. A. Predicting latent track dimensions. *Nucl. Instrum. Methods. in Phys. Res. B.*, Amsterdam, v. 94, n. 4, p. 424-428, Dec. 1994.

- [41] JACOBSON, L. G.; FREIRE, F. L. Influence of the plasma pressure on the microstructure and on the optical and mechanical properties of amorphous carbon films deposited by direct current magnetron sputtering. *J. Vac. Sci. Technol. A*, Melville, v. 17, n. 5, p. 2841-2849, Sept./Oct. 1999.
- [42] CHU, W.; MAYER, J. W.; NICOLET, M. *Backscattering spectrometry*. New York: Academic Press, 1978.
- [43] TESMER, J. R.; NASTASI, M.; BARBOUR, J. C.; MAGGIORE, C. J.; MAYER, J. W. *Handbook of modern ion beam materials analysis*. Pittsburgh: Materials Research Society, 1995.
- [44] LEAVITT, J. A.; McINTYRE Jr., J. C.; ASHBAUGH, M. D.; ODER, J. G.; LIN, Z.; DEZFOULY-ARJOMANDY, B. Cross-sections for 170.5-degree backscattering of He-4 from oxygen for He-4 energies between 1.8 and 5.0 MeV. *Nucl. Instrum. Methods B*, Amsterdam, v. 44, n. 3, p. 260-265, Jan. 1990.
- [45] OLIVER, W. C.; PHARR, G. M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *J. Mater. Res.*, Pittsburgh, v. 7, n. 6, p. 1564-1583, June 1992.
- [46] STANTON, R. E.; NEWTON, M. D. Normal vibrational-modes of Buckminsterfullerene. *J. Phys. Chem.*, Washington, v. 92, n. 8, p. 2141-2145, Apr. 1988.
- [47] PRAWER, S.; NUGENT, K. W.; BIGGS, S.; McCULLOCH, D. G.; LEONG, W. H.; HOFFMAN, A.; KALISH, R. Ion-beam modification of fullerene. *Phys. Rev. B*, Woodbury, v. 52, n. 2, p. 841-849, July 1995.
- [48] FARENZENA, L. S.; PEROTTONI, C. A.; JORNADA, J. A. H. da; ARAUJO, M. A. de; LIVI, R. P.; PAPALEO, R. M. Damage and ageing effects on proton beam irradiated C₆₀ films. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, Amsterdam, v. 141, n. 1/4, p. 154-159, May 1998.
- [49] DUCLOS, S. J.; HADDON, R. C.; GLARUM, S. H.; HEBARD, A. F.; LYONS, K. B. The influence of oxygen on the Raman spectrum of C₆₀ films. *Solid State Commun.*, Oxford, v. 80, n. 7, p. 481-484, Nov. 1991.
- [50] WADA, N.; GACZI, P. J.; SOLIN, A. "Diamond-like" 3-fold coordinated amorphous carbon. *J. Non-Cryst. Solids*, Amsterdam, v. 35/36, n. 1, p. 543-548, Jan./Feb. 1980.
- [51] TUINSTRAN, F.; KOENIG, J. L. Raman spectrum of graphite. *J. Chem. Phys.*, Lancaster, v. 53, n. 3, p. 1126-1130, Aug. 1970.
- [52] FERRARI, A. C.; ROBERTSON, J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Phys. Rev. B*, Melville, v. 61, n. 20, p. 14095-14107, May 2000.

- [53] SIEGAL, M. P.; TALLANT, D. R.; MARTINEZ-MIRANDA, L. J.; BARBOUR, J. C.; SIMPSON, R. L.; OVERMYER, D. L. Nanostructural characterization of amorphous diamondlike carbon films. *Phys. Rev. B*, Melville, v. 61, n. 15, p. 10451-10462, Apr. 2000.
- [54] DRESSELHAUS, M. S.; DRESSELHAUS, G.; EKLUND, P. C. Fullerenes. *J. Mater. Res.*, Pittsburgh, v. 8, n. 8, p. 2054-2095, Aug. 1993.
- [55] BETHUNE, D. S.; MEIJER, G.; TANG, W. C.; ROSEN, H. J. The vibrational Raman spectra of purified solid films of C₆₀ and C₇₀. *Chem. Phys. Lett.*, Amsterdam, v. 174, n. 3/4, p. 219-222, Nov. 1990.
- [56] DISCHLER, B.; BUBENZER, A.; KOIDL, P. Bonding in hydrogenated hard carbon studied by optical spectroscopy. *Solid State Commun.*, Oxford, v. 48, n. 2, p. 105-108, Oct. 1983.
- [57] SEEGER, K. *Semiconductor physics*. Berlin: Springer-Verlag, 1973. p. 489.
- [58] TAUC, J.; GRIGOROVICI, R.; VANCU, A. Optical properties and electronic structure of amorphous germanium. *Phys. Status Solidi*, Berlin, v. 15, n. 2, p. 627-637, June 1966.
- [59] KALISH, R.; REZNIK, A.; NUGENT, K. W.; PRAWER, S. The nature of damage in ion-implanted and annealed diamond. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, Amsterdam, v. 148, p. 626-633, Jan. 1999.
- [60] McCULLOCH, D. G.; GERSTNER, E. G.; MCKENZIE, D. R.; PRAWER, S.; KALISH, R. Ion implantation in tetrahedral amorphous carbon. *Phys. Rev. B*, Woodbury, v. 52, n. 2, p. 850-857, July 1995.
- [61] COMPAGNINI, G.; CALCAGNO, L.; FOTI, G. Hydrogen effect on atomic configuration of keV-ion-irradiated carbon. *Phys. Rev. Lett.*, Woodbury, v. 69, n. 3, p. 454-457, July 1992.
- [62] TAMOR, M. A.; VASSEL, W. C. Raman "fingerprinting" of amorphous carbon films. *J. Appl. Phys.*, Woodbury, v. 76, n. 6, p. 3823-3830, Sept. 1994.
- [63] KLEBER, R.; JUNG, K.; EHRHARDT, H.; MUHLING, I.; BREUER, K.; METZ, H.; ENGELKE, F. Characterization of the sp² bonds network in a-C:H layers with nuclear-magnetic-resonance, electron-energy loss and electron-spin-resonance. *Thin Solid Films*, Lausanne, v. 205, n. 2, p. 274-278, Dec. 1991.
- [64] JARMAN, R. H.; RAY, G. J.; STANLEY, R. W.; ZAJAC, G. W. Determination of bonding in amorphous carbon films: a quantitative comparison of core-electron energy-loss spectroscopy and ¹³C nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Appl. Phys. Lett.*, Woodbury, v. 49, n. 17, p. 1065-1067, Oct. 1986.
- [65] LI, F.; LANNIN, J. S. Disorder induced Raman scattering of nanocrystalline carbon. *Appl. Phys. Lett.*, Woodbury, v. 61, n. 17, p. 2116-2118, Oct. 1992.

- [66] LI, F.; LANNIN, J. S. Radial distribution function of amorphous carbon. *Phys. Rev. Lett.*, Woodbury, v. 65, n. 15, p. 1905-1908, Oct. 1990.
- [67] FALLON, P. J.; VEERASAMY, V. S.; DAVID, C. A.; ROBERTSON, J.; AMARATUNGA, G.; MILNE, W. I.; KOSKINEN, J. Properties of filtered-ion-beam-deposited diamondlike carbon as a function of ion energy. *Phys. Rev. B*, Woodbury, v. 48, n. 7, p. 4777-4782, Aug. 1993.
- [68] CURL, R. F. Pre-1990 evidence for the fullerene proposal. *Carbon.*, Oxford, v. 30, n. 8, p. 1149-1155, Apr. 1992.
- [69] PHILLIPS, J. C. Topology of covalent non-crystalline solids: short-range order in chalcogenide alloys. *J. Non-Cryst. Solids*, Amsterdam, v. 34, n. 2, p. 153-181, 1979.
- [70] THORPE, M. F. Continuous deformations in random networks. *J. Non-Cryst. Solids*, Amsterdam, v. 57, n. 3, p. 355-370, 1983.
- [71] HE, H.; THORPE, M. F. Elastic properties of glasses. *Phys. Rev. Lett.*, Woodbury, v. 54, n. 19, p. 2107-2110, May 1985.
- [72] BREMER, D. Empirical potential for hydrocarbons for use in simulating the chemical vapor deposition of diamond films. *Phys. Rev. B*, Woodbury, v. 42, n. 15, p. 9458-9471, Nov. 1990.
- [73] ANGUS, J. C.; JANSEN, F. Dense diamondlike hydrocarbons as random covalent networks. *J. Vac. Sci. Technol. A*, Woodbury, v. 6, n. 3, p. 1778-1782, May/June 1988.
- [74] ROBERTSON, J. Structural models of *a*-C and *a*-C:H. *Diam. Relat. Mater.*, Lausanne, v. 4, n. 4, p. 297-301, Apr. 1995.
- [75] MITTAL, V. K.; LOTHAS, S.; AVASTHI, D. K. Hydrogen loss under heavy ion irradiation in polymers. *Radiat. Eff. Defects Solids*, New York, v. 147, n. 3, p. 199-209, 1999.
- [76] WILD, Ch.; KOIDL, P. Thermal gas effusion from hydrogenated amorphous-carbon films. *Appl. Phys. Lett.*, Woodbury, v. 51, n. 19, p. 1506-1508, Nov. 1987.
- [77] MÖELLER, W.; BØRGESEN, P.; SCHERZER, B. M. U. Thermal and ion-induced release of hydrogen atoms implanted into graphite. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, Amsterdam, v. 19/20, p. 826-831, Feb. 1987 pt. II.
- [78] ADEL, M. E.; AMIR, O.; KALISH R.; FELDMAN, L. C. Ion-beam-induced hydrogen release from *a*-C:H: a bulk molecular recombination model. *J. Appl. Phys.*, Woodbury, v. 66, n. 7, p. 3248-3251, Oct. 1989.
- [79] ZOU, J. W.; SCHMIDT, K.; REICHELT, K.; STRITZKER, B. The effect of heavy-ion bombardment on the properties of hard *a*-C:H (i-C) films. *J. Vac. Sci. Technol. A*, Woodbury, v. 6, n. 6, p. 3103-3104, Nov./Dec. 1988.

- [80] INGRAM, D. C.; McCORMICK, A. W. The effect of MeV ion irradiation on the hydrogen content and resistivity of direct ion-beam deposited diamondlike carbon. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, Amsterdam, v. 34, n. 1, p. 68-73, July 1988.
- [81] FUJIMOTO, F.; TANAKA, M.; IWATA, Y.; OOTUKA, A.; KOMAKI, K.; HABA, M.; KOBAYASHI, K. Hydrogen release during erd analysis of hydrogen in amorphous-carbon films prepared by rf-sputtering. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, Amsterdam, v. 33, n. 1/4, p. 792-794, June 1988.
- [82] PRAWER, S.; KALISH, R.; ADEL, M. E.; RICHTER, V. Effects of heavy-ion irradiation on amorphous hydrogenated (diamond-like) carbon-films. *J. Appl. Phys.*, Woodbury, v. 61, n. 9, p. 4492-4500, May 1987.