

Produção e Caracterização de Filmes Finos de Carbono pela Técnica de Magnetron Sputtering

D. L. C. Silva ^a, L. R. P. Kassab ^b, J. R. Martinelli ^a, A. D. Santos ^c, S. J. L. Ribeiro ^d, M. F. Pillis ^a

^a Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, Brasil

^b Faculdade de Tecnologia de São Paulo, Brasil

^c Instituto de Física, Universidade de São Paulo, Brasil

^d Instituto de Química, Universidade Estadual “Júlio de Mesquita”, Araraquara-SP, Brasil

Rua Abolição 270 apto 54, CEP: 01319-010 e-mail: dalocs@gmail.com

RESUMO

Filmes finos de carbono contendo regiões cristalinas e amorfas foram depositados pela técnica de magnetron sputtering. Os filmes de carbono foram crescidos sobre buffer-layers de Co previamente depositadas sobre substratos de alumina com plano-c orientado em (0001). As amostras foram submetidas a tratamentos térmicos a vácuo buscando o avanço na cristalização dos filmes de carbono. Os filmes foram caracterizados por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM), espectroscopia Raman, espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS) e microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (FEG-SEM). O espectro Raman dos filmes de carbono confirmou a existência de estruturas cristalinas e amorfas através da presença das bandas D e G e também indicou eficácia no avanço da cristalização com o surgimento da banda 2D e o deslocamento da banda G. A distância interplanar correspondente a estruturas grafíticas foi determinada pela técnica de HRTEM.

Palavras-chaves: *filmes de carbono, magnetron sputtering, nanografita, grafeno*

1 INTRODUÇÃO

Os filmes finos de carbono atraem o interesse de cientistas devido às suas estruturas incomuns e suas propriedades. Eles são mais densos, duros e mais resistentes a ataques químicos do que outros hidrocarbonetos ou polímeros carbonáceos⁽¹⁾. O grafeno é um material composto por uma monocamada de átomos de carbono arranjados em padrão hexagonal e amplamente pesquisado por causa de suas propriedades promissoras⁽²⁾. O grafeno é extremamente forte com resistência à ruptura de aproximadamente 40 N/m e módulo de Young de aproximadamente 1 TPa⁽³⁾. É também flexível, pode enrugar e dobrar⁽⁴⁾. A presença de tensões no grafeno pode induzir um campo pseudo-magnético superior a 300 T⁽⁵⁾ e também mudar a sua estrutura eletrônica⁽⁶⁾. O crescimento do grafeno não pode ser descrito por um mecanismo universal com rotas e condições específicas, na verdade, existe uma variedade de estratégias de síntese e modos de crescimento⁽⁷⁾. O mecanismo mais conhecido é a utilização de metais catalisadores sobre os quais os radicais livres de carbono são formados, o carbono é então dissolvido nos catalisadores, e finalmente precipita na superfície dos mesmos⁽⁸⁾. São questões importantes no crescimento do grafeno de alta qualidade o papel do catalisador, a solubilidade e a difusão de carbono para dentro da estrutura dos metais catalisadores ou na superfície destes e a influência da temperatura⁽⁹⁾. Tem sido observado que um filme de carbono é absorvido em superfícies de Fe, Co e Ni em temperaturas superiores a 600 ° C⁽⁹⁾. A nucleação e o crescimento de camadas de grafeno sobre as superfícies metálicas ocorrem após a dissolução do filme de carbono amorfo. A transformação do carbono amorfo energeticamente menos favorável para a fase mais favorável de grafeno ocorre por difusão de átomos de carbono através do metal cataliticamente ativo⁽⁹⁾. A síntese de grafeno por crescimento epitaxial em metais de transição tem sido reportada⁽¹⁰⁻¹⁴⁾. No entanto, ainda é incerto se a difusão superficial de átomos de carbono pode ser suficientemente longa para alcançar a nucleação de grafeno em domínios de ordem macroscópica. Além disso, a boa fisissorção dos átomos de carbono em metais de transição pode alterar substancialmente a estrutura eletrônica do sistema, bem como interferir na transferência dos filmes de grafeno para outros substratos⁽¹²⁾. Tem sido

relatado que filmes produzidos por outros processos tais como a deposição química na fase vapor (CVD), possuem estruturas cristalinas de elevada qualidade. No entanto, a estequiometria e adesão ao substrato podem ser baixos em muitos casos. No caso do *sputtering*, os filmes produzidos não possuem alta pureza por causa das espécies contaminantes presentes no plasma que podem ser depositadas sobre o substrato junto com o filme, mas podem ser obtidas uma boa adesão do filme nos substratos e uma boa estequiometria. Tais características são almejadas quando são utilizadas co-deposições (dopagens ou filmes de multi-camadas).

Neste trabalho, foi realizada a deposição de filmes finos de carbono por *magnetron sputtering* usando *buffer-layers* de Co primeiramente depositados sobre substratos de alumina monocristalinos aquecidos com o objetivo de obter filmes de carbono com características promissoras à cristalização, para aplicações potenciais em optoeletrônica e fotônica.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Deposições

As deposições de carbono/cobalto foram realizadas utilizando um equipamento ATC 2000 Sputtering System (Aja International) em fontes DC a partir de um alvo de grafite (Kurt J. Lesker) 99,999% puro e um alvo de cobalto (Alfa Aesar) com pureza de 99,95%. Foi utilizado um substrato de alumina com plano-c (0001) com dimensões 1cm X 1 cm, e a distância alvo/substrato foi mantida em 15 cm. O porta-substrato rotativo foi mantido a 600°C, aquecido por radiação térmica a partir de lâmpadas halógenas internas durante a deposição do cobalto, sendo a deposição do carbono feita em temperatura de 18°C. A pressão de base atingida pela câmara foi 2×10^{-7} Torr. O gás de trabalho foi composto de Ar (95%) e H₂ (5%). A deposição de Co durou 16 minutos, com a fonte de alimentação DC configurada para 100 W, pressão de 5 mTorr e fluxo de gás de trabalho de 20 sccm. Para a deposição C, que durou 1 hora, a fonte DC foi configurada para 150 W, a pressão de trabalho foi de 15 mTorr e o fluxo de gás de trabalho foi de 40 sccm. Tratamentos térmicos a posteriori foram realizados em um forno tubular(Lindberg/Blue) com pressão

de $2,85 \times 10^{-5}$ Torr, usando um sistema de bomba de vácuo (Oerlikon Leybold PT50), durante 12 minutos a 750°C .

2.2 Caracterização

A caracterização morfológica das amostras foi realizada utilizando um microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo (FESEM, JEOL JSM - 7500F) e um microscópio eletrônico de transmissão de alta resolução (MET JEOL RH - 3010, 300 kV, com filamento de LaB_6) cuja preparação da amostra foi feita por raspagem com uma ponta de quartzo e posterior coleta com a grade composta por C (amorfo) e Cu. A caracterização estrutural foi realizada por meio de um difratômetro (Rigaku Miniflex II com radiação K_αCu) em configuração theta-2theta e por meio de um espectrômetro Raman (WITEC Confocal Raman Microscope Alpha 300 R) que opera com laser verde em 532 nm.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Estudos morfológicos

Na FIG. 1 é mostrada uma micrografia eletrônica de varredura (FEG-SEM) de um dos filmes produzidos conforme os parâmetros descritos no item 2.1.

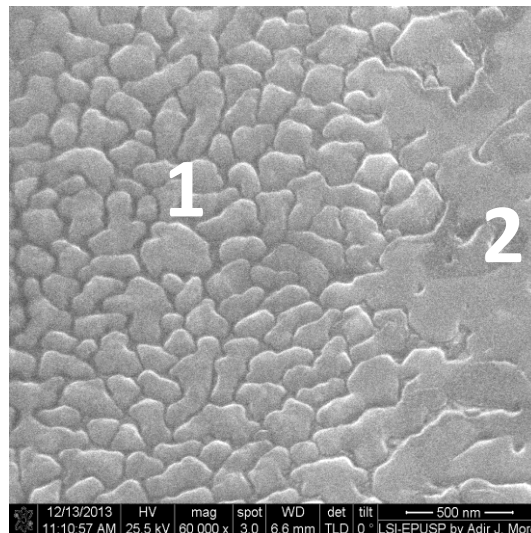


FIGURA 1 – Micrografia (FEG-SEM) de uma das amostras depositadas em substrato de alumina com plano-c em (0001) usando buffer-layer de Co.

Analisando a FIG. 1 é possível visualizar a morfologia do filme de cobalto que apresentou ilhas de variados tamanhos e separadas por canais na região 1 e estrutura contínua com coalescência de ilhas na região 2. A observação dos filmes de carbono, no entanto, tornou-se prejudicada devido à sua baixa espessura e também pelo fato de a imagem ter sido gerada por elétrons secundários, desfavorecendo o contraste composicional.

3.2 Estrutura cristalina

Micrografias eletrônicas de transmissão de alta resolução (HRTEM) de duas regiões distintas de uma amostra que foi tratada termicamente, conforme mencionado no item 2.1. são mostradas nas FIG. 2 e 3, respectivamente.

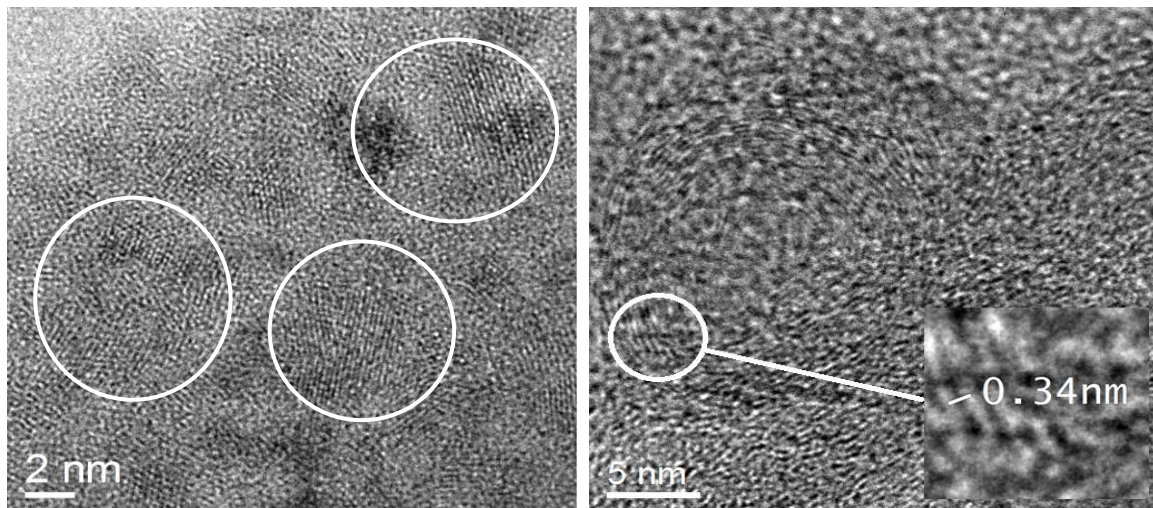


FIGURA 2 – Micrografia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) da região 1 da amostra tratada termicamente.

FIGURA 3 – Micrografia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) da região 2 da amostra tratada termicamente.

Na FIG. 2, podem ser vistas estruturas cristalinas, evidenciadas pelos círculos brancos, que são relacionadas ao filme de Co. Na FIG. 3 nota-se uma estrutura que tem sido recentemente denominada pela literatura⁽¹⁵⁾ como "cebola de carbono" (Onion-Like-Carbon), onde vários planos de carbono são enrolados formando uma estrutura circular, semelhante a uma cebola com as suas camadas concêntricas. A curvatura e o fechamento desses planos gráfiticos recém-formados ocorrem devido à minimização da energia de

superfície⁽¹⁵⁾. A distância interplanar é também mostrada na FIG. 3 (ampliação). Essa distância foi obtida por meio do software ImageJ. O valor está no intervalo de 0,345 nm - 0,350 nm e corresponde à distância interplanar da grafita, tal como encontrado na literatura. Os espectros de EDS, confirmando a composição de ambas as regiões do filme são mostrados nas FIG. 4a e 4b, respectivamente, onde os picos de Cu são relacionados à grade de microscopia e o pico de Si é proveniente de contaminação pela raspagem com a ponta de quartzo (SiO₂).

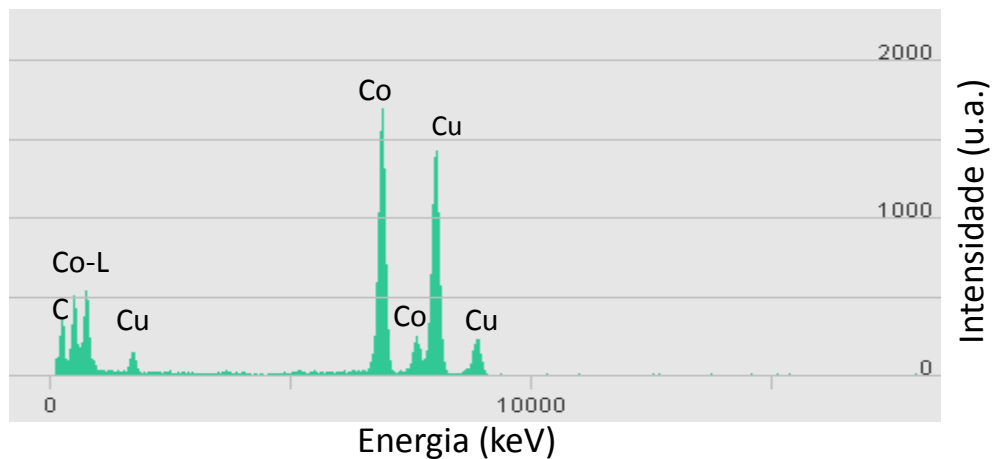


FIGURA 4 a – Espectro EDS da região 1 da amostra tratada termicamente.

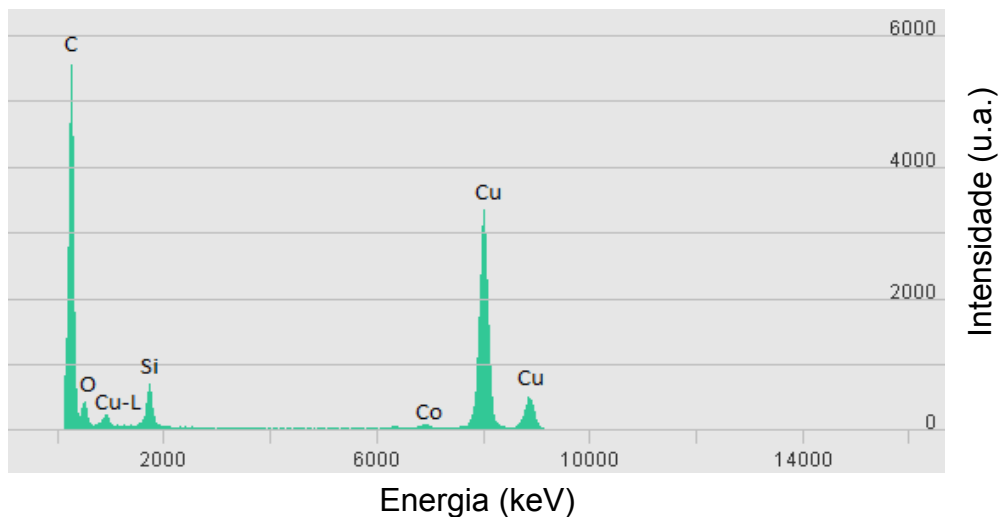


FIGURA 4 b – Espectro EDS da região 2 da amostra tratada termicamente.

3.3 Cristalinidade dos filmes

A cristalinidade dos filmes de carbono foi investigada por meio da difratometria de raios X. No difratograma de raios X mostrado na FIG. 5 os

picos identificados em torno de $2\theta = 26,5^\circ$ e em $2\theta = 20,5^\circ$ sugerem respectivamente a presença de grafita (ICDD 00-008-0415) e alumina (ICDD 31-26), que é relacionada ao substrato.

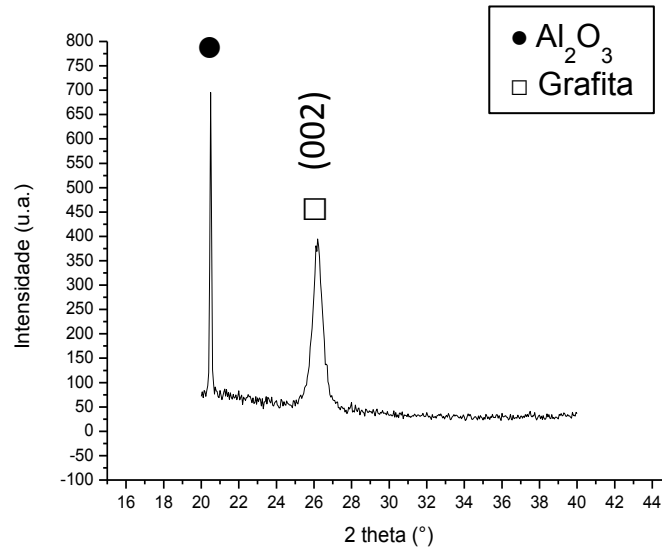


FIGURA 5 – Difratoograma de raios X da amostra antes do tratamento térmico.

3.4 Espectroscopia Raman

Nas FIG. 6 e 7 são mostrados os espectros Raman de uma amostra que foi tratada termicamente conforme descrição no item 2.1. É possível ver a evolução das bandas D e G após o tratamento, bem como o surgimento da banda 2D, que caracteriza filmes de grafeno monocamada quando esta possui intensidade quatro vezes maior do que a banda G.

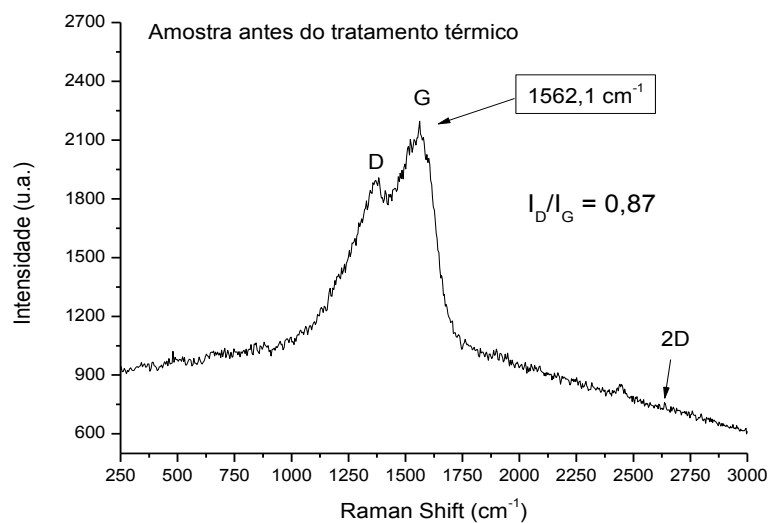


FIGURA 6 - Espectro Raman da amostra assim como depositada.

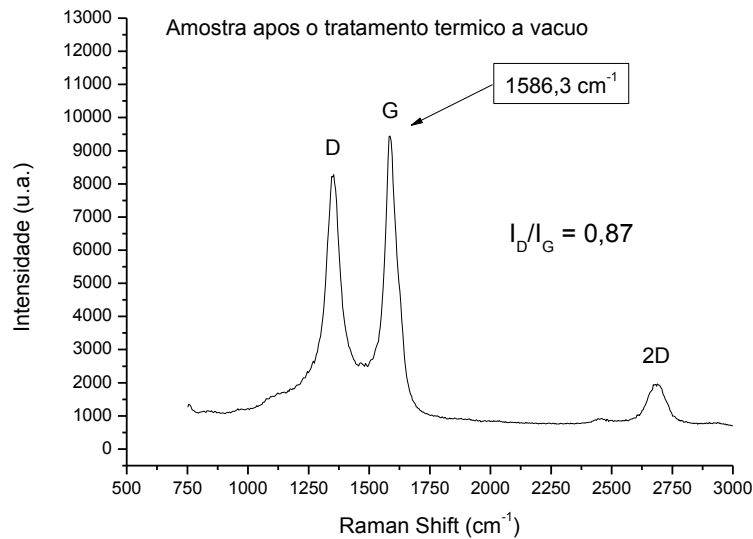


FIGURA 7 - Espectro Raman da amostra após tratamento térmico a vácuo.

Na FIG. 6 é mostrado o espectro Raman da amostra antes do tratamento térmico. Nota-se que as bandas D e G estão pouco definidas. A razão I_D/I_G é igual a 0,87 e a posição da banda G é $1562,1 \text{ cm}^{-1}$. Comparando esses valores com os valores obtidos na literatura⁽¹³⁾, é possível dizer que a configuração dos átomos de carbono do filme analisado é essencialmente sp^2 e que o filme contém nanocristais de grafita. Após o tratamento térmico, FIG. 7, nota-se a separação e a melhor definição das bandas D e G, o surgimento da banda 2D e o deslocamento da banda G para o valor de $1586,3 \text{ cm}^{-1}$, fatores que indicam melhora na cristalinidade dos filmes de carbono. Esses resultados corroboram o difratograma de raios X mostrado na FIG. 5 onde há um pico relacionado à grafita.

CONCLUSÕES

Neste trabalho são mostradas evidências de que filmes de carbono depositados em substratos de alumina monocristalina por *magnetron sputtering* usando buffer-layers de Co possuem configurações essencialmente em sp^2 , contendo regiões cristalinas e amorfas. Isto pôde ser confirmado pelo espectro Raman que mostra a banda D, relacionada ao carbono amorfo, mas também as bandas G e 2D que são relacionadas com estruturas cristalinas de carbono. O difratograma de raios X confirmou a presença de estruturas gráficas e as

micrografias HRTEM mostraram os planos de grafite concêntricos na estrutura de “cebola de carbono” (OLC).

Com base nesses resultados, há uma forte motivação para novas pesquisas buscando o avanço na cristalização dos filmes de carbono até a obtenção do grafeno. Este processo pode tornar-se um método alternativo para a produção de filmes cristalinos de carbono, controlando o número de camadas de filmes de grafeno, de modo a utilizá-las em aplicações fotônicas e optoeletrônicas.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi financiado pelo Instituto Nacional de Fotônica (INCT de Fotônica), projeto concedido pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq. Gostaríamos de agradecer ao Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais do Laboratório Nacional de Nanotecnologia, pela obtenção das micrografias de HRTEM e à CNEN pela concessão da bolsa de mestrado.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] AMORIM, H. A. *Caracterização de Filmes Finos de Carbono Depositados por PECVD*, [Dissertação] – UNICAMP, 1995, 2, 20.
- [2] GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. *The Rise of Graphene*, Nat. Mater. 2007, 6, 183 – 191.
- [3] LEE, C., WEI, X., KY SAR J.W.; HONE J. *Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene*, Science, 2008, 321, 385.
- [4] BOOTH, T.J.; BLAKE, P.; NAIR, R.R.; JIANG, D.; HILL, E.W.; BANGERT, U.; BLELOCH, A.; GASS, M.; NOVOSELOV, K.S.; KATSNELSON, M. I.; GEIM, A.K.; *Macroscopic Graphene Membranes and Their Extraordinary Stiffness*, Nano Lett. 2008, 8, 2442–2446.
- [5] LEVY, N.; BURKE, S.A.; MEAKER, K.L.; PANLASIGUI, M.; ZETTI, A.; GUINEA, F.; CASTRO NETO, A.H.; CROMMIE, M.F.; *Strain-Induced Pseudo-Magnetic Fields Greater Than 300 Tesla in Graphene Nanobubbles*, Science, 2010, 329, 544–547.
- [6] HUANG, M.; YAN, H.; HEINZ, T.F.; HONE, J.; *Probing Strain-Induced Electronic Structure Change in Graphene by Raman Spectroscopy*, Nano Lett., 2010, 10, 4074–4079.
- [7] SUBRAHMANYAM, K. S.; VIVEKCHAND, S. R. C.; GOVINDARAJ, A. and RAO, C. N. R. A study of graphenes prepared by different methods:

characterization, properties and solubilization. *J. Mater. Chem.*, 2008, 18, 1517–1523.

[8] BARREIRO, A.; BÖRRNERT, F.; AVDOSHENKO, S. M.; RELLINGHAUS, B.; CUNIBERTI, G.; RÜMMELI, M. H.; & LIEVEN, M. K. VANDERSYPEN. *Understanding the catalyst-free transformation of amorphous carbon into graphene by current-induced annealing*, *Sci. Reports*, 2013, 1115, 3.

[9] RODRÍGUEZ-MANZO, J. A.; PHAM-HUU, C.; BANHART, F. *Graphene Growth by a Metal-Catalyzed Solid-State Transformation of Amorphous Carbon*, *ACS Nano*, 2011, 5, 2, 1529–1534.

[10] N'DIAYE, A. T.; BLEIKAMP, S.; FEIBELMAN, P. J. & MICHELY, T. *Two-dimensional Ir cluster lattice on a graphene moire on Ir (111)*. *Phys. Rev. Lett.* 2006, 97, 215501.

[11] MARCHINI, S.; GUNTHER, S. & WINTTERLIN, J. *Scanning tunneling microscopy of graphene on Ru (0001)*. *Phys. Rev.* 2007, B 76, 075429.

[12] VAZQUEZ, P. A. L. et al. *Periodically rippled graphene: Growth and spatially resolved electronic structure*. *Phys. Rev. Lett.* 2008, 100, 056807.

[13] FERRARI, A. C.; ROBERTSON, J. *Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond*. *Phil. Trans. A. v. 373*, n° 2039, p. 2477 – 2512, 2004.

[14] YURKOV, A.N.; MELNIK, N. N.; SYCHEV, V. V.; SAVRANS, V. V.; VLASOV, D. V.; KONOV, V. I. *Synthesis of Carbon Films by Magnetron Sputtering of a Graphite Target using Hydrogen as Plasma-Forming Gas*, *Bulletin of the Lebedev Physics Institute*, 2011, 9, 263, 38.

[15] MCDONOUGH, J. K.; GOGOSTSI, Y. *Carbon Onions: Synthesis and Electrochemical Applications*, 61 – 65, vol. 23 n°1, 2014.

Production and characterization of thin carbon films by the magnetron sputtering technique

Abstract

Thin carbon films containing crystalline and amorphous regions were deposited by the magnetron sputtering technique. The carbon films were grown on Co buffer-layers previously deposited on c-plane (0001) sapphire substrates. The samples were subjected to heat treatments under vacuum conditions seeking the advancement in crystallization of the carbon films. The films were characterized by high resolution transmission electron microscopy (HRTEM),

Raman spectroscopy, X-ray energy dispersive spectroscopy (EDS) and field emission gun scanning electron microscopy (FEG-SEM). The Raman spectrum of the carbon films confirmed the existence of crystalline and amorphous structures by the presence of the D and G bands and also indicated efficacy in the advancement of crystallization with the emergence of 2D band and the displacement of the band G band. The interplanar distance correspondent to graphitic structures was determined by the HRTEM technique.

Key-words: thin carbon films, magnetron sputtering, nanographite, graphene.