



UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
Instituto de Física

Formação e Caracterização de Filmes Finos de Nitreto de Carbono

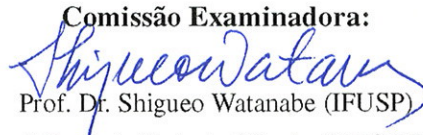
José Fernando Diniz Chubaci

Tese apresentada ao Instituto de Física
da Universidade de São Paulo
para obtenção do título de Doutor em Ciências

Prof. Dr. Shiguo Watanabe

Orientador

Comissão Examinadora:


Prof. Dr. Shiguo Watanabe (IFUSP)

Prof. Dr. Enio Frota da Silveira (PUC-RIO)

Prof. Dra. Ivette F. C. Oppenheim (IFUSP)

Prof. Dr. Livio Amaral (IF-UFRGS)

Prof. Dra. Lucy V. C. Assaly (IFUSP)



Presidente da Comissão de Pós-Graduação:


Prof. Dr. Ibery Luiz Caldas

São Paulo

1996

530.417
C559F
D
ex. 2

FICHA CATALOGRÁFICA
Preparada pelo Serviço de Biblioteca e Informação
do Instituto de Física da Universidade de São Paulo

Chubaci, José Fernando Diniz
Formação e Caracterização de Filmes Finos de
Nitreto de Carbono.

Tese (Doutorado) Universidade de São Paulo.
Instituto de Física. Departamento de Física Nuclear.

Área de Concentração: Física Nuclear
Orientador: Prof. Dr. Shiguelo Watanabe

Unitermos: 1. Filmes Finos, 2. Nitreto de Carbono;
3. Feixes Iônicos; 4. Deposição Física de Filmes: IBAD,
CN.

USP/IF/SBI - 52/96

SBI-IFUSP



305M810T2582

aos meus pais

à minha Rosa

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Shigueo Watanabe, amigo e orientador que me introduziu na pesquisa científica, pelo seu incansável apoio, estímulo e orientação no desenvolvimento deste trabalho.

Aos Professores Dr. Takayoshi Yamamoto e Dr. Fuminori Fujimoto por terem me acolhido em seu Laboratório, no Instituto de Desenvolvimento Científico e Industrial (SANKEN) da Universidade de Osaka, Osaka, Japão, permitindo a realização deste trabalho.

À Nissin Electric Co. Ltd., Japão, ao Diretor Y. Suzuki, Dr. Y. Andoh, S. Nishiyama, A. Ebe e H. Morino e particularmente ao Dr. Kiyoshi Ogata, por abrirem as portas de seus laboratórios e pelo grande apoio recebido para a realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Jochen Peter Biersack pela colaboração na realização das simulações do processo de formação dos filmes e pelas importantes discussões.

Ao Prof. Dr. Masao Matsuoka pelo grande incentivo e importantes sugestões que muito contribuíram para a conclusão deste trabalho.

Aos Professores S. Owaki e Y. Honda e colegas T. Sakai, H. Fujita e S. Ishida do SANKEN pela amizade e simpatia com que me acolheram e encorajaram durante minha estada na Universidade de Osaka.

Aos meus amigos e colegas do IFUSP, particularmente Keizo e Urias, que sempre me apoiaram.

À Beth e Valfrido Lima que além do grande apoio, contribuíram pessoal e materialmente para que a minha tese tivesse esta apresentação.

À minha família e aos amigos pelo grande estímulo, paciência e apoio que sempre me dedicaram.

Ao CNPq, MONBUSHO, CAPES, FAPESP e FINEP pelo apoio financeiro para a realização deste trabalho.

Resumo

Neste trabalho foram produzidos filmes finos de nitreto de carbono pelo método de deposição de íons e vapor (IVD) que consiste em evaporar um material (carbono) sobre um substrato e, simultaneamente, realizar sobre ele um bombardeamento por íons (N^+).

Foram produzidas amostras com energia dos íons de 0,5, 0,8, 2,0, 5,0 e 10,0 keV e razão de transporte $TR(C/N) = 0,4, 1,0, 1,5, 2,0$ e 3,0, onde $TR(C/N)$ é o quociente do número de átomos de carbono evaporados pelo canhão eletrônico e o número de íons acelerados que chegam simultaneamente ao mesmo substrato. Os filmes foram produzidos com espessuras de 200, 500 e 1000 nm sobre substratos de Si(100), sílica fundida e carbeto de tungstênio.

As propriedades dos filmes foram analisadas por meio de espectroscopia de fotoelétrons induzidos por Raios X (XPS), espectrofotometria do infravermelho por transformadas de Fourier (FT-IR), espectrofotometria do visível e ultravioleta, difração de Raios X (XRD) e ensaios de dureza Knoop.

Os espectros de XPS foram utilizados para a análise do estado das ligações entre carbono e nitrogênio e também para se estimar a razão de composição $CR(C/N)$ entre os átomos de carbono e nitrogênio presentes nos filmes. Foram analisados os picos de $C-1s^{1/2}$ e $N-1s^{1/2}$ e a relação entre suas áreas forneceu a $CR(C/N)$. Para amostras ricas em nitrogênio, o espectro XPS apresentou um pico de $C-1s^{1/2}$ bem proeminente a 286,3 eV. De acordo com nossos resultados este pico pode ser atribuído à presença de ligação tripla $C\equiv N$.

Os espectros de FT-IR apresentaram uma banda bem larga de 800 a 1700 cm^{-1} e um pico proeminente centrado em 2190 cm^{-1} . Este último é atribuído à presença de ligação tripla $C\equiv N$ e confirmou a formação de nitreto de carbono.

Os estudos de difração de raios-X indicaram que os filmes formados apresentam uma estrutura amorfa ou que contenha pequenos cristalitos não detectáveis por XRD. A dureza e o *band gap* ótico das amostras mostraram uma forte dependência em relação à energia do feixe de íons e a $CR(C/N)$. Filmes formados a baixa energia de implante (0,5 e 0,8 keV) e alta incorporação de nitrogênio ($CR(C/N)=0,6\sim 0,7$) apresentaram alta dureza Knoop de até 63 GPa e *band gap* ótico de até 2,7 eV. Simulações computadorizadas foram utilizadas para ajudar no entendimento dos processos envolvidos na formação dos filmes.

Abstract

In this work thin carbon nitride films were produced by the ion and vapor deposition method (IVD). This method consists of the evaporation of a material (carbon) over a substrate and simultaneously to bombard this same substrate with an ion beam (N^+).

Samples were produced with ion implantation energies of 0.5, 0.8, 2.0, 5.0 and 10.0 keV and transport ratio $TR(C/N) = 0.4, 1.0, 1.5, 2.0$ and 3.0. $TR(C/N)$ is the ratio between the number of evaporated carbon atoms by the electron gun and the number of accelerated ions that simultaneously arrive at the substrate. The thicknesses of the produced films were 200, 500 and 1000 nm on Si(100) wafers, fused silica and tungsten carbide substrates.

The properties of the films were analyzed by X-ray induced photoelectron spectroscopy (XPS), Fourier transform infrared (FT-IR) spectrophotometry, UV-VIS spectrophotometry, X-ray diffraction (XRD) and Knoop hardness test.

The XPS spectra were used for the analyzes of the carbon and nitrogen bonding states and also for the estimation of the composition ratio $CR(C/N)$ between carbon and nitrogen atoms in the films. The analyzes were carried specifically for $C-1s^{1/2}$ and $N-1s^{1/2}$ peaks and the $CR(C/N)$ was estimated from the area ratio of the respective peaks. For nitrogen rich samples, the XPS spectra showed a prominent $C-1s^{1/2}$ peak at 286.3 eV. This peak can be attributed to the presence of the triple bonding $C\equiv N$ from our experimental results.

The FT-IR spectra showed a wide band between 800 and 1700 cm^{-1} and a prominent peak centered at 2190 cm^{-1} . This last peak is attributed to the $C\equiv N$ triple bonding and confirmed the carbon nitride formation.

X-ray diffraction patterns showed that all the films, that were formed had an amorphous structure or contained small crystallites not detectable by XRD. Hardness and optical band gap showed a strong dependence on the ion beam energy and the $CR(C/N)$. Films deposited at low ion energy (0.5 and 0.8 keV) and high nitrogen incorporation ($CR(C/N)=0.6\sim 0.7$) showed high Knoop hardness of up to 63 GPa and optical band gap of up to 2.7 eV. Computer simulations were used to understand the processes involved in the formation of the films.

Índice

I.	Introdução.....	1
I.1.	Considerações Gerais.....	1
I.2.	Motivações e Objetivos do Presente Trabalho.....	13
II.	Materiais e Métodos Experimentais.....	14
II.1.	Materiais.....	14
II.2.	Métodos Experimentais.....	15
II.2.a.	O sistema de formação de filmes finos.....	15
II.2.a.1.	O sistema IVD40/5 da Universidade de Osaka.....	16
II.2.a.2.	O sistema <i>IVD-Dual</i>	18
II.2.b.	A espectrofotometria do infravermelho por transformadas de Fourier (FT-IR).....	24
II.2.c.	A espectroscopia de fotoelétrons induzidos por Raios X (XPS).....	24
II.2.d.	A difração de Raios X (XRD).....	25
II.2.e.	A medida da dureza dos filmes.....	25
II.2.f.	A espectrofotometria do visível e do ultravioleta.....	26
II.3.	Simulações Computadorizadas.....	26
III.	Resultados e Discussões.....	27
III.1	Os estudos de FT-IR.....	27
III.2.	Os estudos de XPS.....	35
III.3.	A difração de Raios X e os resultados de FT-IR e XPS.....	45
III.4.	A dureza dos filmes.....	47
III.5.	O <i>band gap</i> ótico.....	54
III.6.	Simulações Computadorizadas e a Formação dos Filmes.....	58
IV.	Conclusões.....	64
V.	Sugestões para Futuros Trabalhos.....	66
	Referências Bibliográficas.....	67

I. Introdução

I.1. Considerações Gerais

A história de coberturas de “filmes finos” remonta há milhares de anos. Os egípcios já aplicavam lâminas muito finas de ouro para adornar santuários, coroas reais e sarcófagos. Folhas de ouro com espessura de 0,3 micrometros foram encontradas em adornos datando da oitava dinastia egípcia (1567-1320 a.c.)¹. O processo de produção destas coberturas já envolvia técnicas iniciais de laminação com formação de estruturas compostas entre folhas de ouro, apergaminhados e peles de animais. Hoje, em vários museus, muitas destas peças estão em exposição atestando o alto nível de processamento então conseguido. Atualmente, um experiente artesão consegue produzir folhas de ouro com 0,05 micrometros de espessura que são tão finas que podem ser absorvidas imediatamente ao contato com a pele. Como referência, um fio de cabelo humano tem, em média, 75 micrometros de diâmetro¹.

Da arte da laminação de ouro para cobertura e embelezamento de adornos, a formação de filmes finos se transformou hoje em uma das áreas mais abrangentes da ciência e tecnologia. Ainda no século XIX surgiram técnicas que se tornaram ferramentas fundamentais para o desenvolvimento de processos de formação de filmes. Em 1852, Grove² observou os primeiros resultados de depósitos metálicos obtidos de descargas de um catodo³. Surgia então a técnica de *sputtering* para a deposição de filmes finos que, já em 1877, foi usada para a cobertura de espelhos³ e se desenvolveu dando origem aos sistemas hoje conhecidos para formação e modificação de filmes finos por bombardeamento de íons. Na mesma década, em 1857, provavelmente Faraday⁴ tenha sido o pioneiro na formação de filmes por evaporação ao explodir fios metálicos, tipo fusíveis, em atmosfera inerte. Durante várias décadas, a formação de filmes finos por evaporação ficou restrita ao interesse

científico devido aos fenômenos óticos associados aos filmes metálicos produzidos e aos processos de evaporação. Com o desenvolvimento alcançado pela tecnologia de vácuo e equipamentos de evaporação, a formação de filmes finos expandiu-se pelos mais variados campos de aplicação, alcançando a produção industrial de coberturas anti-refletoras, espelhos especiais, manufatura de tubos de raios catódicos, até circuitos eletrônicos.

Até meados dos anos 60, a técnica de formação de filmes finos por evaporação era a preferida em detrimento de *sputtering* e outros processos. O grande desenvolvimento então alcançado permitia alta taxa de evaporação, vácuo melhor e aplicação ampla para quase toda classe de materiais. A exigência de filmes compostos, produzidos com estequiometria bem controlada, alta aderência e cobertura perfeita do substrato - como nas aplicações em filmes magnéticos e em microeletrônica -, e os grandes avanços obtidos pela tecnologia de vácuo provocaram juntamente com o surgimento de novas tecnologias, o uso e desenvolvimento do *sputtering* e a ascensão do uso de todos os outros métodos relacionados. Hoje em dia, a decisão sobre qual método se utilizar para cada aplicação específica não é uma decisão óbvia, pois existe uma grande competição entre os vários métodos desenvolvidos¹. O desenvolvimento de sistemas híbridos, com a utilização das vantagens de cada método, veio atender as várias aplicações.

Os principais métodos utilizados para a formação dos filmes finos, tema deste trabalho, são: a deposição física de vapor (PVD), na qual os átomos passam para a fase gasosa por meio de mecanismos físicos, que incluem evaporação ou bombardeamento por alguma forma de partículas energizadas, e a deposição química de vapor (CVD), na qual as reações químicas ocorrem ainda na fase gasosa para a deposição de um composto sólido, juntamente com suas combinações e hibridizações.

Para o desenvolvimento dos métodos de PVD foi necessário aprofundar o entendimento científico da física e química dos processos de evapo-

ração e impactos por colisões de partículas. O desenvolvimento tecnológico fez com que as fontes de evaporação, por aquecimento resistivo, evoluíssem para a evaporação por feixes de elétrons ou aquecimentos indutivos, enquanto que os sistemas de *sputtering* permitem a formação de filmes compostos com estequiometria diretamente relacionada à do alvo bombardeado e de materiais com alto ponto de fusão. O tipo de bombardeamento utilizado dependerá do que se deseja em termos de composição, estrutura e outras propriedades dos filmes. Filmes de praticamente qualquer material podem ser produzidos atualmente por técnicas de PVD. Além dos métodos de deposição por evaporação e dos novos métodos de deposição por *sputtering*, como acoplamento por rádiofrequência (*RF-sputtering*) ou deposição sob efeito de campos magnéticos (*magnetron sputtering*), as técnicas híbridas têm propiciado grandes avanços e ampliado suas aplicações. A modificação de materiais por bombardeamento por feixes iônicos, especialmente para a produção de semicondutores, foi o setor que mais contribuiu para o grande avanço tecnológico atingido por esta área.

Os processos de formação de filmes por bombardeamento iônico passaram a ser muito mais exigentes tanto em relação ao controle do plasma envolvido quanto à energia, fluxo e direção dos feixes. Foram desenvolvidos então, os processos de deposição assistida por feixes iônicos. Nestes é possível realizar o controle independente dos parâmetros de deposição e característica dos íons que bombardeiam o substrato. Existem basicamente dois tipos de sistemas. Em ambos os casos utiliza-se uma fonte iônica dirigida diretamente ao substrato. Para o processo de evaporação pode-se usar, tanto uma segunda fonte iônica para a realização de *sputtering*, como um evaporador por canhão de elétrons. A parte comum destes sistemas é a fonte iônica de feixes largos^{5,6}. Estas fontes de multi-aberturas foram inicialmente desenvolvidas como propulsores iônicos para propulsão espacial^{7,8}, nos quais era necessário o fluxo máximo de íons para cada fluência de gases e

potência aplicada. Os esforços, para este desenvolvimento, produziram uma fonte iônica apropriada para o processamento de materiais, gerando feixes colimados e bem caracterizados de grande variedade de gases, que ficou conhecida como fonte tipo Kaufman¹. Os parâmetros principais para a formação de filmes finos nestes sistemas são: a energia e o fluxo de íons, a direção de incidência do feixe de íons em relação à superfície do substrato, o fluxo dos átomos evaporados pelo canhão de elétrons, a razão da taxa de chegada íons/átomos evaporados, a temperatura do substrato e a pressão da câmara do sistema. Muitas relações podem ser obtidas entre as propriedades dos filmes e os parâmetros de deposição do plasma, mas as relações mais úteis, para o acompanhamento do processo de formação, são a razão de taxa de chegada íons/átomos evaporados e a energia dos íons a ser depositados.

Os sistemas de deposição de filmes finos assistida por feixes iônicos (IBAD), combinando-se evaporadores e fontes iônicas, começaram a ser desenvolvidos no início da década de 80. O processo para a formação dos filmes pode ser visualizado como um sistema onde se evapora um material sobre um substrato, formando mono-camadas que logo a seguir se modificam pelo bombardeamento por feixe iônico; imediatamente se realiza nova deposição e, assim, sucessivamente⁹. Este processo é repetido inúmeras vezes até se alcançar a espessura desejada dos filmes. Concomitantemente, na Universidade de Tokyo, Japão, o grupo do Prof. Fuminori Fujimoto, propôs a construção de um sistema no qual se faria, simultaneamente, a evaporação do material e o bombardeamento por feixes de íons. Este sistema, desenvolvido na Universidade de Tokyo e depois usado na Universidade de Osaka, foi denominado sistema IVD (*Ion and Vapor Deposition* ou Deposição de Íons e Vapor), que, posteriormente, passou a ser fabricado pela Nissin Electric Co. do Japão.

Como foi proposto, o sistema IVD consiste em um sistema no qual os filmes finos são formados pela evaporação de um material, com o bom-

bardeamento simultâneo de um feixe iônico, conforme esquematizado na Figura I.1. Os sistemas ¹⁰⁻¹³ utilizados neste trabalho foram desenvolvidos e construídos por um projeto conjunto entre o Prof. Dr. Fuminori Fujimoto e a Nissin Electric Co. do Japão. As técnicas de feixe iônico de baixa energia têm sido extensivamente utilizadas na produção de filmes finos. As vantagens destes métodos são: (a) é possível o crescimento de filmes cristalinos sobre substratos mantidos a baixas temperaturas; (b) podem ser produzidas fases metastável de vários materiais; (c) a densidade e a dureza são maiores; (d) obtém-se excelente adesão. Para filmes contendo carbono é possível produzir filmes entre seus alótropos mais comuns, que vão desde a fase mais estável do grafite até a fase metastável do diamante ¹².

O estudo e a produção de filmes finos tem recebido cada vez mais atenção e dedicação da comunidade técnico/científica mundial, bem como industrial. Recentemente, em editorial da revista *Science*, Brauman e Szuromi ¹⁴ publicaram o seguinte comentário: “Dispositivos eletrônicos, coberturas, *displays*, sensores, equipamentos óticos e numerosas outras tecnologias dependem da deposição de filmes finos. Mesmo quando métodos bem estabelecidos existem para a produção de filmes de alta qualidade, ainda assim há um interesse considerável em métodos alternativos que podem ser mais baratos, mais confiáveis, ou capazes de produzir filmes com propriedades novas ou melhoradas. O progresso na pesquisa de filmes finos é um exemplo notável da interação entre estudos básicos e aplicações práticas. A demanda por melhores métodos e propriedades propiciam novas descobertas que por sua vez, abrem mais oportunidades de aplicações”.

Os sistemas de deposição, assistida por feixes iônicos, foram inicialmente utilizados para a reversão da tensão interna pelo bombardeamento iônico em vários tipos de filmes⁹. Simultaneamente, no Japão, vários tipos de filmes começaram a ser produzidos pelo sistema IVD. A formação e as propriedades de filmes finos de nitreto de boro ^{11,13,15-20} foram bem estu-

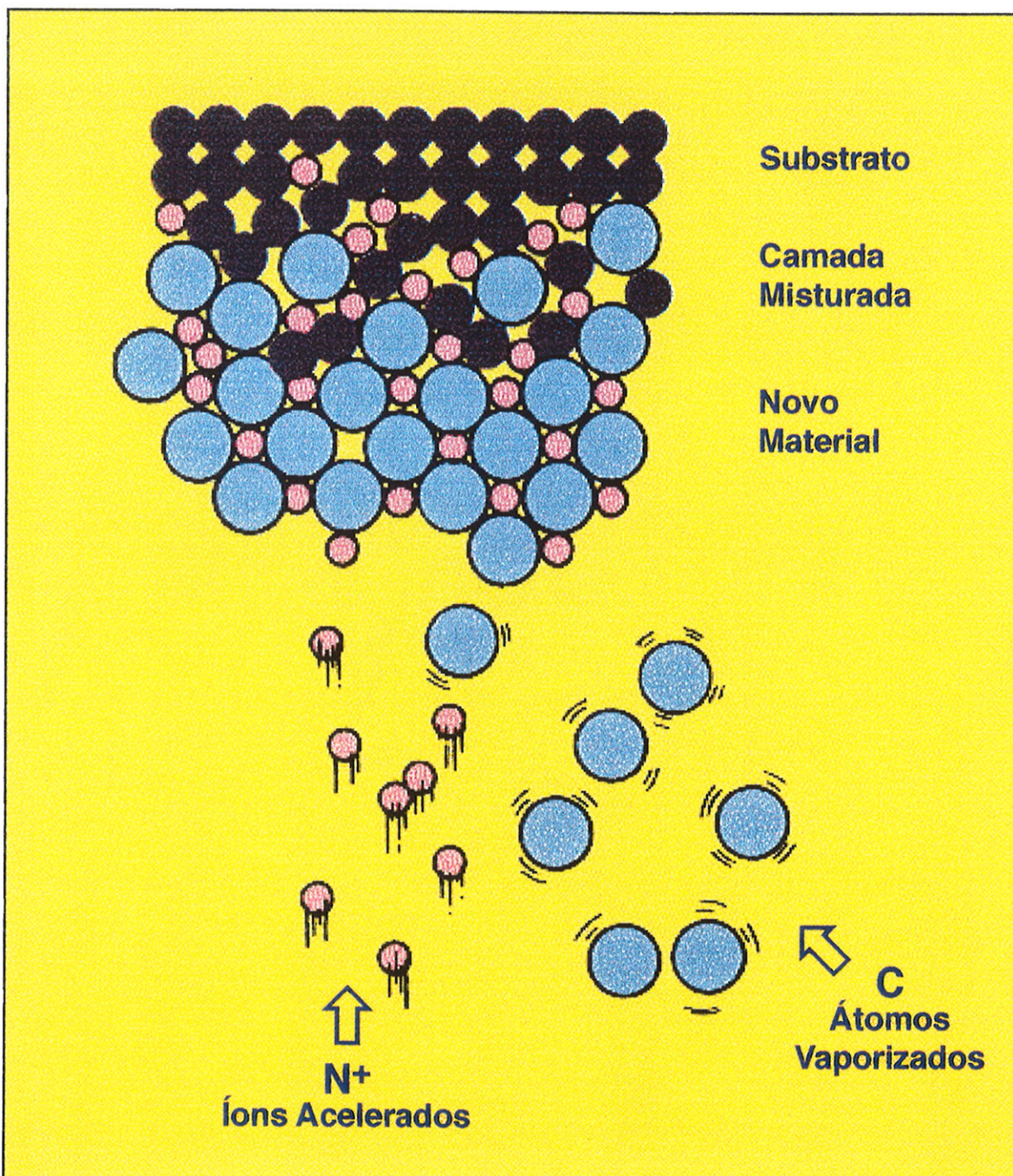


Fig. 1.1. Processo de formação de filmes finos pelo método de deposição de íons e vapor. Para a formação de nitreto de carbono, evaporou-se carbono e, simultaneamente, bombardeou-se o substrato com íons de nitrogênio.

dadas e obteve-se um controle dos parâmetros de formação no nível de cristalização de filmes, podendo-se controlar a presença da fase hexagonal (h-BN) até a fase cúbica (c-BN), quando os filmes atingiram uma dureza próxima de 50 GPa. Produziram-se também filmes de nitretos²¹⁻²⁵, TiN, AlN e MoN com grande controle na formação das fases cristalinas. Foram

produzidos filmes de carbono^{12,26} pela evaporação de carbono e bombardeamento por íons de néon e, conseguiu-se a formação de estruturas parecidas com a do diamante. Filmes de óxido de titânio²⁷ e ITO²⁸ foram produzidos e obteve-se um bom controle de suas propriedades óticas e elétricas.

Embora exista uma extensiva quantidade de dados experimentais de deposição de filmes por feixes iônicos de baixa energia, esta área é caracterizada por insuficiente entendimento fundamental. Processos como o de deposição assistida por feixe iônico, envolvem uma mistura complexa de espécies térmicas e hipertérmicas para a deposição, além de várias outras interações, que tornam a parametrização e o entendimento deste método extremamente difícil. Atualmente, para o entendimento aplicam-se modelos de *preferential sputtering*²⁹, *thermal spikes*³⁰ e *subplantation of hyperthermal species*³¹, que são controversos e não fornecem uma explicação satisfatória sobre os resultados existentes ou sobre o desenvolvimento de futuras pesquisas.

Ao se observar um sólido, depara-se com formas e estruturas que podem apresentar uma grande quantidade de propriedades. Classifica-se então esta substância de acordo com esquemas que já são do conhecimento científico. Assim, um sólido pode ser enquadrado somente em uma das seguintes categorias: metálico, iônico, covalente ou *van der Waals*, dependendo de sua estrutura eletrônica e das forças de ligação interatômicas. Quanto à estrutura interna, o sólido pode ser cristalino ou não cristalino. Pode ser bom condutor de eletricidade ou isolante, quebradiço ou elástico ou ainda, refletivo ou transparente. Na realidade, é muito mais fácil identificar as diferentes propriedades dos sólidos do que entender a razão de sua existência¹. Levando-se em consideração as peculiaridades dos filmes finos, pode-se aplicar-lhes praticamente os mesmos tratamentos aplicados aos sólidos no que diz respeito à identificação e entendimento de suas propriedades. Os filmes finos também podem ser metálicos, iônicos, covalentes ou *van der*

Waals. Podem ser cristalinos ou amorfos, refletivos ou transparentes, condutores, semicondutores ou isolantes etc. De acordo com suas similaridades, as propriedades podem ser classificadas em eletrônicas, óticas, mecânicas, etc.

Entre as propriedades mecânicas dos materiais, uma das mais importantes é a dureza, especialmente no caso de cobertura de filmes finos e suas aplicações tecnológicas. A dureza está relacionada à capacidade do material resistir a deformações plásticas e elásticas. A aparente simplicidade dos testes de dureza esconde a verdadeira complexidade desta propriedade. A dureza depende da temperatura, impurezas, deslocamentos e defeitos pontuais de quase todos os tipos e, ainda em escala microscópica, da natureza das ligações químicas do sólido.

De acordo com estudos recentes³², a dureza está relacionada com o módulo de compressibilidade volumétrica (*bulk modulus*) dos sólidos e vários modelos teóricos foram utilizados para explicar essa propriedade. Os maiores valores do módulo de compressibilidade são encontrados em materiais com ligações covalentes. O maior módulo de compressibilidade (4,43 Mbar) conhecido é o do diamante, que também é o sólido conhecido de maior dureza³³. O diamante é um material escolhido para várias aplicações tecnológicas como corte, abrasão e polimento, não só devido a sua dureza, mas também por causa de sua alta condutividade térmica em temperatura ambiente, seu alto módulo elástico, sua transparência a luz visível e infravermelha, além da resistência a ataques químicos e radiações ionizantes. Devido a suas propriedades extraordinárias tornou-se alvo do maior interesse científico^{34,35} e/ou tecnológico. A tendência é que modelos práticos e teóricos aplicados ao diamante seja um dos caminhos para a busca de novos materiais de grande interesse científico e tecnológico.

Em 1985, M. Cohen apresentou um modelo empírico para o cálculo do módulo de compressibilidade de sólidos tetraédricos³⁶. Baseado nestes cálculos, as propriedades de um composto hipotético β -C₃N₄ foram vislum-

bradas e, em 1989, Liu e Cohen³³ sugeriram que, dado ao esperado comprimento curto de ligação e ionicidade baixa do composto, seu módulo de compressibilidade e, conseqüentemente, sua dureza, seriam comparáveis às do diamante. Em 1990, eles apresentaram um estudo³⁷, baseado em um formalismo de pseudo-potenciais, das propriedades estruturais e eletrônicas dos compostos β -C₃N₄ e β -Si₃N₄. O bom ajuste entre os cálculos e os dados experimentais para β -Si₃N₄, um composto com propriedades bem conhecidas, incentivou o desenvolvimento de estudos envolvendo este composto “desconhecido”, formado por C-N. A síntese de β -C₃N₄ produziria, não somente um material potencialmente muito importante para o avanço tecnológico mas, também, de um ponto de vista mais básico, daria credibilidade às predições teóricas³³. Assim, mesmo que o composto predito não pudesse ser sintetizado ou se fosse instável em circunstâncias normais, outros compostos C_xN_y com propriedades igualmente interessantes poderiam ser formados.

Do ponto de vista da física, química, ciências de materiais, astronomia, ciência planetária, engenharia eletrônica e engenharia mecânica, o nitreto de carbono pode se tornar um material extremamente importante³⁸. Ele apresenta propriedades óticas e mecânicas interessantes, devido à incorporação de nitrogênio a matrizes carbonadas.

Em astronomia, os espectros de absorção do infravermelho, do visível e da fluorescência da poeira interestelar, sugerem que esta poeira possa ser formada por carbono nitrogenado amorfo ou nitreto de carbono amorfo³⁹. Em ciência planetária⁴⁰⁻⁴², a bruma escura avermelhada (*tholins*) encontrada na atmosfera em Titan, lua de Saturno, foi atribuída à presença de a-C:N.

Em 1979, Cuomo et al⁴³, provavelmente realizaram as primeiras tentativas de sintetizar filmes de CN_x, que chamaram de filmes *paracyanogen-like*, usando *rf sputtering* de um alvo de grafite em ambiente de nitrogênio. Paracianogênio, como mencionado por Cuomo, é formado pela polimeriza-

ção de cianogênio. A observação mais remota de paracianogênio deve-se a Guy Lussac⁴⁴, em 1816, e os métodos de sua preparação e suas propriedades são relativamente bem conhecidos^{43,45}. Cuomo⁴³ identificou ligações carbono-nitrogênio duplas e triplas por intermédio de espectrofotometria do infravermelho e propôs uma estrutura polimérica (Fig. 1.2) para este material. Jones e Stuart⁴⁶ foram os primeiros a apresentar o crescimento de carbono amorfo, dopado com nitrogênio da decomposição por plasma de N₂ e vários hidrocarbonetos. Han e Feldman³⁸ cresceram nitreto de carbono amorfo usando plasma de *RF*, contendo uma mistura de metano e nitrogênio. Os filmes produzidos apresentaram uma concentração de nitrogênio da ordem de 30% e a absorção ótica destes filmes dependeu da concentração do nitrogênio. O espectro do infravermelho destes filmes apresentou bandas de absorção atribuídas às ligações C=N, C≡N, NH₂ e CH₂.

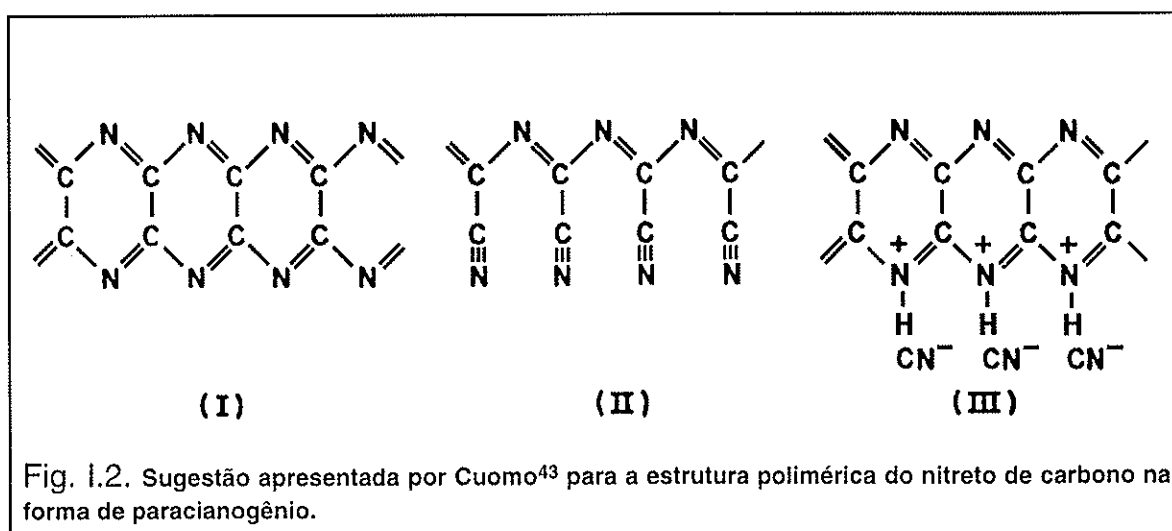


Fig. 1.2. Sugestão apresentada por Cuomo⁴³ para a estrutura polimérica do nitreto de carbono na forma de paracianogênio.

Os estudos de Liu e Cohen^{33,36,37} deram um grande impulso às atividades de pesquisa visando a síntese^{37,47-90} de nitreto de carbono. Wixom⁵¹ usou choque de compressão de nitrogênio contendo materiais orgânicos, mas conseguiu produzir somente diamante. Maya^{47,54} preparou vários compostos orgânicos, com alta quantidade de nitrogênio, em um vaso fechado a pressão média, mas não obteve nenhuma evidência da ligação sp³ do car-

bono e vibrações de C-N. Sekine et al⁴⁹ sintetizaram nitreto de carbono grafítico, usando o mesmo método, mas a altas temperaturas e pressões, e propuseram para este material, uma estrutura polimérica similar àquela proposta por Cuomo⁴³. Torng⁵⁰ usou *rf sputtering* de alvos de grafite em plasma misto de argônio e nitrogênio e cresceu amostras amorfas de nitreto de carbono com incorporação de nitrogênio, da ordem de 30%.

A maioria das tentativas de sintetizar nitreto de carbono, concentra-se na tentativa da síntese de β -C₃N₄, por métodos de deposição de filmes finos, com impacto de partículas hipertérmicas. Até o momento, dois grupos reivindicam que conseguiram obter, com sucesso, filmes que seriam ao menos parcialmente formados por β -C₃N₄ cristalino. O grupo da Universidade de Berkeley⁹¹ usou *rf diode sputtering* de um alvo puro de grafite com N₂. O grupo da Universidade Harvard⁶¹ obteve seus filmes usando uma combinação de “remoção” de carbono por laser pulsado (*laser ablation*) e exposição simultânea a um feixe iônico de baixa energia. A evidência crucial da presença de β -C₃N₄ nos materiais de nitreto de carbono de ambos os grupos, é o resultado obtido pela difração de elétrons, que apresenta um padrão que eles consideram consistente com a teoria para este sólido. Em ambos os casos, os filmes apresentaram uma deficiência na incorporação de nitrogênio e, somente pequeníssimos grãos de β -C₃N₄ poderiam estar presentes, envolvidos em uma matriz grafítica.

Liu e Cohen^{33,36,37} usaram um formalismo de pseudo potencial para calcular a energia total, baseado em primeiros princípios, para o cálculo das propriedades estruturais e eletrônicas de β -Si₃N₄ e de β -C₃N₄, dentro de um formalismo de orbital localizado. Estes dois compostos têm a mesma estrutura, mostrada esquematicamente na Figura I.3. Nas propriedades estruturais, somente foi permitido variar a distância interatômica, sem qualquer distorção angular. A energia total do cristal foi minimizada e o volume ótimo da célula unitária⁹², juntamente com o módulo de compressibilidade, foram determinados.

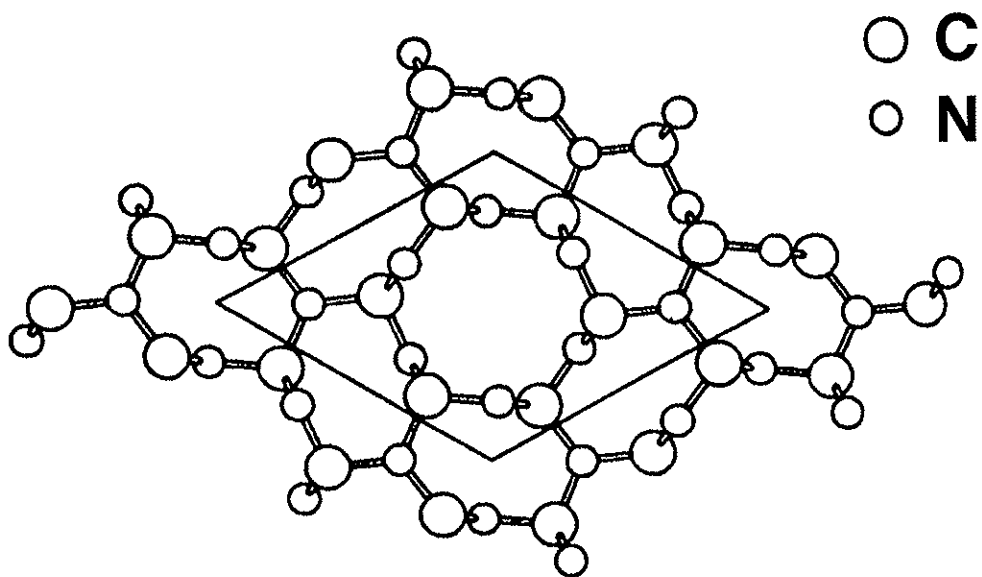


Fig. 1.3. Estrutura do β -C₃N₄ no plano a-b como proposta por Liu e Cohen³³.

1.2. Motivações e Objetivos do Presente Trabalho

A procura de novos materiais tem estimulado pesquisadores do mundo inteiro a desvendar novos caminhos e alternativas, às vezes escondidas até na própria natureza. A procura de materiais, que tenham características semelhantes ou melhores que o diamante, sempre foi um caminho de grande motivação.

A proposta teórica de um sólido hipotético, o β - C_3N_4 , que pudesse alcançar algumas das propriedades do diamante, como a dureza, surgiu, também, como um grande desafio para tentar-se a sua produção.

A formação e produção de coberturas de filmes finos tem atraído, cada vez mais, a atenção da comunidade técnico/científica mundial, bem como o próprio setor industrial, que já usufrui de seus avanços. Foi também um dos caminhos fundamentais para o desenvolvimento de novos materiais. A demanda por novos tipos de coberturas exige cada vez mais esforços técnico/científicos para o seu desenvolvimento que, por sua vez, geram novas demandas científicas.

O sistema de formação de filmes finos assistida por feixes iônicos surgiu da necessidade de produzir-se filmes com maior adesão e densidade e de melhor controle dos parâmetros de formação. Hoje, já se encontra nas mais variadas versões e começa a chegar ao mercado de produção de alta tecnologia.

A disponibilidade do equipamento IVD/IBAD de nossos colaboradores da Universidade de Osaka, Japão, compeliu-nos a tentar este desafio de formação de filmes finos de nitreto de carbono por deposição assistida por feixes iônicos, ainda em 1991.

O primeiro passo seria a formação dos filmes finos de nitreto de carbono e, a seguir, o aprimoramento do processo de formação através do controle dos parâmetros de formação envolvidos. Entender e caracterizar a natureza do material formado, bem como, os mecanismos de sua formação. Obter o controle dos parâmetros de formação para o controle da dureza e do *band gap* ótico dos filmes.

II. Materiais e Métodos Experimentais.

II.1. Materiais.

Para a preparação dos filmes finos de nitreto de carbono foi, sempre, utilizado nitrogênio de alta pureza (99,9999%) para injeção na fonte de íons para a produção dos íons. Para alimentar os evaporadores por feixes eletrônicos foram usadas pastilhas cilíndricas de carbono de alta pureza (99,999%), fornecidas pela TATEHO Co., do Japão, com diferentes diâmetros e espessuras.

Os filmes foram produzidos sobre substratos de silício, sílica fundida e carbeto de tungstênio (WC). Para cada tipo de substrato foi necessária uma preparação específica.

Na maior parte das análises, foram utilizadas amostras preparadas sobre placas de silício. As placas de silício de alta pureza, clivadas paralelamente ao plano (100) do cristal de silício crescido, foram fornecidas com os diâmetros de 100 e 150 mm, espessura de 1 mm e polidas com qualidade ótica em uma das faces. Para a produção dos filmes, as placas de silício foram lavadas em ácido fluorídrico e enxaguadas em água destilada, antes de serem fixadas no suporte de substrato na câmara de vácuo. As placas de silício foram cortadas com ponta de diamante e, normalmente, utilizou-se um quarto de placa de silício para cada amostra produzida. Após a formação dos filmes, as placas eram cortadas em pedaços de vários tamanhos, para as diferentes análises a serem realizadas.

Inicialmente, para o estudo dos filmes, realizou-se a medida da espessura das amostras e, somente as amostras dentro dos padrões determinados foram selecionadas, isto é, amostras com espessuras em torno de 500 nm, produzidas sobre placas de silício, para estudos de espectroscopia de fotoelétrons induzidos por Raios X (XPS) e espectrofotometria do infravermelho por transformadas de Fourier (FT-IR); amostras com espes-

suras em torno de 200 nm, produzidas sobre placas de sílica fundida, para estudos de espectrofotometria do visível e ultravioleta e, amostras com espessura em torno de 1000 nm, produzidas sobre placas de silício e carbeto de tungstênio, para estudos de dureza. A espessura dos filmes foi medida por um *stylus profilometer* DEKTAC-3030.

Para os estudos de XPS, as amostras foram cortadas no formato de 4x4 mm², para inserção no suporte de amostra do equipamento. Concentraram-se os estudos nos espectros referentes a C-1s^{1/2} e N-1s^{1/2}. Para estudos de FT-IR as amostras foram cortadas em 10x10 mm².

Para a realização dos estudos de absorção ótica, foram utilizados substrato de sílica fundida simultaneamente às placas de silício. As placas de sílica fundida foram adquiridas, cortadas em 30x30 e 50x50 mm², com espessuras de 0,5 e 1,0 mm e, polidas com qualidade ótica em ambas as faces. Para a produção dos filmes, as placas foram mergulhadas em etanol, para limpeza por ultra-som e, depois, lavadas em vapor de etanol durante alguns minutos, antes de serem fixadas no suporte de substrato, na câmara de vácuo.

Para os estudos de dureza, além das amostras preparadas sobre placas de silício, foram preparadas, simultaneamente, amostras sobre substratos de carbeto de tungstênio (WC). As placas de carbeto de tungstênio foram adquiridas no formato de 30x30x2 mm³, e polidas com qualidade ótica em uma das faces. Para a produção dos filmes, estas placas receberam o mesmo tipo de limpeza que as de sílica fundida.

II.2. Métodos Experimentais.

II.2.a. O sistema de formação de filmes finos.

Os filmes finos de nitreto de carbono foram produzidos pela evaporação de carbono e bombardeamento simultâneo por íons de nitrogênio sobre os respectivos substratos. Os substratos sempre foram mantidos a

temperaturas próximas da do ambiente, por meio de sistema de resfriamento de seu suporte.

Para a produção das amostras, foram utilizados dois sistemas de formação de filmes finos pelo método de deposição de íons e vapor (IVD), fabricados pela NISSIN Electric Co. do Japão. O equipamento é formado basicamente por uma fonte iônica de multi-aberturas, do tipo *bucket* (balde) ou *Kaufman* modificada^{6,10,12}, evaporador por canhão de feixe de elétrons, suporte girante de amostras, monitor de taxa de evaporação e todos instalados dentro de uma câmara de vácuo. A temperatura do substrato é controlada por um sistema de resfriamento por circulação de água ou de aquecimento elétrico.

Como íons, usa-se, frequentemente, nitrogênio, argônio, neônio, etc. e como material evaporado, usa-se carbono, boro, alumínio, titânio, silício, etc. Estes equipamentos foram utilizados para a produção experimental, além do nitreto de carbono, outros materiais tais como c-BN, TiN, ZrN, ITO, ZrO₂, etc.

II.2.a.1. O sistema IVD40/5 da Universidade de Osaka.

Inicialmente, foi utilizado um equipamento instalado no Laboratório de Radiações do Instituto de Pesquisas Científicas e Industriais da Universidade de Osaka, sob responsabilidade do Prof. Dr. Fuminori Fujimoto. Este equipamento denominado IVD40/5, mostrado nas Figuras II.1 e II.2, foi projetado para ser operado com uma voltagem de aceleração de 2,0 a 40,0 kV e uma corrente de até 5,0 mA.

No Laboratório, foi realizada uma mudança na distância entre os eletrodos da fonte de íons de múltiplas aberturas, do tipo *bucket*, para permitir uma variação na voltagem de aceleração dos íons de 0,6 a 10,0 kV. Além da fonte iônica, o sistema contém dois evaporadores por feixes de elétrons, que permitem a evaporação de vários materiais, inclusive o carbono.

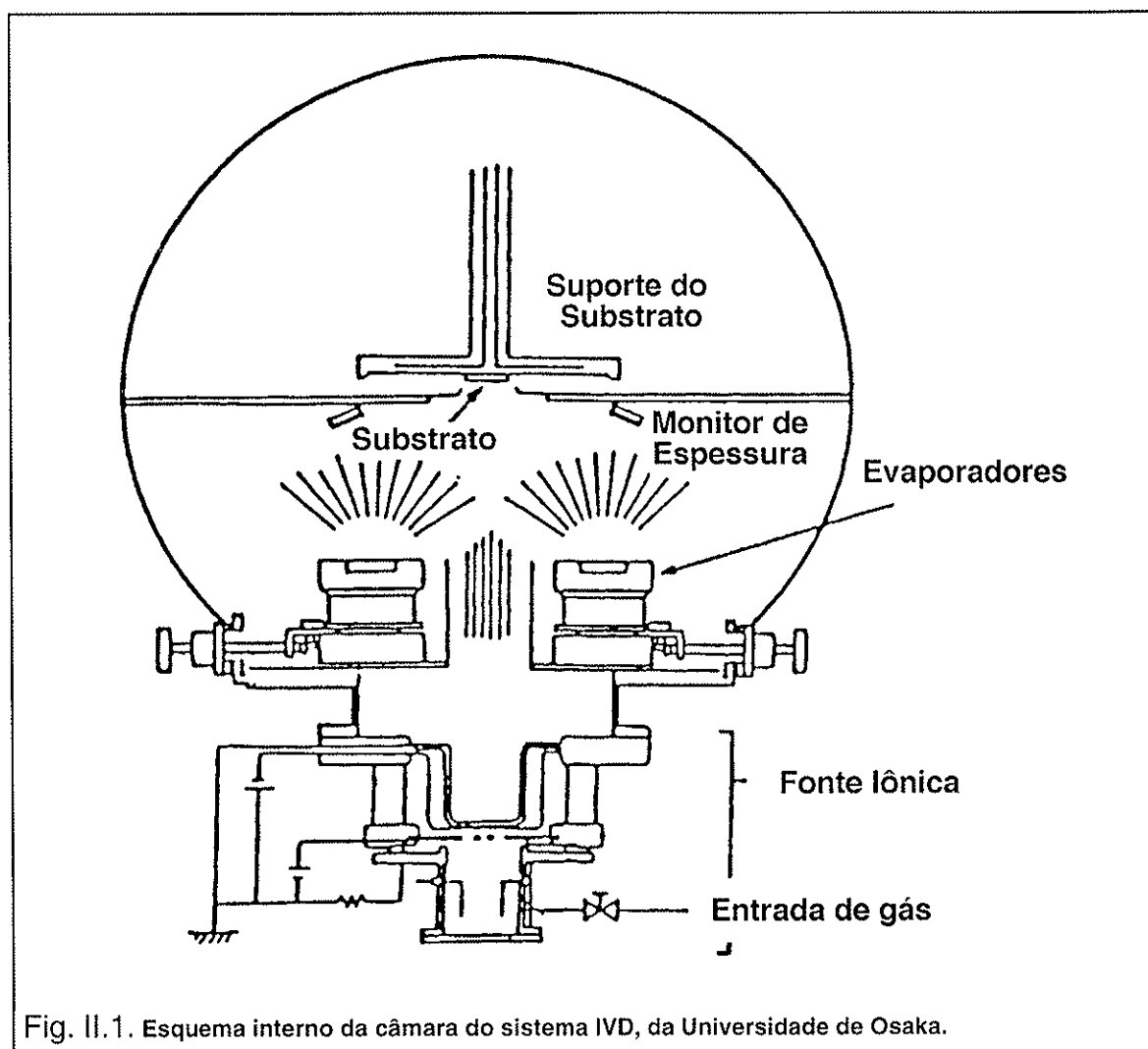


Fig. II.1. Esquema interno da câmara do sistema IVD, da Universidade de Osaka.

O sistema de vácuo, constituído por uma bomba de pré-vácuo mecânico, uma bomba turbo-molecular e um sistema de armadilha (*trap*) de nitrogênio líquido, permitia que se obtivesse $5,0 \times 10^{-5}$ Pa como pressão de fundo e uma pressão de $5,0 \times 10^{-3}$ Pa como pressão de trabalho. De acordo com as experiências realizadas, foi necessário, pelo menos, esta pressão de trabalho para se obter uma corrente de íons suficiente para a formação de filmes.

Para controlar a taxa de deposição de carbono sobre o substrato, um sistema de medida da taxa de deposição por osciladores de quartzo foi instalado, próximo ao suporte do substrato. Deste modo, estimava-se o número de átomos de carbono que chegava ao substrato por unidade de tempo e de área.

A corrente iônica foi medida por um sistema de copo de Faraday e fornecia os parâmetros para se estimar o número de íons de nitrogênio, que

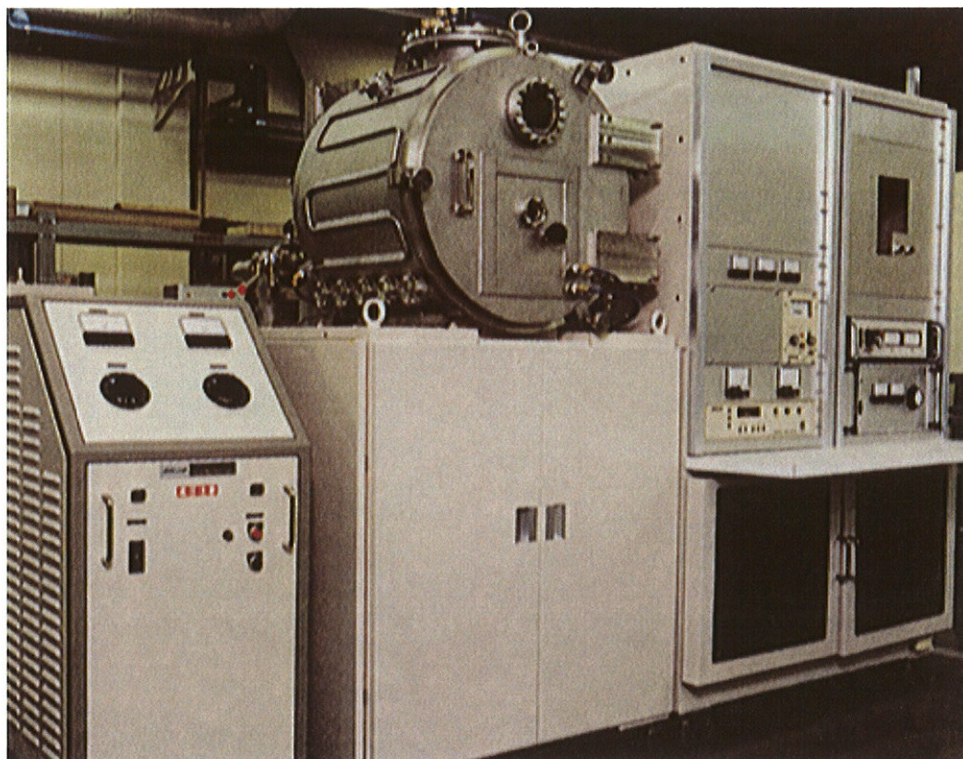


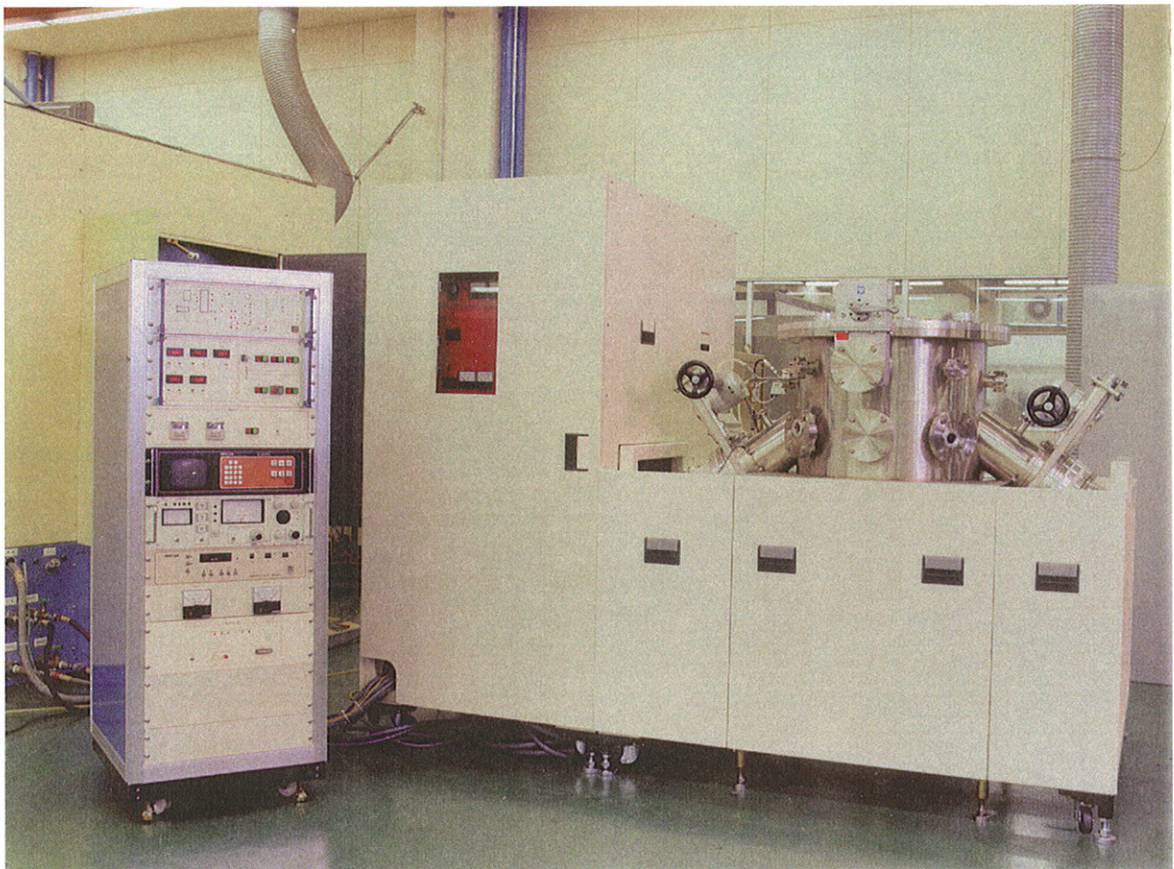
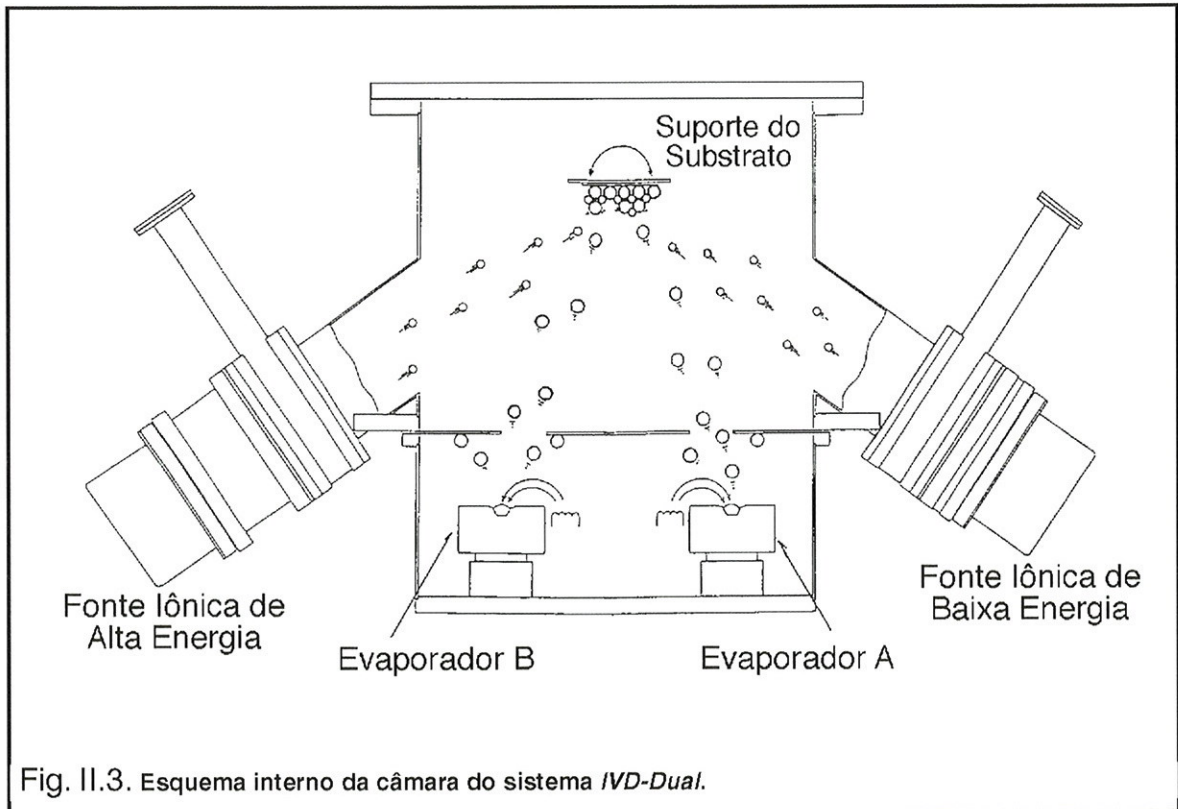
Fig. II.2. Fotografia do sistema IVD da Universidade de Osaka. No centro a câmara de vácuo; à direita a mesa de controle da fonte iônica e à esquerda o controlador dos evaporadores.

chegavam ao substrato simultaneamente aos átomos de carbono. O quociente entre o número de átomos evaporados e o número de íons que chegam ao substrato, fornece-nos a razão de transporte átomos/íons ($TR(C/N)$), que é um dos parâmetros mais importante para a preparação e análise das amostras.

Neste sistema foram produzidas amostras com voltagem de aceleração dos íons de nitrogênio a 0,2, 0,5, 0,8, 1,0, 2,0, 5,0 e 10,0 kV. As pastilhas, de alta pureza de carbono, foram evaporadas no evaporador por canhão eletrônico, a uma taxa de deposição que variou entre 0,02 e 0,20 nm/s.

II.2.a.2. O sistema *IVD-Dual*.

Para conseguir um avanço no projeto de formação de filmes finos de nitreto de carbono, foi firmado um convênio com a NISSIN Electric Co., e passamos a utilizar o equipamento de seu setor de Pesquisas e Desenvolvimento. Este equipamento, denominado *IVD Dual* (Figs. II.3 e II.4), consiste, basicamente, em uma grande câmara de vácuo, equipada



com duas fontes iônicas do tipo *bucket* (Figs. II.5, II.6 e II.7) - uma para íons com voltagem de aceleração variando de 0,2 a 2,0 kV e, outra para íons com voltagem de aceleração variando de 2,0 a 40,0 kV -, e dois evaporadores de canhão de elétrons (Fig. II.8).

Cada fonte iônica deste sistema (Fig. II.5) é formada por uma câmara de plasma (Fig. II.6) - onde existem dois filamentos de tungstênio e a entrada de gás da fonte -, e pelo estágio de aceleração (Fig. II.7) - que se encontra após a unidade de plasma, sendo formado por três eletrodos em forma de grade (grade do plasma, grade supressora e grade de saída), que realizam a extração do feixe de íons -. Placas de molibdênio são usadas para a construção destas grades.

Os evaporadores (Fig. II.8) deste sistema realizam uma varredura do feixe de elétrons sobre a pastilha a ser evaporada, permitindo um melhor controle da taxa de evaporação. O sistema de vácuo deste equipamento, também, era formado por uma bomba mecânica para pré-vácuo e uma bomba

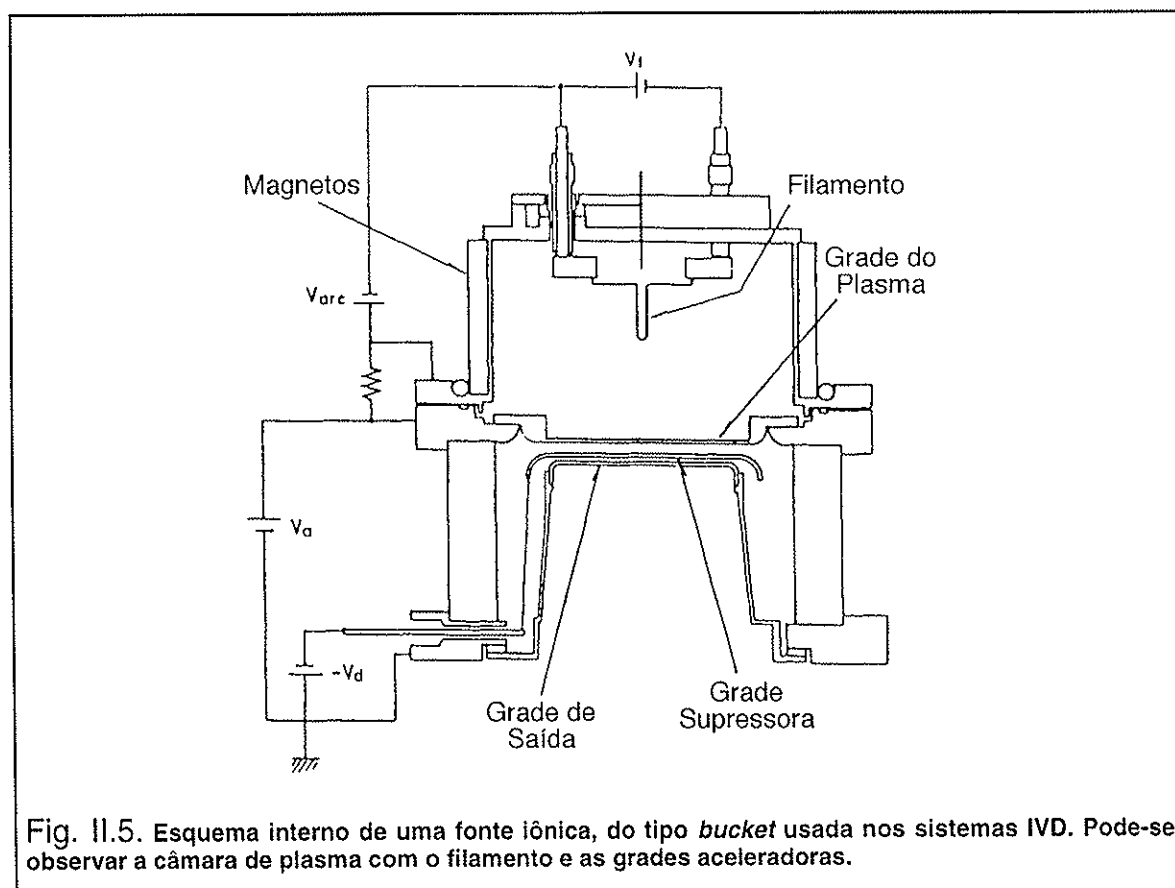


Fig. II.5. Esquema interno de uma fonte iônica, do tipo *bucket* usada nos sistemas IVD. Pode-se observar a câmara de plasma com o filamento e as grades aceleradoras.

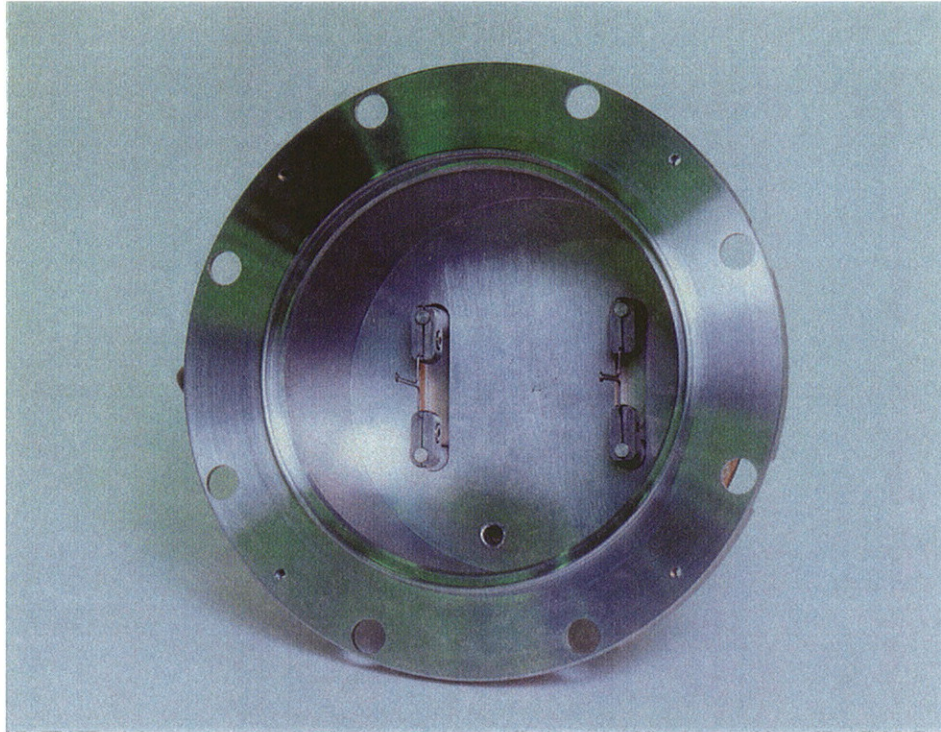


Fig. II.6. Fotografia da câmara de plasma da fonte iônica. Pode-se observar também os filamentos e a entrada de gás.

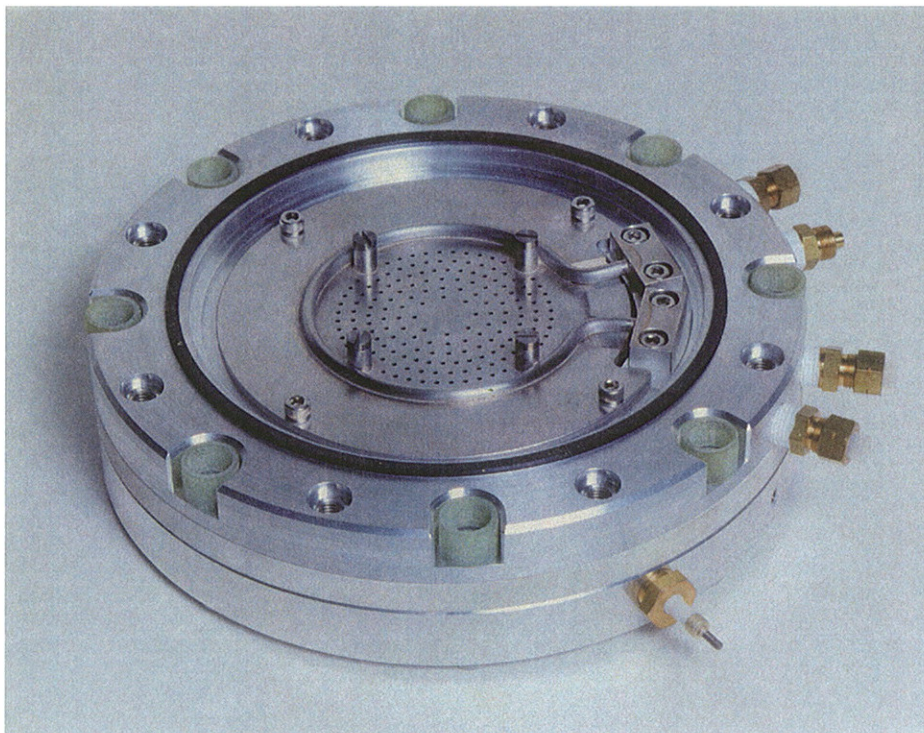
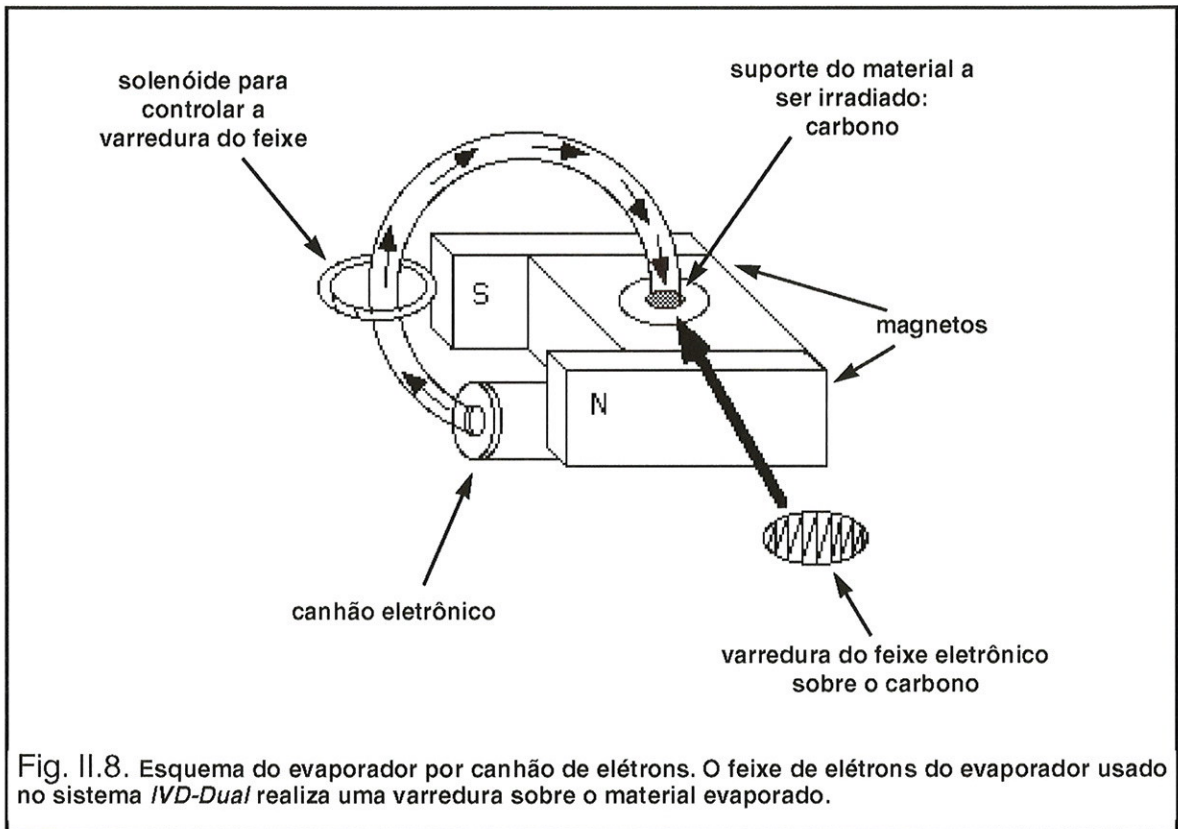


Fig. II.7. Fotografia do estágio de aceleração da fonte iônica. Pode-se observar o eletrodo de molibdênio em forma de grade com multi aberturas, o sistema de refrigeração da grade por circulação de água, os isolantes do estágio e os conectores externos para as ligações elétricas.



turbo-molecular, que permitia um vácuo de $5,0 \times 10^{-5}$ Pa como pressão de fundo e uma pressão de trabalho de $5,0 \times 10^{-3}$ Pa. Para a inserção e troca de amostras na câmara principal foi construído um dispositivo de pré-vácuo, que proporcionava uma troca mais rápida e segura das amostras. Este sistema foi instalado (Fig. II.9) em um *clean bath*, com limpeza de ar nível 1000 e a câmara de pré-vácuo foi instalada em um mini *clean bath*, com limpeza de ar nível 100.

Neste sistema, os íons são acelerados em uma direção normal (Fig. II.10) à superfície do substrato e distância de 700 mm. O evaporador foi instalado a uma distância de 500 mm e ângulo de 35° em relação à direção do feixe iônico.

Foram produzidas neste equipamento amostras com voltagem de aceleração do feixe iônico de 0,5, 0,8, 2,0, 5,0 e 10,0 kV. A corrente do feixe iônico foi mantida em $0,15 \text{ mA/cm}^2$, enquanto a taxa de evaporação do carbono foi de 0,03, 0,07, 0,11, 0,15 e 0,22 nm/s. Foram realizadas várias baterias de produção de amostras nestas mesmas condições. Apresenta-se aqui, a série de amostras mais recente, sendo produzidas usando-se o mesmo tubo de nitrogênio e pastilhas de carbono de um mesmo lote.

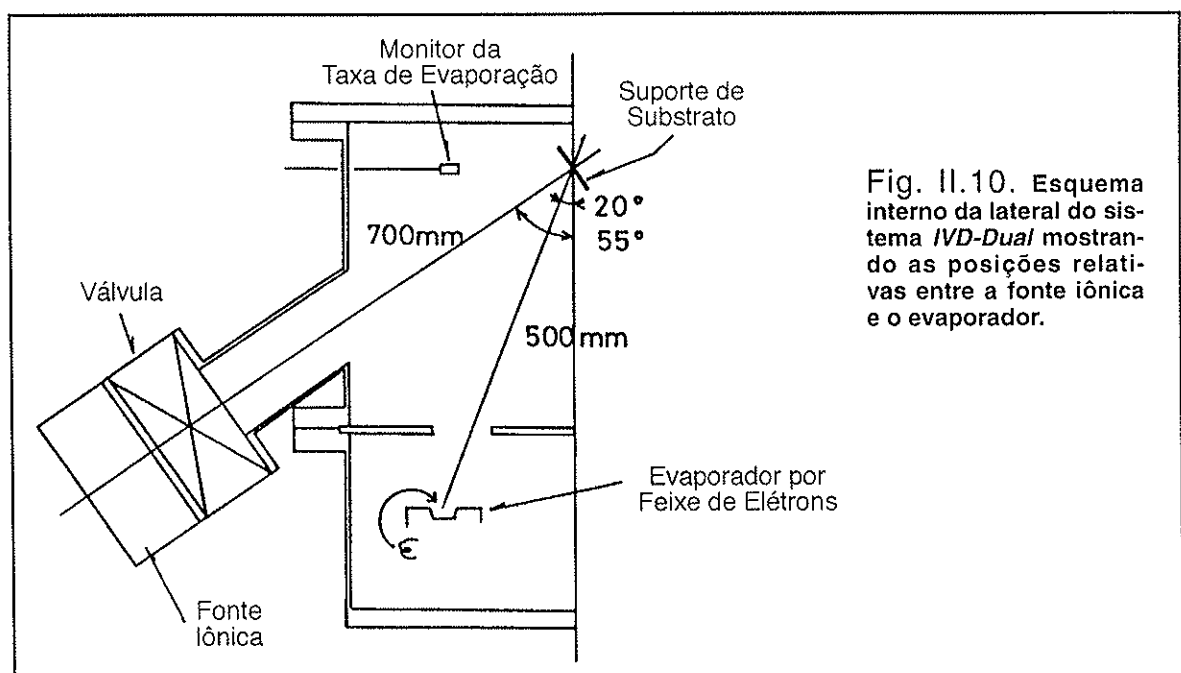


Fig. II.10. Esquema interno da lateral do sistema *IVD-Dual* mostrando as posições relativas entre a fonte iônica e o evaporador.

II.2.b. A espectrofotometria do infravermelho por transformadas de Fourier (FT-IR).

A espectrofotometria do infravermelho por transformadas de Fourier (FT-IR) foi realizada em um equipamento fabricado pela JEOL do Japão, modelo JIR-100 FT-IR. Para estas medidas foram utilizadas amostras preparadas sobre substrato de silício, cortadas em pedaços de 10x10 mm². Os espectros FT-IR foram medidos na região de 400 a 4000 cm⁻¹ no modo de transmitância. Normalmente, foram realizadas 200 releituras automáticas para cada espectro medido.

II.2.c. A espectroscopia de fotoelétrons induzidos por Raios X (XPS).

A espectroscopia de fotoelétrons induzidos por Raios X (XPS) foi realizada usando-se um sistema ESCA-750, fabricado pela SHIMADZU do Japão. O estado das ligações de carbono e nitrogênio foi investigado usando Raios X de Mg-K α . Para a realização destas medidas cortavam-se da placa de silício amostras no formato de 4x4 mm². As amostras eram, então, inseridas na câmara de vácuo, e submetidas a uma “limpeza” de sua superfície, por bombardeamento de feixe de íons de argônio durante 5 minutos, a 45° da direção normal à superfície, causando a remoção de aproximadamente 10 nm. A energia do canhão de argônio foi de 2,0 keV. Um filme de ouro, da ordem de 0,5 nm, era então depositado por um evaporador resistivo para se calibrar a posição da energia de ligação usando o pico de Au-4f (84,5 eV). Usando-se este equipamento foram realizadas todas as medidas de espectro XPS das amostras dos filmes finos de nitreto de carbono, concentrando-se os estudos principalmente nos níveis 1s^{1/2} do carbono e do nitrogênio. Os resultados destas medidas permitiram, além da análise da energia de ligação do material formado, a estimativa da razão de composição dos filmes, através da relação entre as áreas referentes aos picos 1s^{1/2} do carbono e do nitrogênio, levando-se em consideração os efeitos da sensibilidade do detector, profundidade de escape dos fotoelétrons e da seção de choque de fotoionização.

II.2.d. A difração de Raios X (XRD).

A cristalinidade dos filmes foi estudada por um equipamento de difração por Raios X de Cu K α , fabricado pela RIKAGAKU do Japão, pelo método θ -2 θ , a 2 kW e ângulo de 4°. Os espectros foram obtidos para ângulos de espalhamento 2 θ variando de 20 a 80°. Para estes experimentos foram usados filmes preparados sobre silício e cortados em pedaços de 10x10 mm².

II.2.e. A medida da dureza dos filmes.

O ensaio da dureza dos filmes produzidos foi realizado por um equipamento com penetrador padronizado de diamante do tipo *Knoop* (Fig. II.11.a). A medida da dureza foi obtida pela divisão da carga aplicada pela área projetada do penetrador em mm², obtida pela medida da diagonal longa da penetração (Fig. II.11.b). As medidas foram realizadas para filmes de 1000 nm produzidos sobre substratos de silício e de carbetto de tungstênio. Os ensaios foram realizados, usualmente, com uma carga de 0,098 N (10 gf) e com duração de aplicação da carga de 30 segundos. Para cada amostra se realizavam cinco medidas e calculava-se a média.

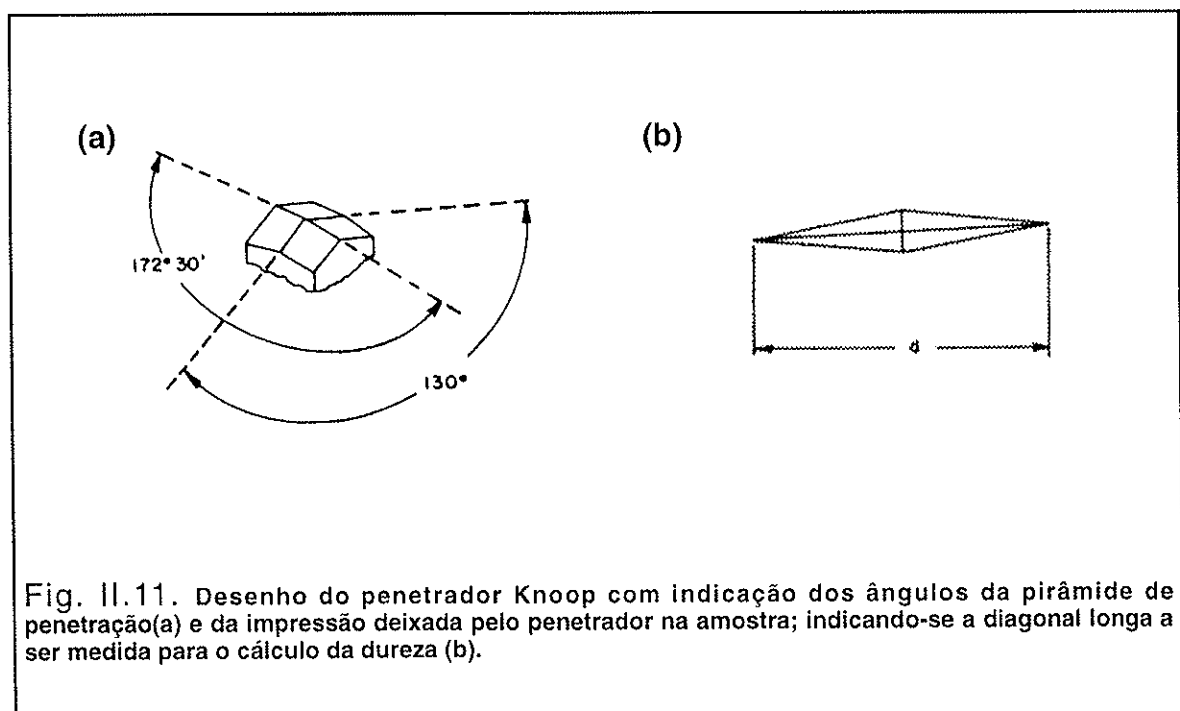


Fig. II.11. Desenho do penetrador Knoop com indicação dos ângulos da pirâmide de penetração(a) e da impressão deixada pelo penetrador na amostra; indicando-se a diagonal longa a ser medida para o cálculo da dureza (b).

II.2.f. A espectrofotometria do visível e do ultravioleta.

As medidas do espectro de absorção ótica na região do visível e ultravioleta foram realizadas em um espectrofotômetro UV-VIS, fabricado pela HITACHI do Japão, modelo U-3500. Para as medidas de absorção ótica foram usadas amostras preparadas sobre substrato de sílica fundida, com espessura em torno de 200 nm. Os espectros de absorção ótica foram medidos de 200 a 2400 nm, nos modos de transmitância e absorvância. Os espectros de absorvância foram registrados em função da energia (eV) para cálculo do *band gap* ótico.

II.3. Simulações Computadorizadas.

Foram realizadas uma série de simulações dos processos envolvidos na formação de filmes finos por deposição assistida por feixes iônicos.

Os programas TRIM^{93,94} (*Transport of Ions in Matter*) e PRAL^{95,96} (*Projected Range Algorithm*) foram utilizados para estimar o alcance dos íons bombardeados sobre o substrato para a formação dos filmes, assim como, a distribuição e transferência de energia durante o processo.

As simulações do processo IBAD, pelo programa para PC T-DYN⁹⁷⁻¹⁰⁰ (*TRIM DYNamic*), foram realizadas para tentar entender o processo físico em andamento durante a deposição. O modelamento das interações dos íons com o substrato abrange a interação balística durante as cascatas por colisão. Estas colisões atômicas são calculadas baseadas no potencial universal e o *stopping power* eletrônico obtido da tabela SCOE.F.DAT, do programa TRIM⁹⁴. O programa foi projetado para manter o movimento dos íons e átomos acelerados. Ou seja, todas as mudanças no material (remoção ou deposição de átomos) são armazenadas na memória e assim cada íon impingindo sobre o substrato, encontrará um alvo diferente (modificado pelo íon anterior).

III. Resultados e Discussões.

III.1. Os Estudos de FT-IR.

Normalmente, materiais de origem carbonada não apresentam qualquer sinal em análises de espectros do infravermelho. Kaufman¹⁰¹, em 1989, mostrou que com a incorporação do nitrogênio nestes materiais, os modos de vibração, normalmente inativos, se tornam ativos ao infravermelho. Desta forma, tornou possível a análise destes materiais, usando os espectros FT-IR e Raman nas regiões de energia de interesse e apresentando, essencialmente, o mesmo tipo de informações⁸².

As Figuras III.1.a-e mostram os espectros do infravermelho por transformadas de Fourier, para as amostras produzidas a 0,5, 0,8, 2,0, 5,0 e 10,0 keV. Como se pode observar, o espectro típico para estas amostras apresenta, proeminentemente, uma banda larga de 800 a 1700 cm^{-1} e um outro pico, centrado em 2190 cm^{-1} .

O espectro de FT-IR mostrou ser bastante sensível às mudanças causadas pela variação na energia dos íons e à razão de transporte $\text{TR}(\text{C}/\text{N})$ dos filmes. Na amostra formada a uma energia de íons de 0,5 keV e $\text{TR}(\text{C}/\text{N})=0,4$ (Fig. III.1.a), encontra-se o pico de 2190 cm^{-1} mais definido e profundo; enquanto que as amostras formadas à mesma energia, mas com $\text{TR}(\text{C}/\text{N})$ maior, apresentaram uma redução na intensidade deste pico. Para as amostras formadas a 0,8 keV (Fig. III.1.b), não houve variações essenciais quanto à forma do espectro, quando comparado ao espectro das amostras formadas a 0,5 keV. Porém, neste caso, também ocorreu variação quanto à intensidade do pico. As amostras formadas a 2,0, 5,0 e 10,0 keV (Fig. III.1.c-e), para uma mesma $\text{TR}(\text{C}/\text{N})$, apresentaram picos um pouco mais rasos e largos conforme a energia dos íons era aumentada. Na Figura III.2, pode se observar que enquanto a energia dos íons de nitrogênio cresceu de 0,5 a 10,0 keV, a intensidade do pico a 2190 cm^{-1} diminuiu.

Dentro da banda larga, vários modos de vibração podem ser identifica-

dos. Tuinstra¹⁰² atribuiu a presença do modo ativo a 1575 cm^{-1} (denominado pico G, de grafítico) como sendo um espalhamento por grafite, enquanto que o outro pico por eles encontrados, a 1360 cm^{-1} (denominado pico D, de desordenado), foi atribuído a uma estrutura menos ordenada de materiais grafíticos. Kaufman¹⁰¹ atribuiu o modo de vibração em torno de 1600 cm^{-1} a ligações C=N (grupo imino), que também pode representar uma vibração sp^2 de C=C e atribui, ainda, o modo em torno de 1440 cm^{-1} a ligações C-N (que podem ocorrer ainda entre 1250 e 1340 cm^{-1})¹⁰³. Han³⁸ também atribuiu o pico a 1630 cm^{-1} ao modo de vibração de uma ligação dupla C=C. É de se notar que, modos de vibrações atribuídos a ligações C-H em torno de 2900 cm^{-1} e a N-H entre 3200 e 3300 cm^{-1} , não estão presentes em nossos espectros, indicando que as amostras de nitreto de carbono produzidas neste trabalho praticamente não contêm a presença de hidrogênio. Nestes espectros, podem ser observados ainda, alguns modos de vibração atribuídos à presença de oxigênio, que deve ter sido incorporado à amostra depois da abertura da câmara e um pico pequeno abaixo de 800 cm^{-1} , atribuído a ligação Si-C da camada intermediária entre o substrato e o filme.

A absorção de infravermelho de nitrilas ocorre na região de ligação tripla entre 2000 e 2300 cm^{-1} . O aumento ou diminuição na frequência da vibração $C\equiv N$ depende do efeito eletrônico de átomos ou grupos de átomos agregados ao CN. Estudos mostram¹⁰³ que esta é uma forma predominante neste tipo de material.

Conclui-se que o pico centrado em 2190 cm^{-1} em nossos estudos é, indubitavelmente, referente a um modo de vibração tripla $C\equiv N$, o que confirma a existência da ligação CN em nossas amostras. A presença da banda larga entre 800 e 1700 cm^{-1} , juntamente com o pico em 2190 cm^{-1} , indica que os filmes por nós produzidos são constituídos de uma matriz, provavelmente com estrutura polimérica, com a presença de minúsculos cristalitos ou outras estruturas que podem ser atribuídas ao grafite, carbono-i, diamante e várias formas de ligações de C-N.

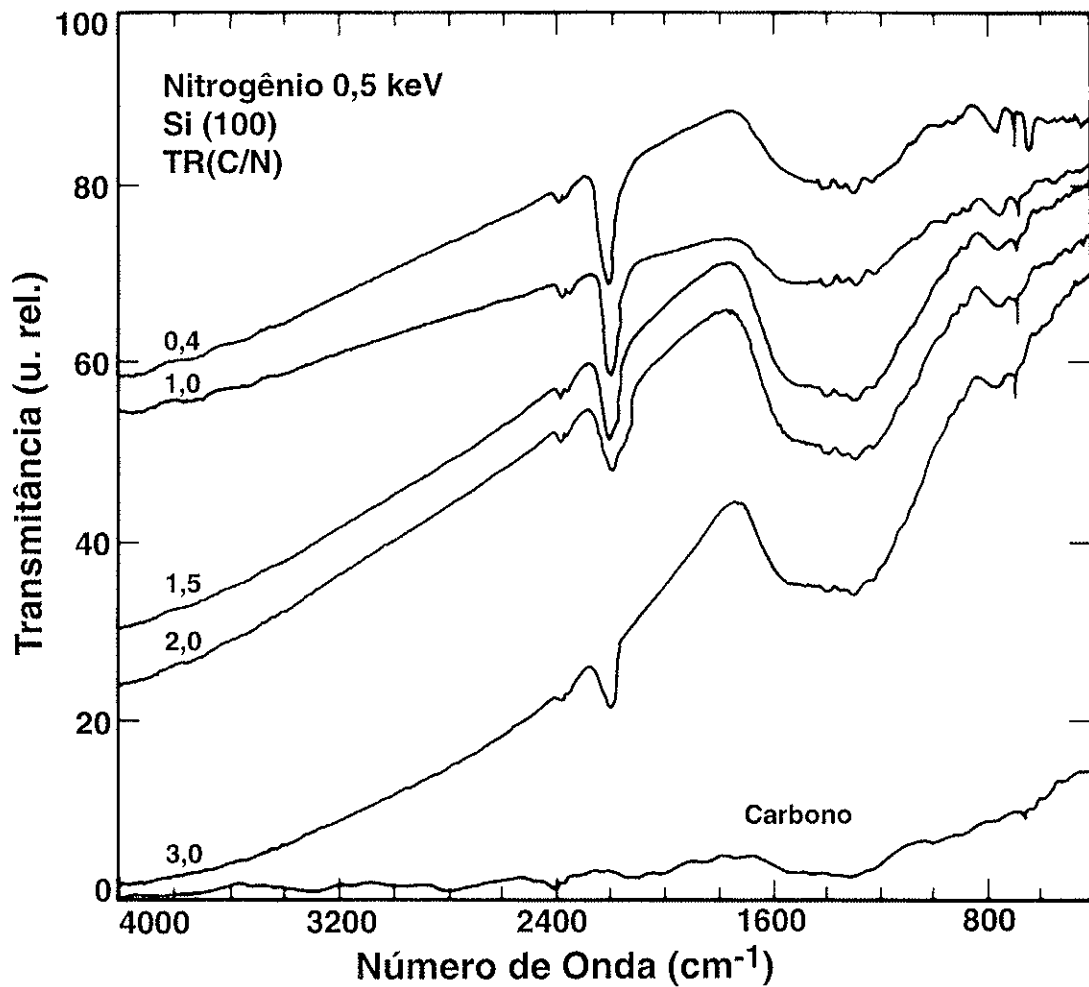


Fig. III.1.a. Espectros do infravermelho para filmes produzidos com energia de íons de 0,5 keV sobre substrato de Si(100). Os espectros apresentados são de amostras formadas com TR(C/N) = 0,4, 1,0, 1,5, 2,0 e 3,0. O espectro em linha tracejada foi medido para uma amostra formada somente pela evaporação de carbono.

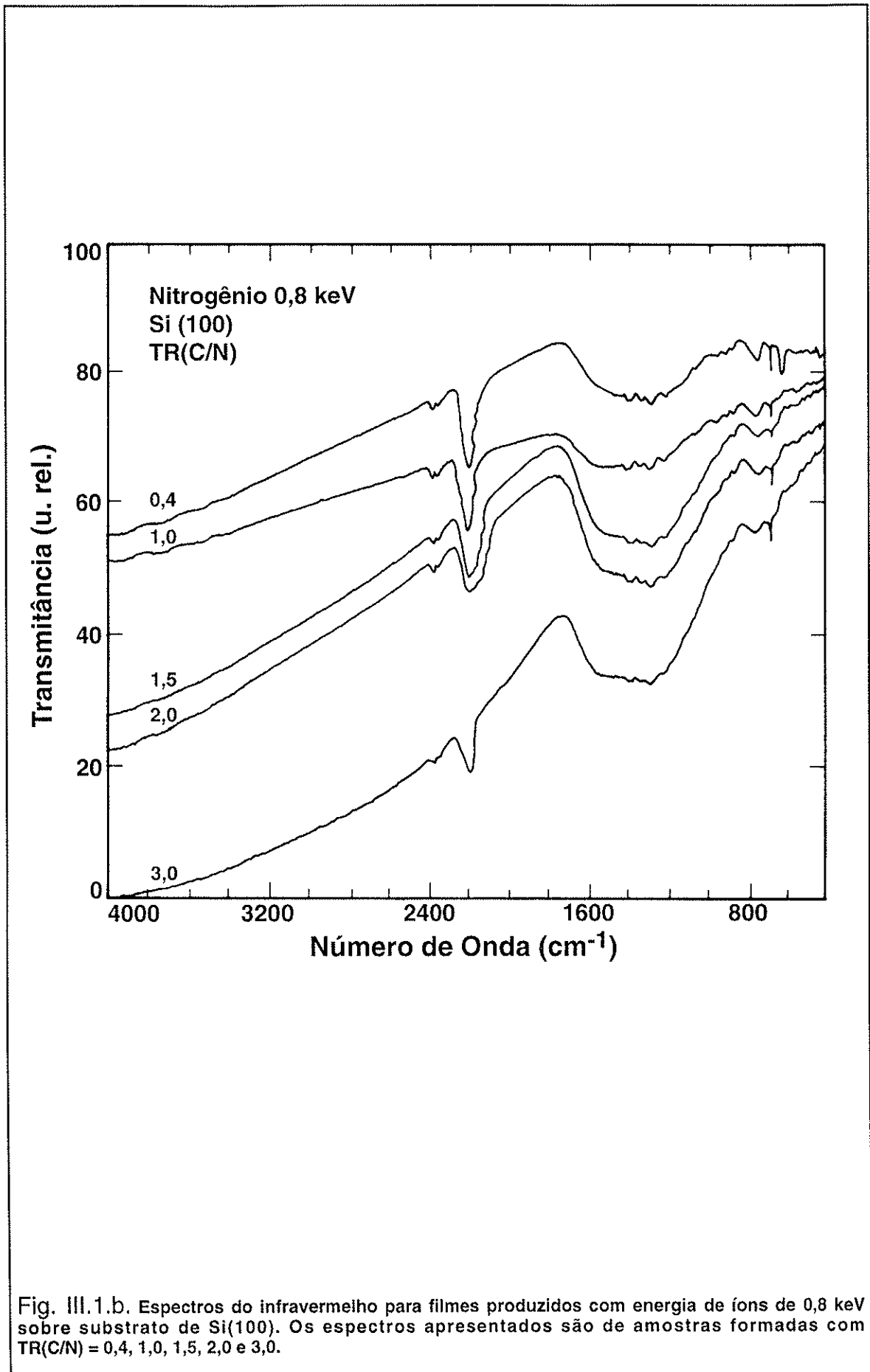


Fig. III.1.b. Espectros do infravermelho para filmes produzidos com energia de íons de 0,8 keV sobre substrato de Si(100). Os espectros apresentados são de amostras formadas com TR(C/N) = 0,4, 1,0, 1,5, 2,0 e 3,0.

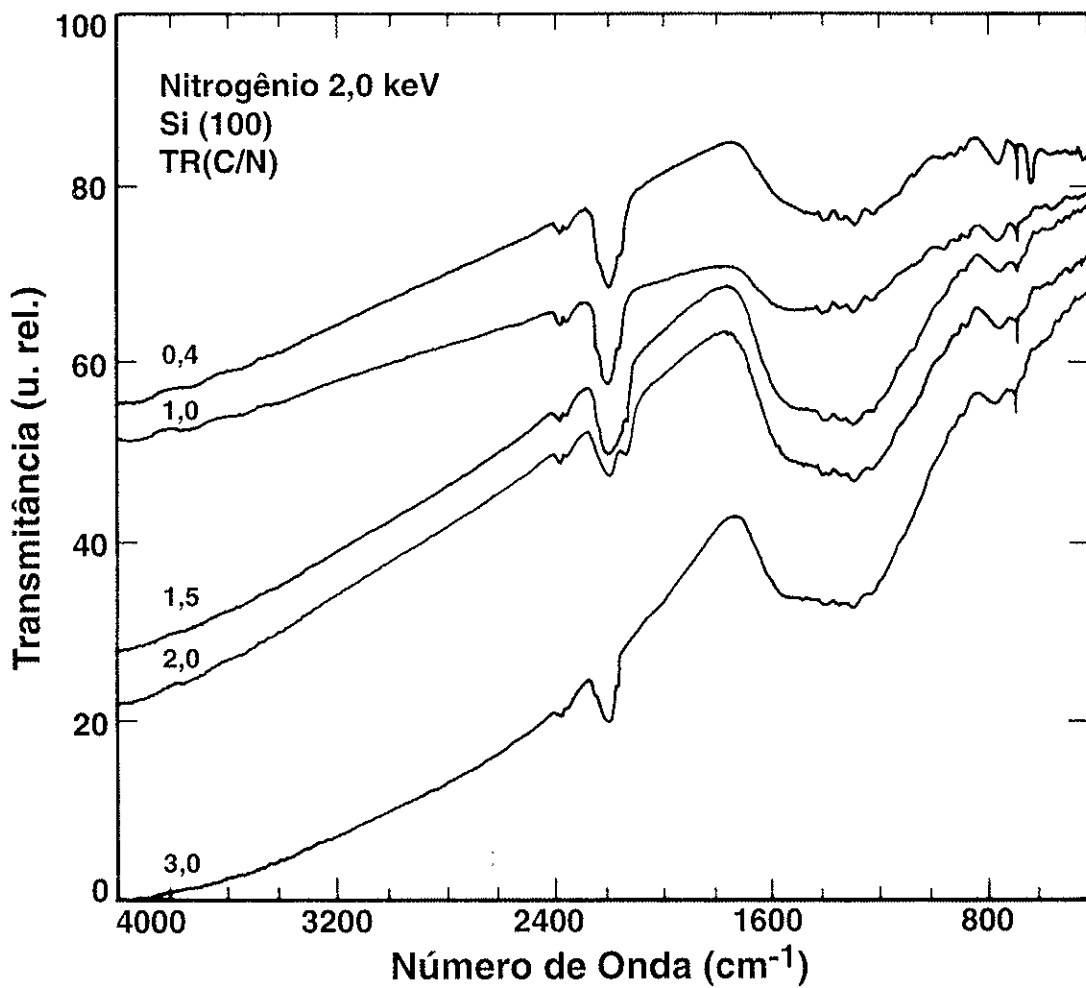


Fig. III.1.C. Espectros do infravermelho para filmes produzidos com energia de íons de 2,0 keV sobre substrato de Si(100). Os espectros apresentados são de amostras formadas com TR(C/N) = 0,4, 1,0, 1,5, 2,0 e 3,0.

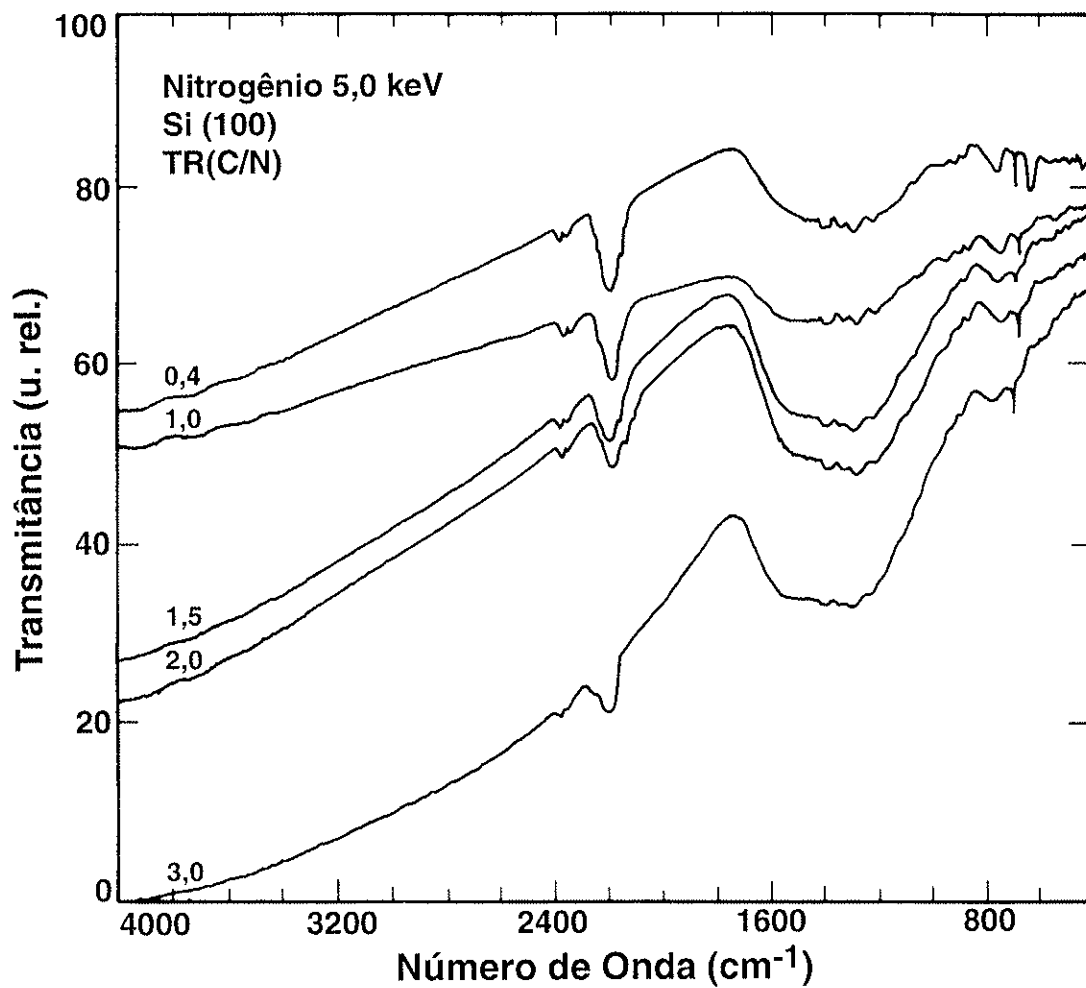


Fig. III.1.d. Espectros do infravermelho para filmes produzidos com energia de íons de 5,0 keV sobre substrato de Si(100). Os espectros apresentados são de amostras formadas com TR(C/N) = 0,4, 1,0, 1,5, 2,0 e 3,0.

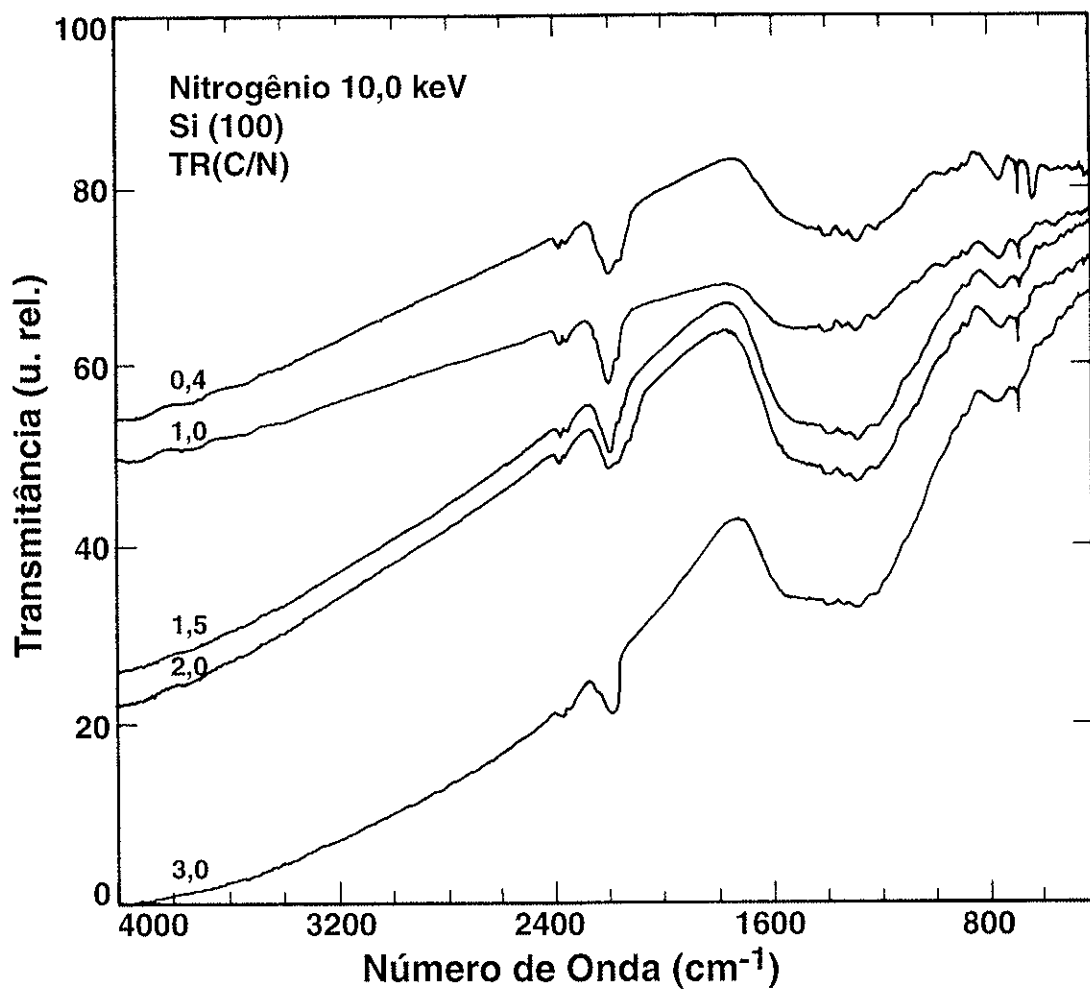


Fig. III.1.e. Espectros do infravermelho para filmes produzidos com energia de íons de 10,0 keV sobre substrato de Si(100). Os espectros apresentados são de amostras formadas com TR(C/N) = 0,4, 1,0, 1,5, 2,0 e 3,0.

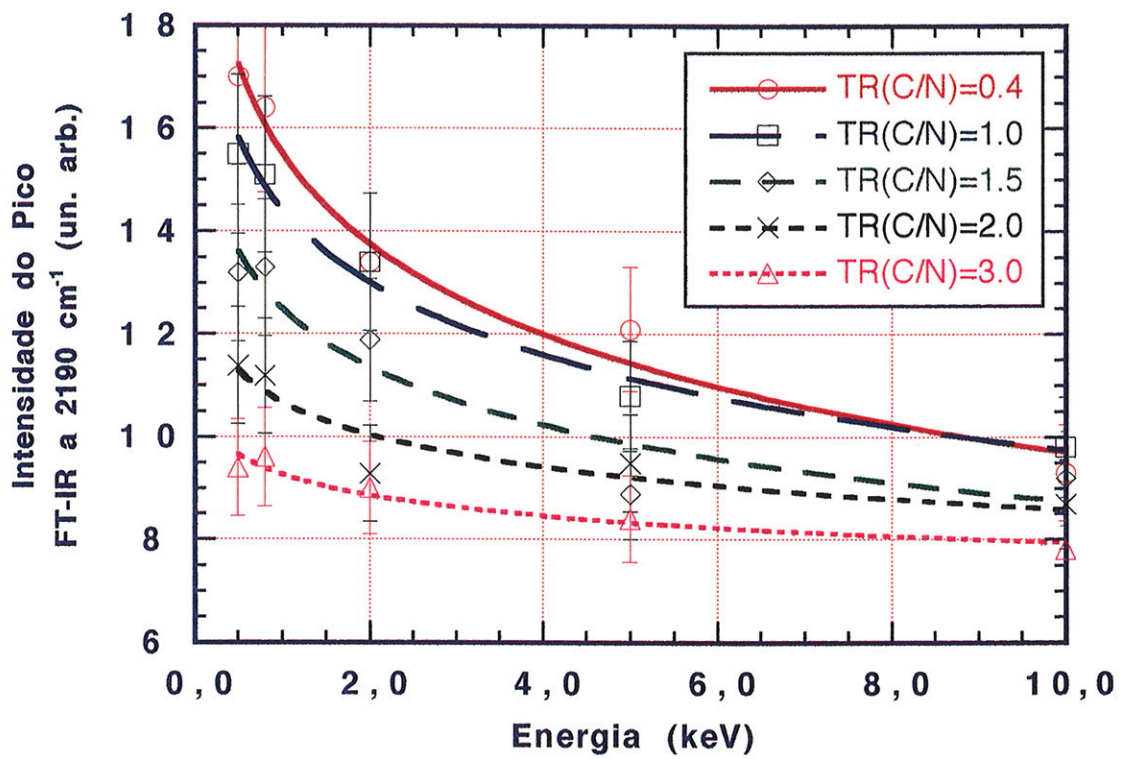


Fig. III.2. Relação entre a intensidade da banda de absorvância a 2190 cm^{-1} no espectro do infravermelho por transformadas de Fourier e a energia dos íons a diferentes $TR(C/N)$.

III.2. Os Estudos de XPS.

Para todas as amostras produzidas foi feita a medida do espectro de XPS. Os resultados destas medidas foram utilizados para observar o estado das ligações existentes nos filmes e, também, para estimar a composição relativa entre os elementos neles presentes. Além da presença de nitrogênio e carbono, observou-se a presença do oxigênio que, provavelmente, se incorporou aos filmes depois que foram retirados da câmara de vácuo e se difundiu para camadas mais profundas. Os estudos do espectro dos filmes de nitreto de carbono foram concentrados nos picos de carbono C-1s^{1/2} e de nitrogênio N-1s^{1/2}.

A Fig. III.3 apresenta o número de fotoelétrons emitidos (em unidade relativa) em função da energia de ligação na região de N-1s^{1/2} para filmes formados a uma energia de 0,5 keV de bombardeamento. As curvas praticamente não se alteram com a variação da energia de bombardeio, motivo pelo qual aquelas referentes a 0,8, 2,0, 5,0 e 10,0 keV não foram incluídas. Os diferentes espectros mostrados na Fig. III.3 se referem a diferentes valores de TR(C/N); observa-se, então, que eles não diferem muito um do outro, isto é, a dependência desse resultado com a TR(C/N) também é pequena. O pico aparece em 398,4 eV, que difere um pouco do pico de energia de ligação do nitrogênio em 399,5 eV, como é conhecido na literatura¹⁰⁴. Este resultado pode indicar que todos os átomos de nitrogênio incorporados à amostra estão ligados aos átomos de carbono.

Por outro lado, o espectro de C-1s^{1/2} sofre grande influência tanto da energia dos íons como da razão de transporte. As figuras III.4.a-e apresentam os espectros XPS para diferentes energias de bombardeio e TR(C/N). O resultado que aparece na Fig. III.4.a refere-se a amostras de filmes finos produzidos com íons de 0,5 keV e TR(C/N) variando de 0,4, 1,0, 1,5, 2,0 a 3,0. Para TR(C/N)=0,4, dois picos proeminentes, um em 286,3 eV e outro em 284,0 eV são observados, mas, à medida que a quantidade de carbono

aumenta, o primeiro pico decresce rapidamente, enquanto que outros picos a energia de ligação mais baixa crescem. Nesta região^{12,104}, o pico de 284,0 eV é atribuído ao grafite, o de 284,5 eV ao carbono-i e o de 285,6 eV ao diamante. Nosso grupo no Japão^{57,59,72}, identificou o pico de 286,3 eV como relacionado à presença de ligações de nitrogênio-carbono e, como demonstraremos a seguir, pode ser atribuído a uma ligação tripla de nitrogênio e carbono.

Na Figura III.4.a, apresenta-se como referência, o espectro obtido de uma amostra de filme fino produzida somente pela evaporação do carbono, sem qualquer bombardeamento iônico, curva tracejada. Nela, observa-se o pico em 285,0 eV, atribuído ao carbono puro e que, frequentemente, é utilizado como referência no sentido de a partir dela determinar a energia de ligação de outras formações¹⁰⁵.

Os espectros XPS das figuras III.5.a-e mostram que, para um dado valor de TR(C/N) o pico principal em 286,3 eV diminui a medida que a energia de íons de nitrogênio aumenta, e que a medida que TR aumenta, os picos na região de 284,0 a 285,0 keV crescem a ponto de para TR=3,0, estes são bem maiores do que o de 286,3 keV. Conforme aumenta a energia dos íons os picos ficam mais largos e baixos, podendo indicar a existência de uma influência na energia de ligação de danos de radiação (Fig. III.6).

Em alguns espectros de C-1s^{1/2}, pode ser observado a presença de picos pequenos a energias ainda mais altas que 286,3 eV. Alguns autores^{65,71,73,82} atribuem estes picos à existência de β -C₃N₄, embora não tenha sido possível comprovar este fato neste trabalho.

A razão de composição (CR(C/N)) dos filmes foi calculada pela relação entre as áreas debaixo dos picos do C-1s^{1/2} e do N-1s^{1/2}, levando em consideração a sensibilidade do detector, profundidade de escape dos fotoelétrons e seção de choque de fotoionização¹⁰⁴. A Figura III.7.a mostra a relação entre a TR(C/N) e a CR(C/N), usadas para a formação dos filmes.

Nela pode-se observar que, para a maioria das amostras, dentro da margem de erros experimentais, os valores de $CR(C/N)$ são praticamente iguais aos valores de $TR(C/N)$. Para amostras produzidas a 5,0 keV, a $CR(C/N)$ foi um pouco menor e muito menor para amostras produzidas a 10,0 keV. Este efeito pode ser atribuído a um *sputtering* preferencial do carbono, causado pelo bombardeamento por feixe de íons de nitrogênio. Para energias mais baixas, este efeito concorre com outros processos como a difusão, causando uma oscilação nos valores de $CR(C/N)$ para valores mais altos que os esperados pela simulação. Devido a estes resultados pode-se considerar a $TR(C/N)$ como um bom indicador da composição dos filmes formados.

Na figura III.7.b apresenta-se a relação entre a $TR(C/N)$ e a $CR(C/N)$, obtida da simulação da formação dos filmes de nitreto de carbono pelo programa T-DYN. A razão $CR(C/N)$ foi calculada para o total de íons e átomos usados na simulação, levando-se em conta as perdas por *sputtering* e retro-espalhamento. Observa-se que para todas as energias utilizadas sempre ocorre o *sputtering* preferencial do carbono, fazendo com que a $CR(C/N)$ seja sempre menor que a $TR(C/N)$ para cada energia. Estes resultados mostram que, no caso de energias menores dos feixes iônicos, além do efeito balístico causado pelo bombardeamento dos íons e simulado pelo T-DYN, outros processos como a difusão contribuem fortemente para a formação dos filmes.

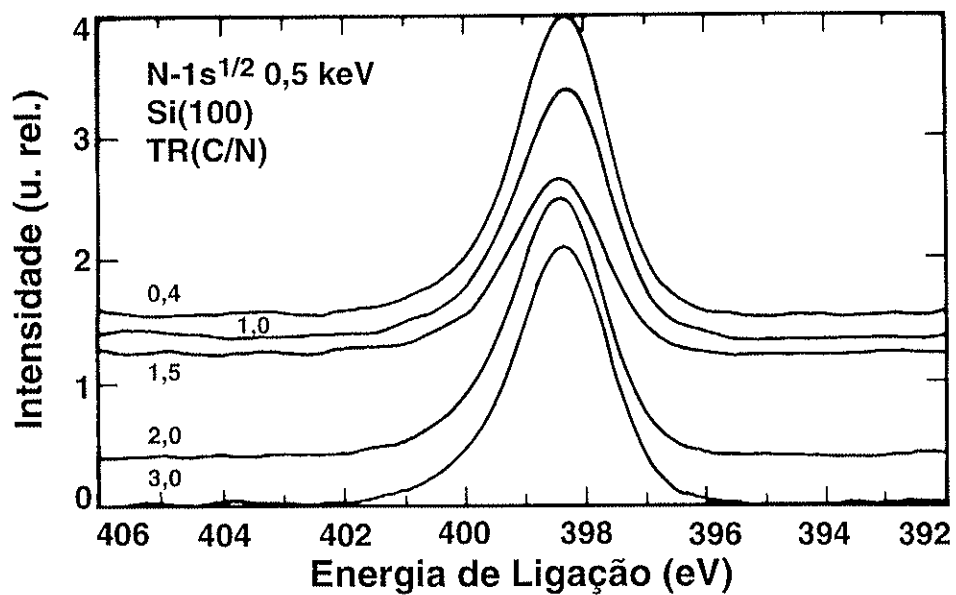


Fig. III.3. Espectro XPS do N-1s^{1/2} para filmes preparados sobre substrato de Si(100) a uma energia de 0,5 keV e TR(C/N) = 0,4, 1,0, 1,5, 2,0 e 3,0.

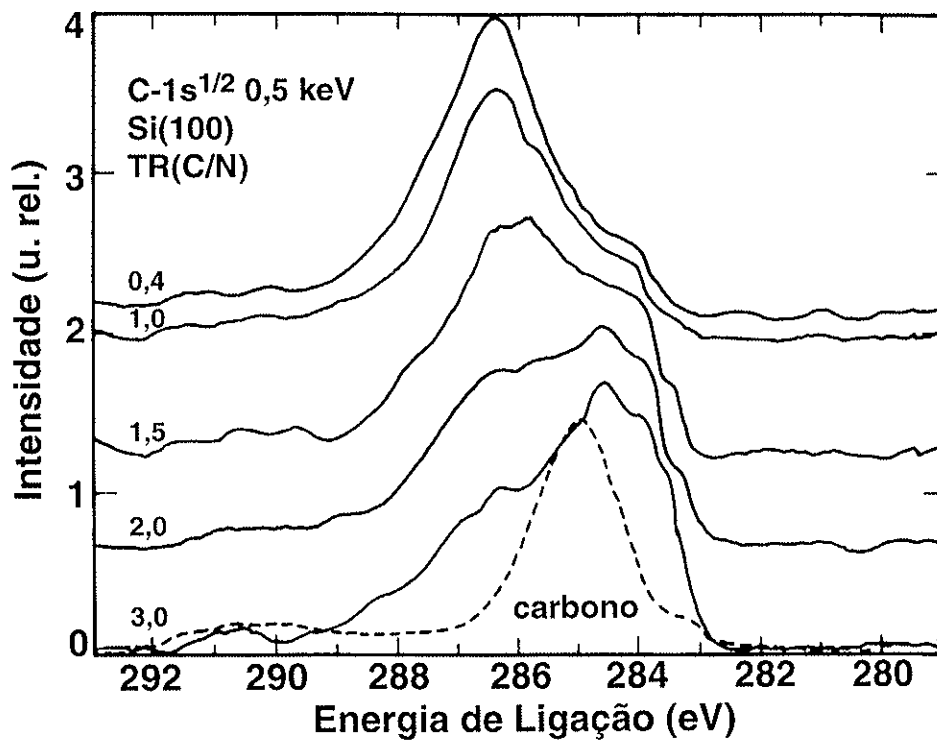


Fig. III.4.a. Espectro XPS do C-1s^{1/2} para filmes preparados sobre substrato de Si(100) a uma energia de 0,5 keV e TR(C/N) = 0,4, 1,0, 1,5, 2,0 e 3,0. A curva tracejada representa o mesmo espectro para uma amostra preparada somente pela evaporação do carbono.

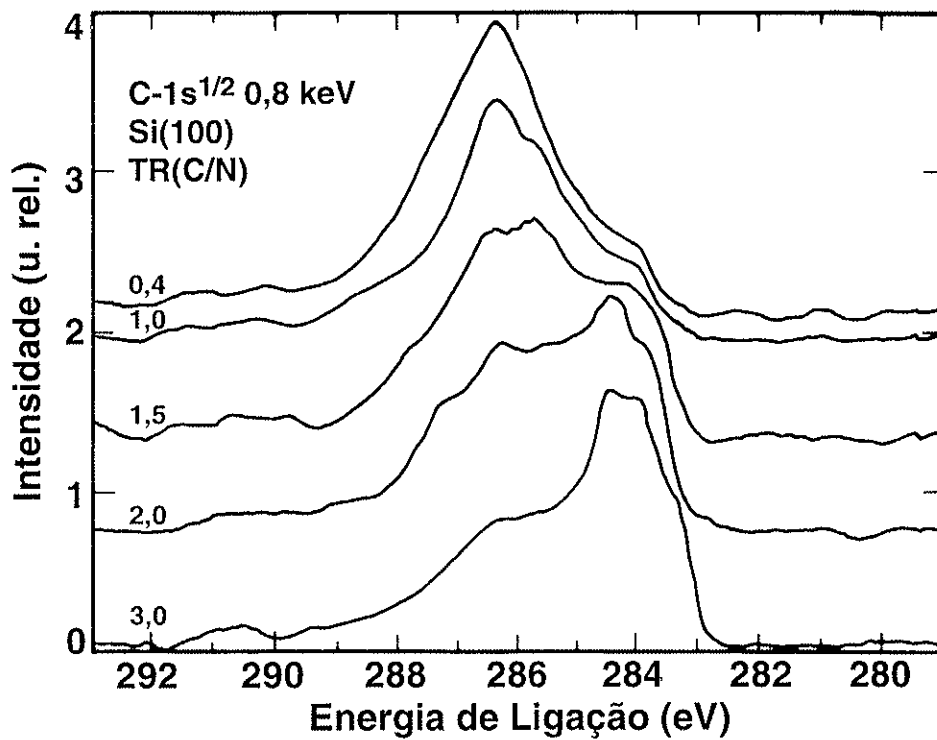


Fig. III.4.b. Espectro XPS do C-1s^{1/2} para filmes preparados sobre substrato de Si(100) a uma energia de 0,8 keV e TR(C/N) = 0,4, 1,0, 1,5, 2,0 e 3,0.

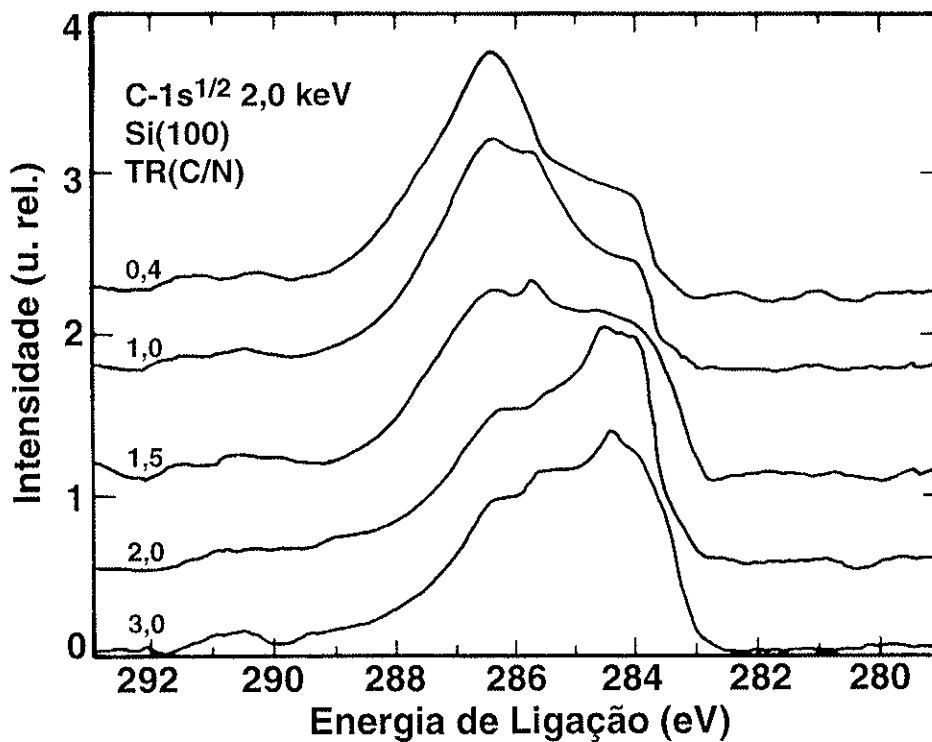


Fig. III.4.c. Espectro XPS do C-1s^{1/2} para filmes preparados sobre substrato de Si(100) a uma energia de 2,0 keV e TR(C/N) = 0,4, 1,0, 1,5, 2,0 e 3,0.

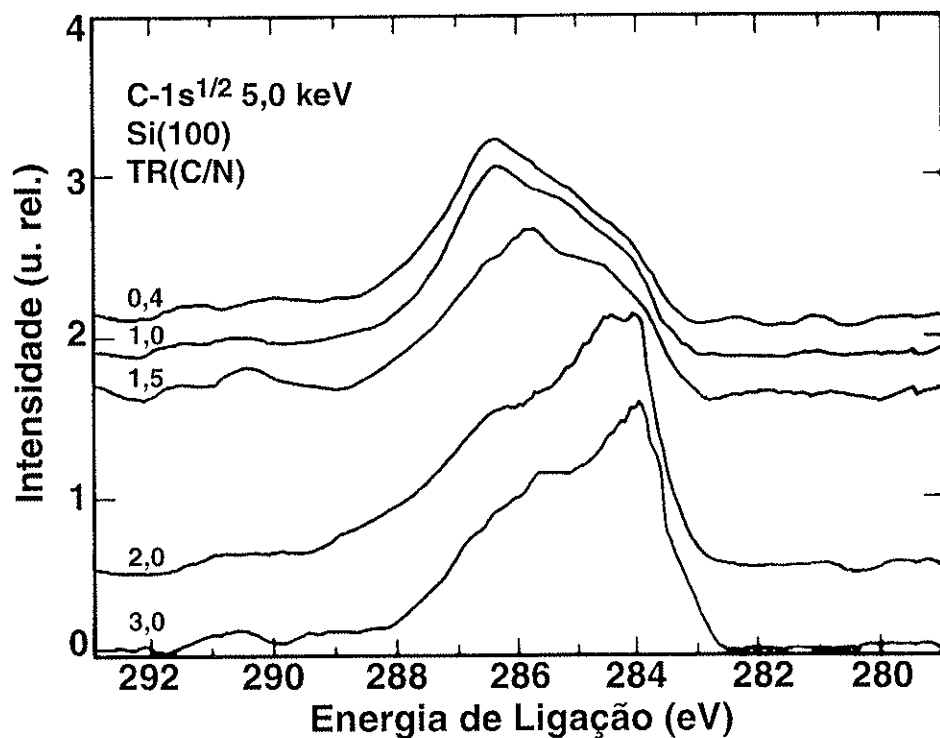


Fig. III.4.d. Espectro XPS do C-1s^{1/2} para filmes preparados sobre substrato de Si(100) a uma energia de 5,0 keV e TR(C/N) = 0,4, 1,0, 1,5, 2,0 e 3,0.

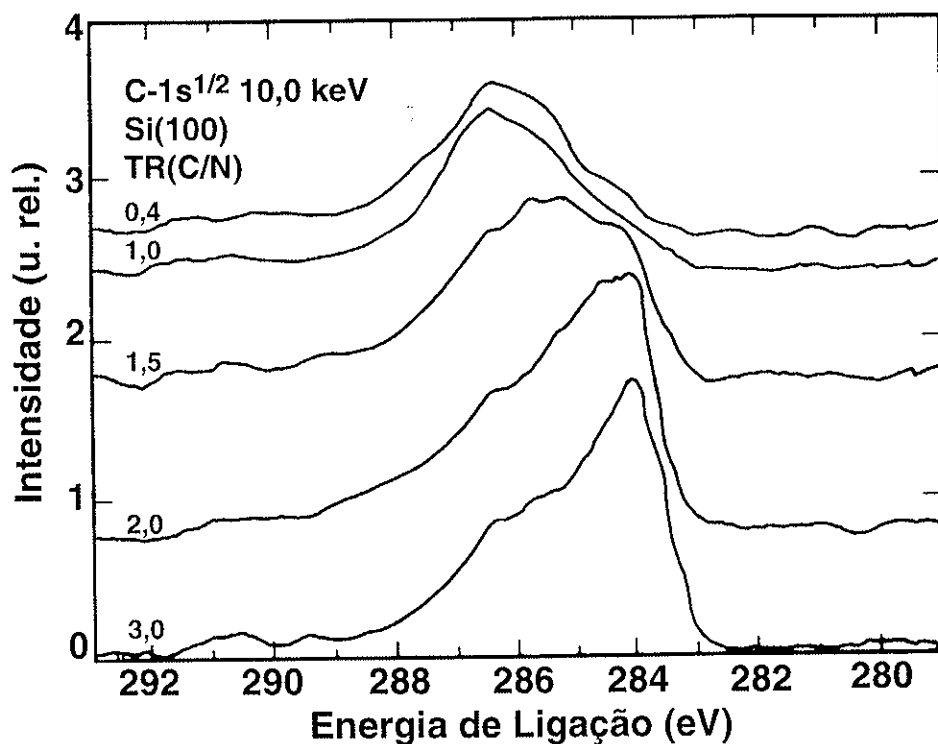


Fig. III.4.e. Espectro XPS do C-1s^{1/2} para filmes preparados sobre substrato de Si(100) a uma energia de 10,0 keV e TR(C/N) = 0,4, 1,0, 1,5, 2,0 e 3,0.

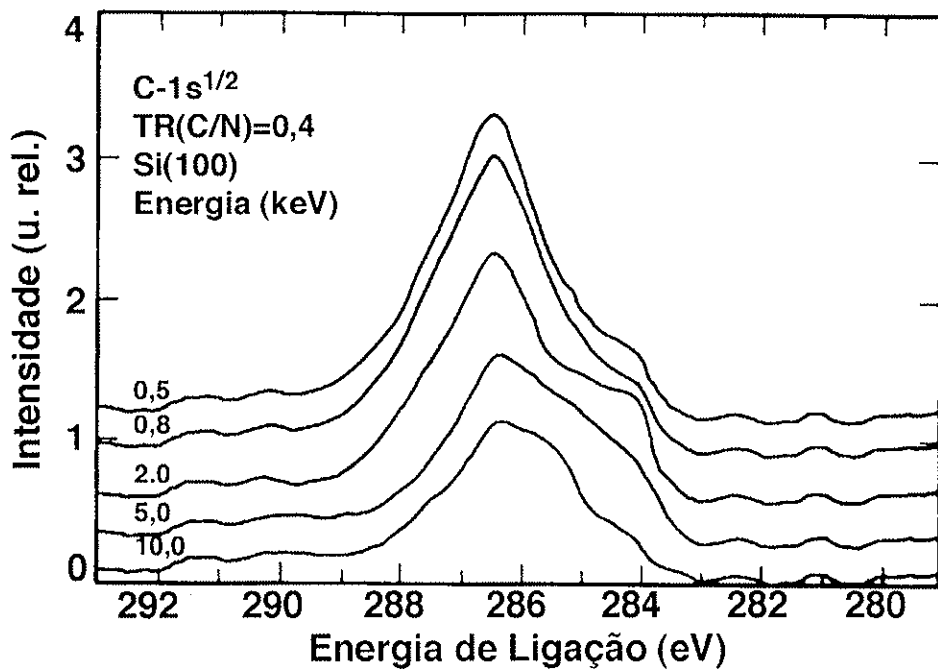


Fig. III.5.a. Espectro XPS do C-1s^{1/2} para filmes preparados sobre substrato de Si(100) a uma TR(C/N)=0,4 e energias de 0,5, 0,8, 2,0, 5,0 e 10,0 keV.

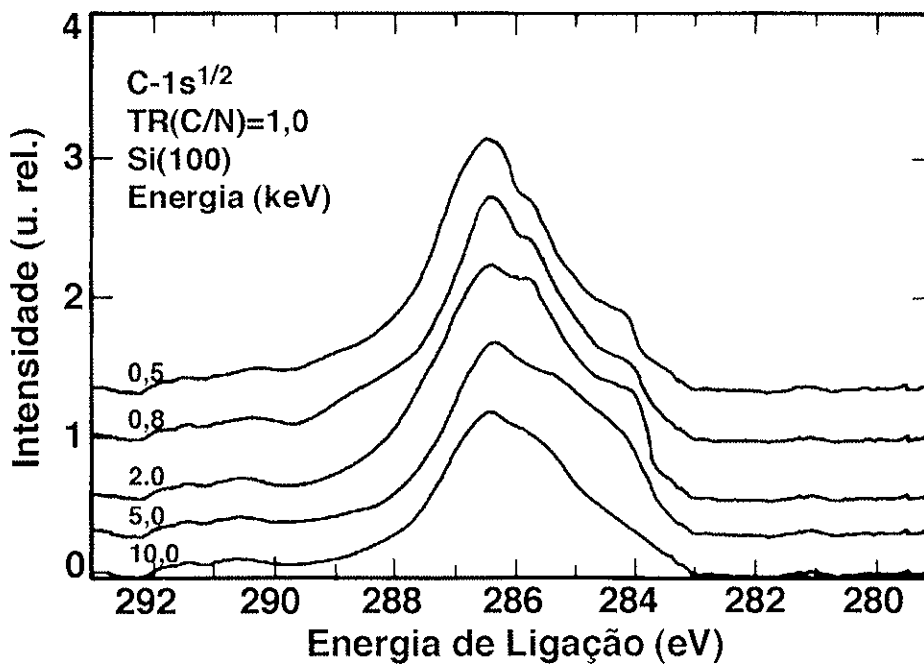


Fig. III.5.b. Espectro XPS do C-1s^{1/2} para filmes preparados sobre substrato de Si(100) a uma TR(C/N)=1,0 e energias de 0,5, 0,8, 2,0, 5,0 e 10,0 keV.

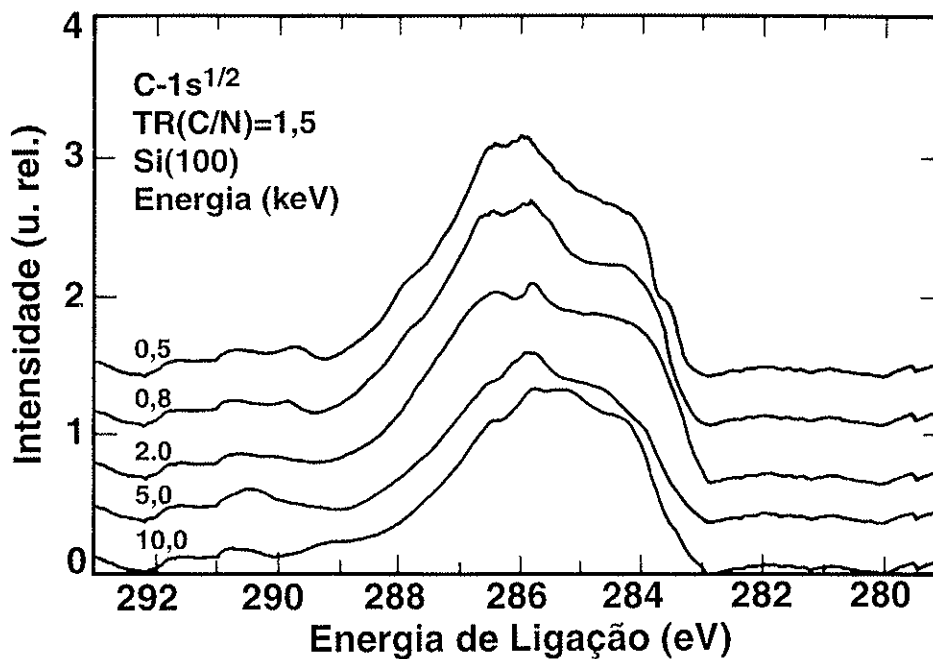


Fig. III.5.c. Espectro XPS do C-1s^{1/2} para filmes preparados sobre substrato de Si(100) a uma TR(C/N)=1,5 e energias de 0,5, 0,8, 2,0, 5,0 e 10,0 keV.

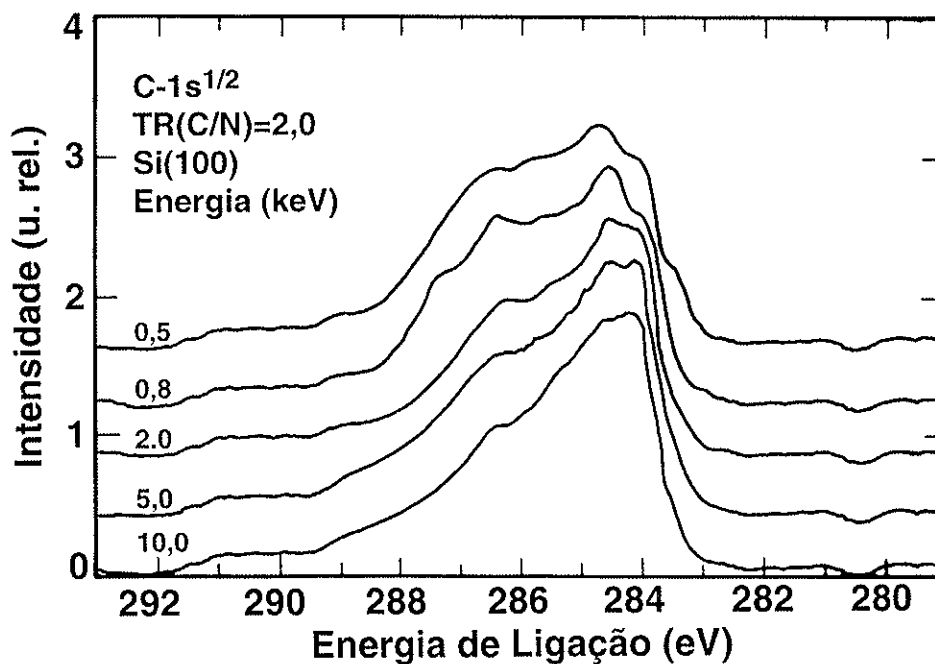


Fig. III.5.d. Espectro XPS do C-1s^{1/2} para filmes preparados sobre substrato de Si(100) a uma TR(C/N)=2,0 e energias de 0,5, 0,8, 2,0, 5,0 e 10,0 keV.

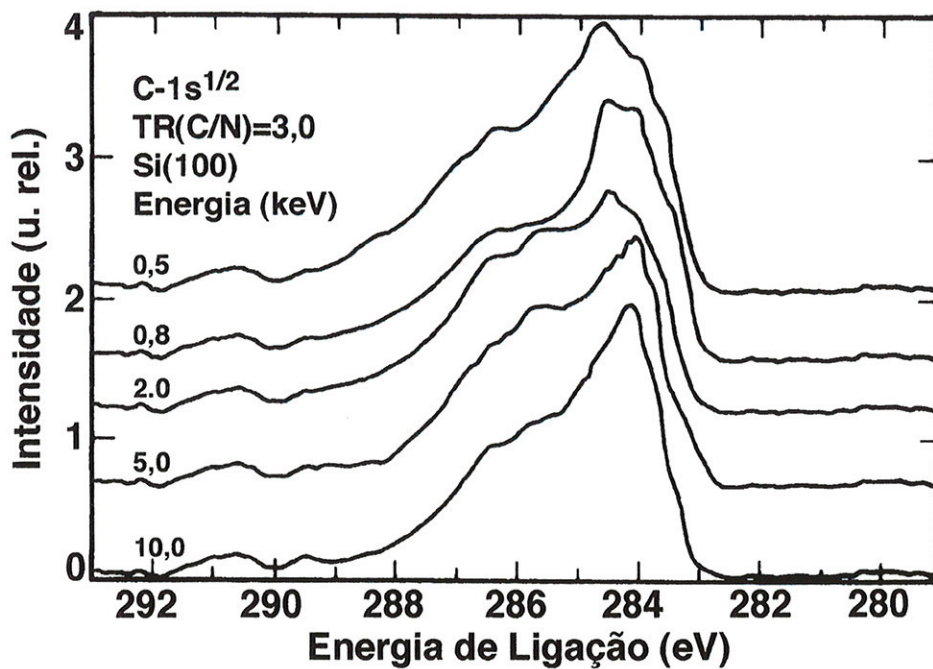


Fig. III.5.e. Espectro XPS do C-1s^{1/2} para filmes preparados sobre substrato de Si(100) a uma TR(C/N)=3,0 e energias de 0,5, 0,8, 2,0, 5,0 e 10,0 keV.

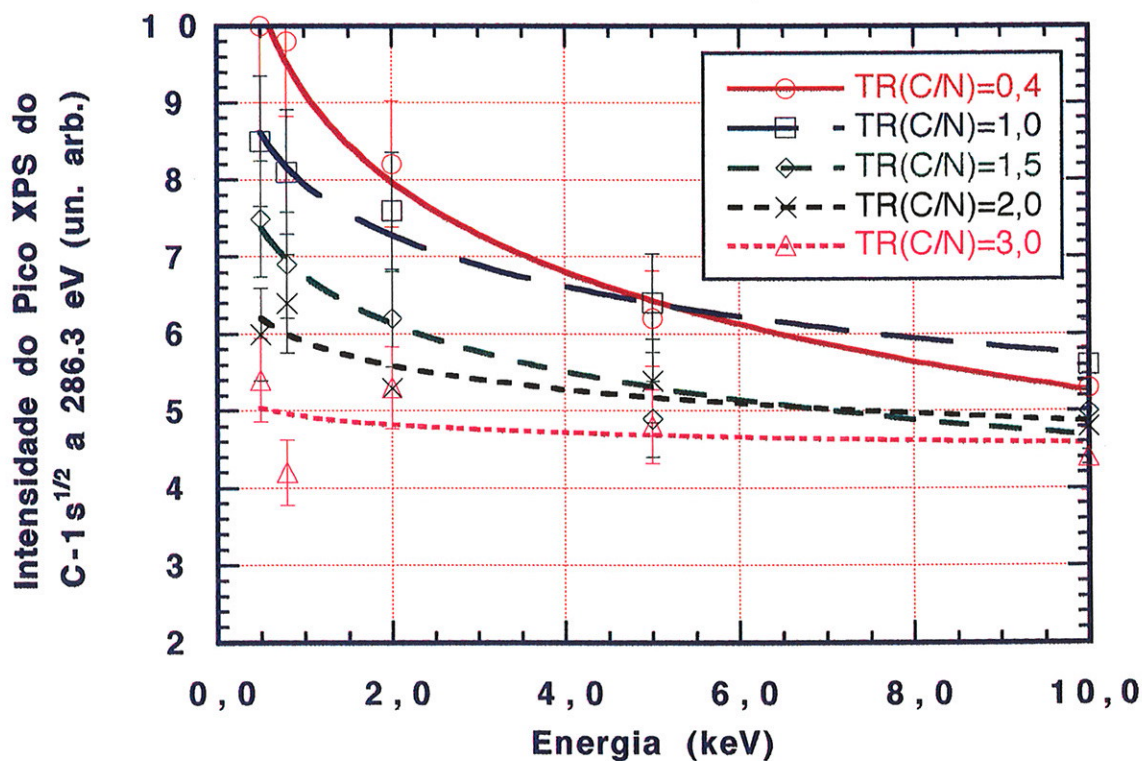


Fig. III.6. Relação entre a intensidade do pico XPS a 286,3 eV e a energia dos íons a diferentes TR(C/N).

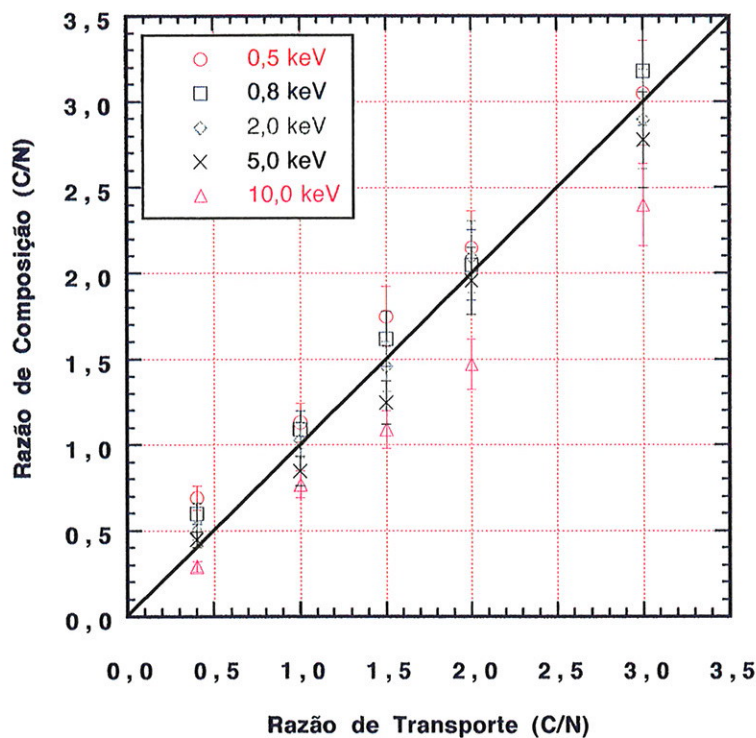


Fig. III.7.a. Relação entre a TR(C/N) e CR(C/N). A razão de composição foi obtida da relação entre as áreas dos picos C-1s^{1/2} e N-1s^{1/2} do espectro de XPS. A linha contínua indica TR(C/N)=CR(C/N).

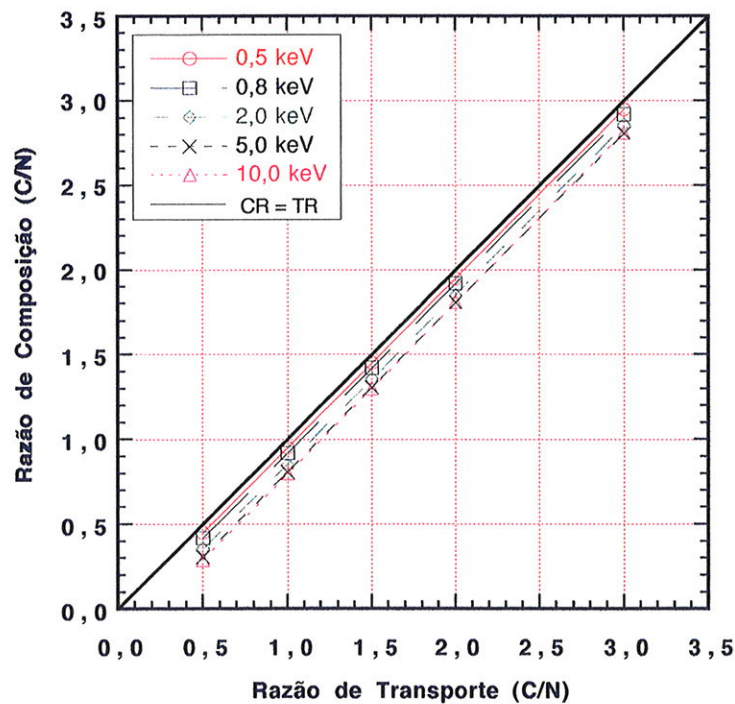


Fig. III.7.b. Relação entre a TR(C/N) e CR(C/N) obtidas por simulação T-DYN. A razão de composição foi calculada pela subtração das perdas de íons e átomos durante o processo de formação da dose total de íons e átomos utilizados para a simulação.

III.3. A difração de Raios X e os resultados de FT-IR e XPS.

Como pode ser observado na Fig. III.8, os resultados dos estudos do espectro de difração de Raios X de Cu-K α , pelo método θ -2 θ , de todos os filmes preparados, apresentaram uma estrutura amorfa ou que contenha pequenos cristalitos menores que 5,0 nm, não detectáveis por XRD. Nesta figura, observa-se a presença de algumas reflexões referentes ao silício, que foi usado como substrato para a preparação dos filmes e outras referentes ao carbono, que aparecem, também, no filme de carbono sem bombardeamento de nitrogênio..

Os resultados de XRD, combinados com os de FT-IR e os espectros de XPS indicam que o material formado é uma combinação de ligações C-N sp^2 e sp^3 , C-C sp^2 e sp^3 , respectivamente de grafite e diamante e com a presença proeminente de estruturas da ligação tripla C \equiv N sp em uma matriz praticamente amorfa.

A concentração de C \equiv N depende fundamentalmente da energia dos íons de nitrogênio e da razão de transporte TR(C/N). A Figura III.9 mostra a relação entre a intensidade do pico XPS do C-1s $^{1/2}$ a 286,3 eV e o pico de FT-IR a 2190 cm^{-1} que indica a presença da ligação tripla C \equiv N. Esta figura mostra que o pico XPS a 286,3 eV no espectro de C-1s $^{1/2}$ e a intensidade do pico de 2190 cm^{-1} no espectro de FT-IR têm uma relação próxima da linear. Esta relação confirma que este pico XPS também está relacionado à ligação C \equiv N e que, sem dúvida, formou-se um material com a presença de nitreto de carbono.

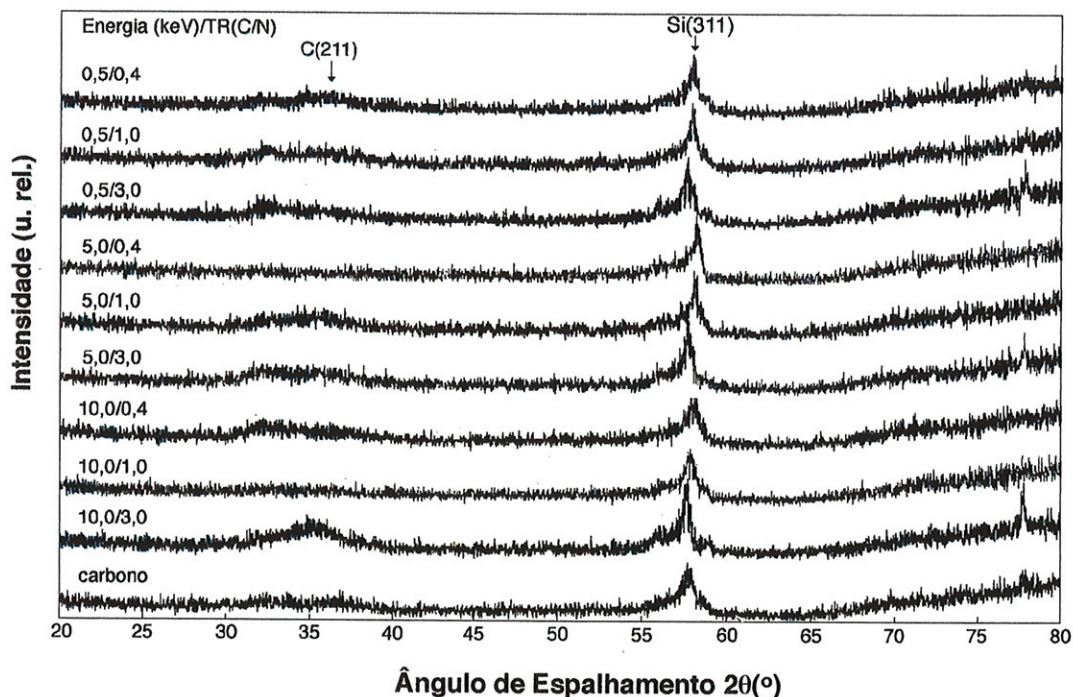


Fig. III.8. Resultado da difração de Raios X para várias amostras preparadas em diferentes energias e TR(C/N).

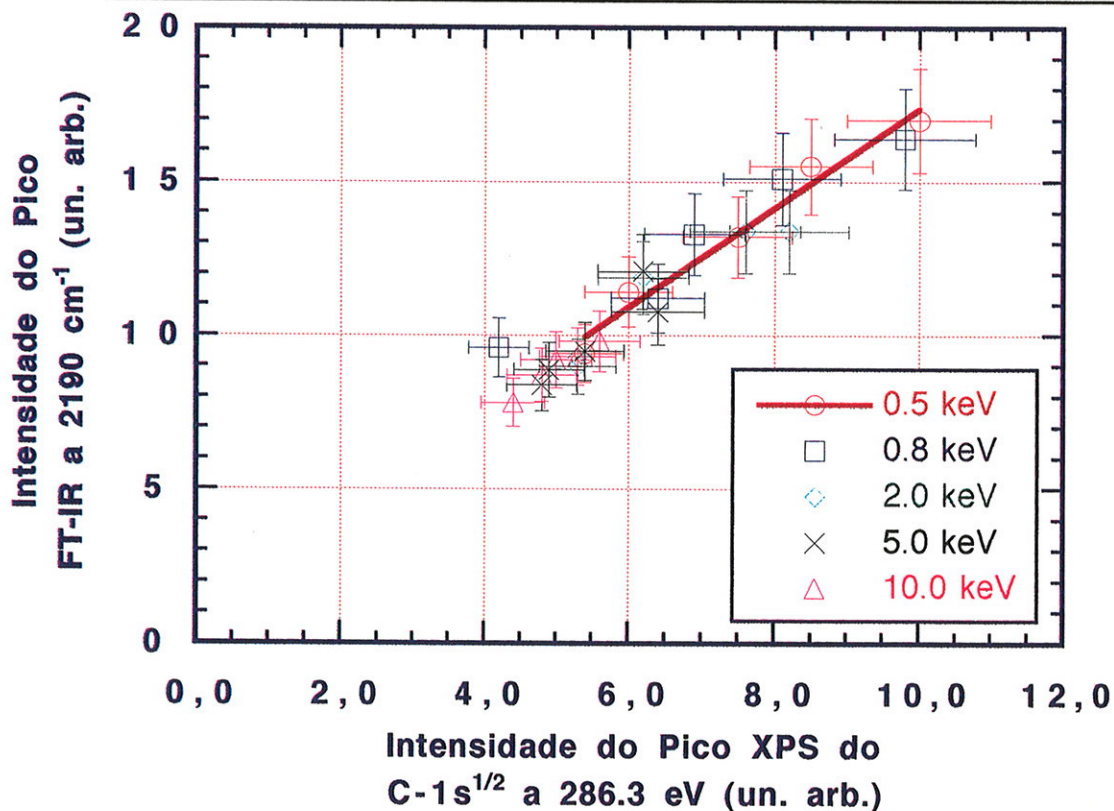


Fig. III.9. Relação entre a intensidade do pico XPS dos elétrons C-1s^{1/2} a 286,3 eV e a intensidade da banda de absorvância FT-IR a 2190 cm⁻¹.

III.4. A Dureza dos Filmes.

A micro-dureza Knoop dos filmes finos é obtida pela divisão da carga aplicada em kilograma-força pela área projetada do penetrador de diamante em milímetros quadrados, computados da medida da diagonal longa do penetrador. Apesar da dureza Knoop ser indicada como um número adimensional [normas: NBR 6672-81 e ASTM E-384-89], denominado número de dureza Knoop HK, na realidade ele representa kgf/mm^2 , que deve ser atualizado para N/mm^2 e expresso em GPa para enquadramento no sistema internacional de unidades.

A dureza dos filmes produzidos depende, essencialmente, da energia dos íons e da presença de nitrogênio nas amostras. As Figuras III.10.a e III.10.b mostram, respectivamente, a relação entre a dureza Knoop e a razão de composição CR(C/N) para filmes formados sobre substratos de carbeto de tungstênio e de silício. A Figura III.11 mostra a relação entre a dureza Knoop e a energia dos íons.

Os filmes, caracterizados por uma alta incorporação de nitrogênio ($\text{CR(C/N)} < 1$) e formados a energias de 0,5 e 0,8 keV, apresentaram valores mais altos de dureza, de até 63 GPa. À medida que os filmes se tornam ricos em carbono, sua dureza tende àquela do próprio substrato.

Os resultados de dureza obtidos nestas medidas indicam que pelo método IVD de formação de nitreto de carbono, produziu-se amostras com dureza nunca antes conseguida por qualquer outro método para materiais diferentes do diamante. Nossos colaboradores em Osaka e Kyoto conseguiram produzir^{11,13,15,18} filmes finos de nitreto de boro cúbico com dureza próxima de 50 GPa. Trabalhos recentes¹⁰⁶ relatam a formação de filmes finos de super-redes TiN/NbN e TiN/VN, que apresentam dureza de até 55 GPa. Vários outros autores^{38,46,101} conseguiram produzir filmes de nitreto de carbono hidrogenados por CVD ou por *rf sputtering*, mas apesar de

apresentarem ligações C-N em suas amostras, a dureza encontrada foi menor do que as aqui relatadas. Provavelmente, estes resultados estão relacionados à alta incorporação de hidrogênio em suas amostras. Apresenta-se na tabela III.1 (baseada na tabela publicada por Bradley¹⁰⁷ em *New Scientist*), um quadro geral da dureza de vários materiais já produzidos e a indicação do desafio colocado para o até agora hipotético β -C₃N₄, de ser mais duro que o diamante.

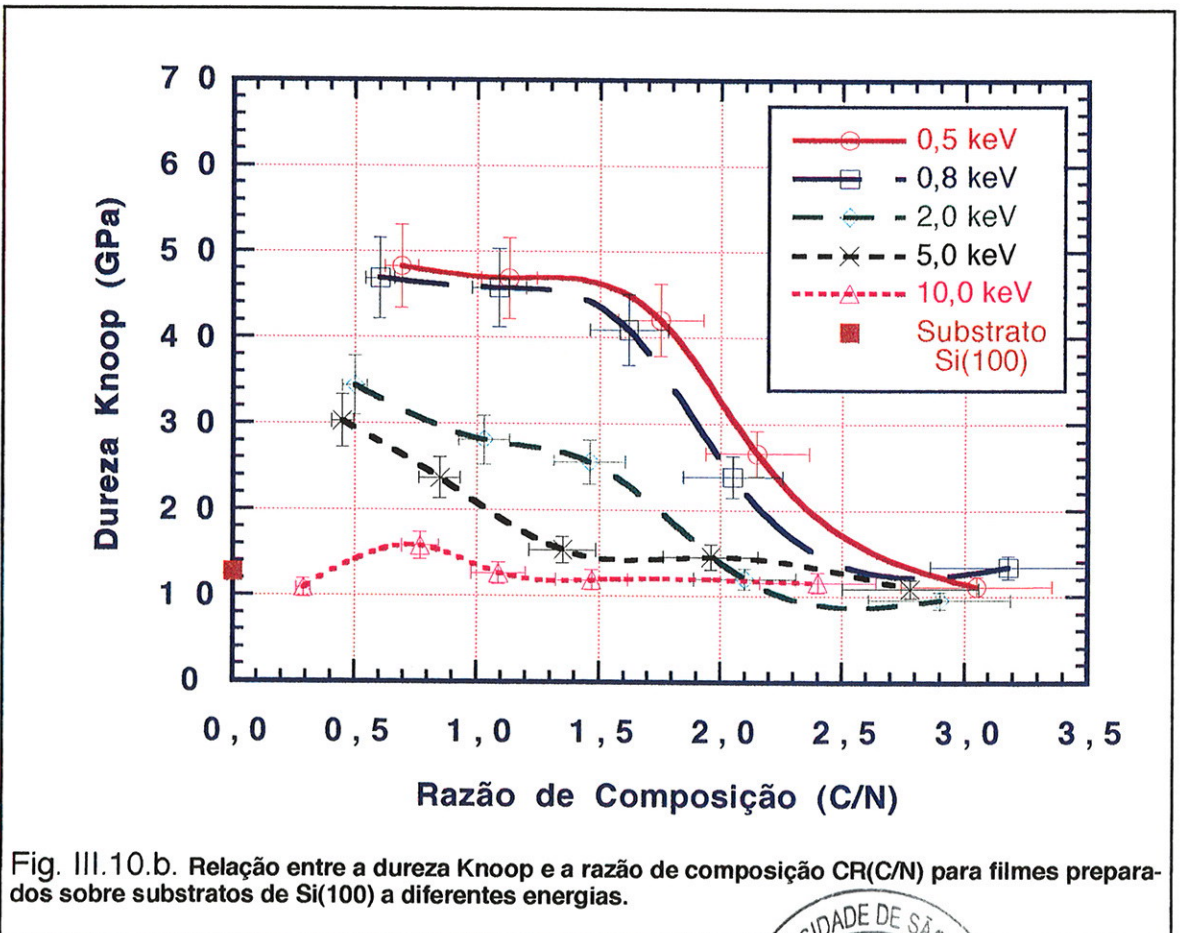
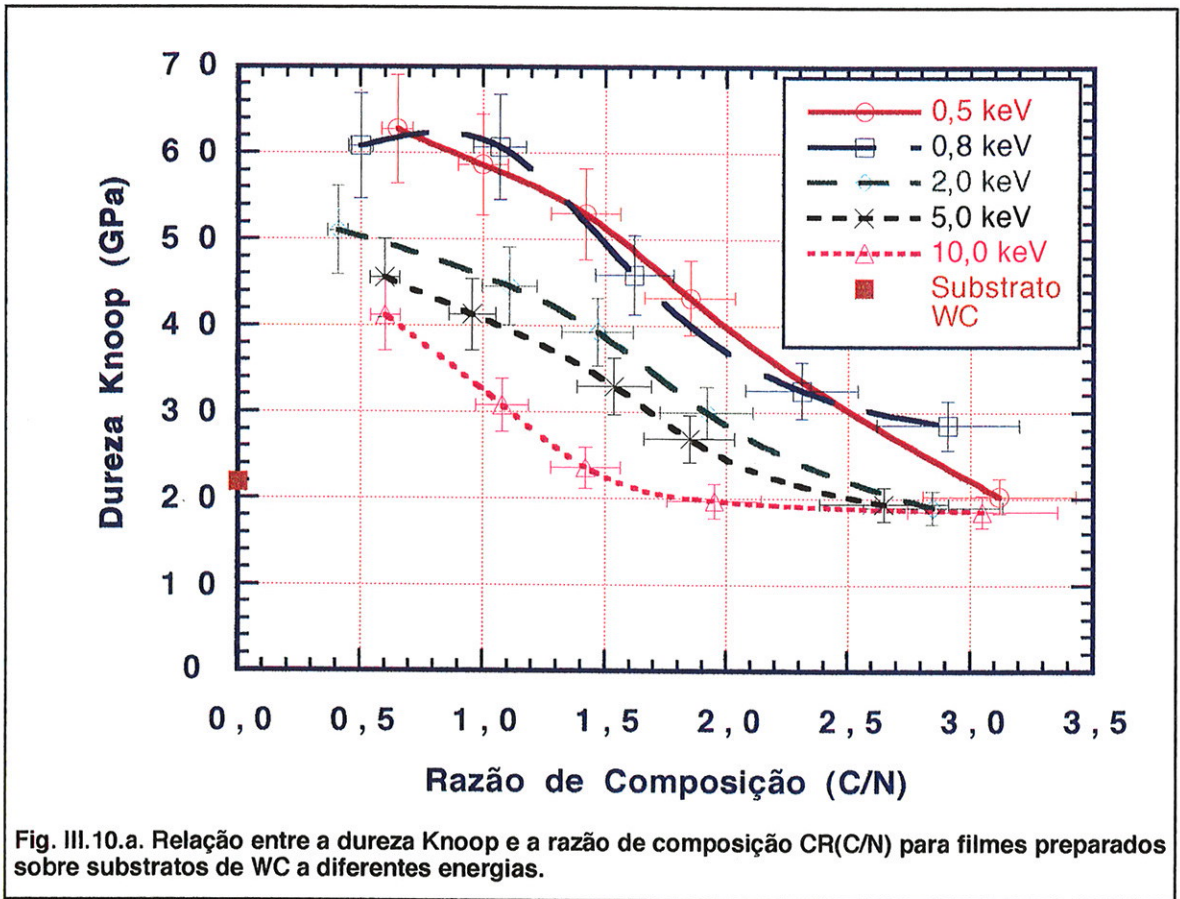
Para melhor visualizar os efeitos da energia e da razão de transporte na dureza dos filmes, apresenta-se na figura III.12, a relação entre a energia, a TR(C/N) e a dureza, na qual se observa, claramente, que em energias e TR(C/N) baixas produziu-se amostras mais duras, e que para energias mais altas e TR(C/N) maior (rica em carbono), às vezes nem se alcança a dureza do substrato. Pode-se observar pelos pontos experimentais desta figura e da Fig. III.11 que, mesmo produzindo amostras em energias abaixo de 0,5 keV, dificilmente conseguir-se-ia melhor qualidade nos filmes pois, aparentemente, a dureza tende para uma saturação nesta região. Para se conseguir cristalização ou maior incorporação de nitrogênio será necessário o uso combinado deste sistema com outros processos físicos.

As medidas de dureza dos filmes, produzidos sobre substratos de silício (Fig. III.10.b), apresentaram resultados similares aos resultados obtidos sobre substratos de carbeto de tungstênio, porém com durezas bem menores. A dureza máxima encontrada, para amostras produzidas em baixas energias e alta incorporação de nitrogênio, sobre um substrato de silício, foi de 47 GPa. Este valor é aproximadamente 3,7 vezes maior do que a dureza do substrato de silício; no caso do carbeto de tungstênio, a dureza foi até três vezes maior que a do substrato. É bem conhecido o fato de que a dureza de filmes finos depende do material do substrato e da espessura do filme¹⁰⁸. Se forem preparados filmes mais grossos e usados substratos mais duros, como o de

carbeto de tungstênio, podem-se obter filmes um pouco mais duros. Nos presentes experimentos, conseguiu-se obter uma dureza máxima de aproximadamente quatro vezes a do substrato.

O objetivo, de realizar estudos simultâneos de dureza de amostras produzidas sobre WC e Si(100), foi para distinguir e confirmar que as medidas realizadas eram, realmente, da dureza dos filmes. Um material elástico apresentaria a mesma dureza, independente do substrato, como no caso extremo da borracha, que sempre recupera o volume aberto pelo penetrador em sua superfície fazendo com que a medida indique uma dureza extremamente alta.

Os resultados das medidas de dureza estão diretamente relacionados aos de XPS e FT-IR. A Figura III.13 mostra a relação entre a dureza Knoop e as intensidades do pico a 2190 cm^{-1} do espectro de FT-IR. A dureza e a intensidade deste pico apresentaram uma relação praticamente linear para dureza maior que 30 GPa. Essa linearidade não se mantém na região de dureza menor que 30 GPa. Como foi dito anteriormente, a largura desse pico nesta região torna-se maior. Se fosse considerada a área do pico ao invés da intensidade, essa linearidade poderia ser mantida. Para qualquer das TR(C/N) estudadas, observou-se que a presença da ligação tripla $\text{C}\equiv\text{N}$ está relacionada com um aumento substancial na dureza das amostras. Este resultado pode significar que estas ligações sejam responsáveis pela dureza dos filmes de nitreto de carbono ou indicar a presença simultânea de outras ligações C-N que causam o incremento da dureza.



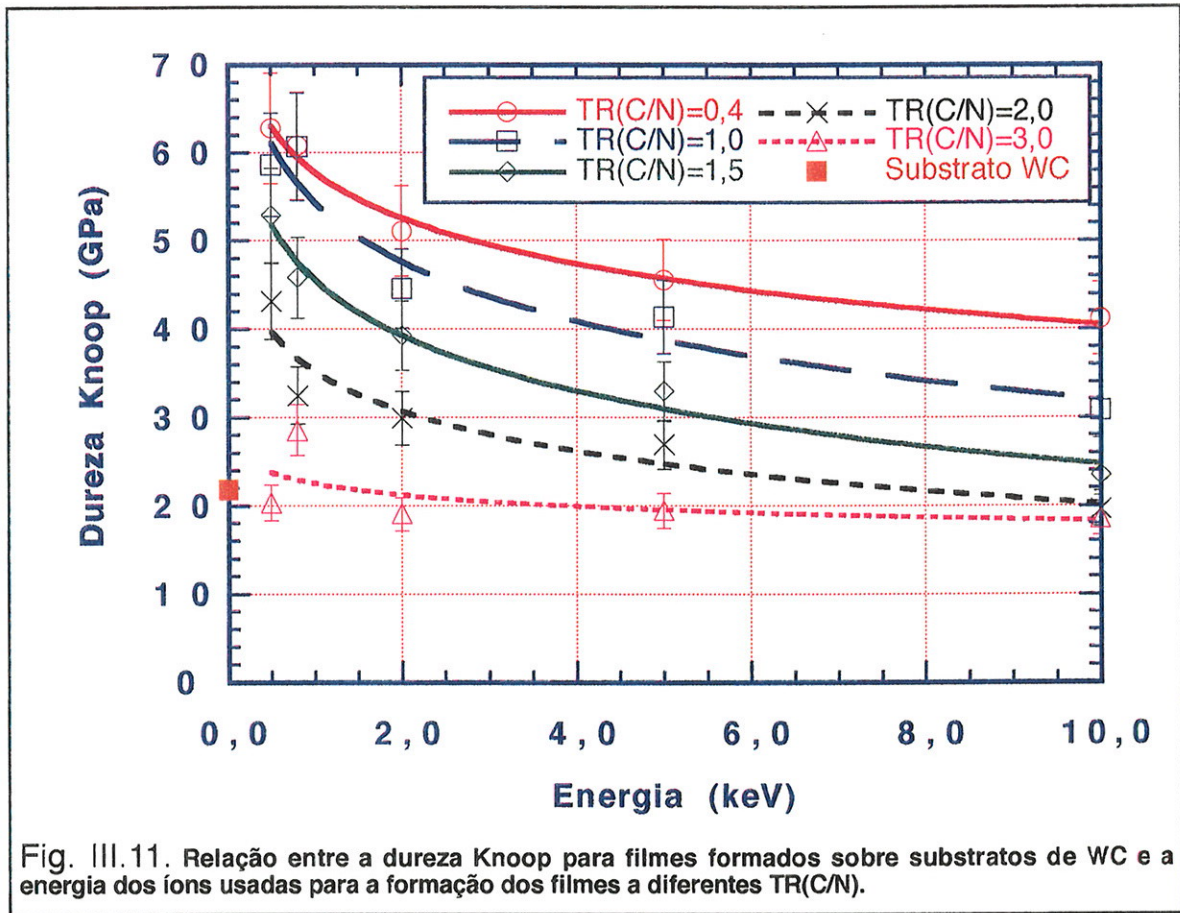


Fig. III.11. Relação entre a dureza Knoop para filmes formados sobre substratos de WC e a energia dos íons usadas para a formação dos filmes a diferentes TR(C/N).

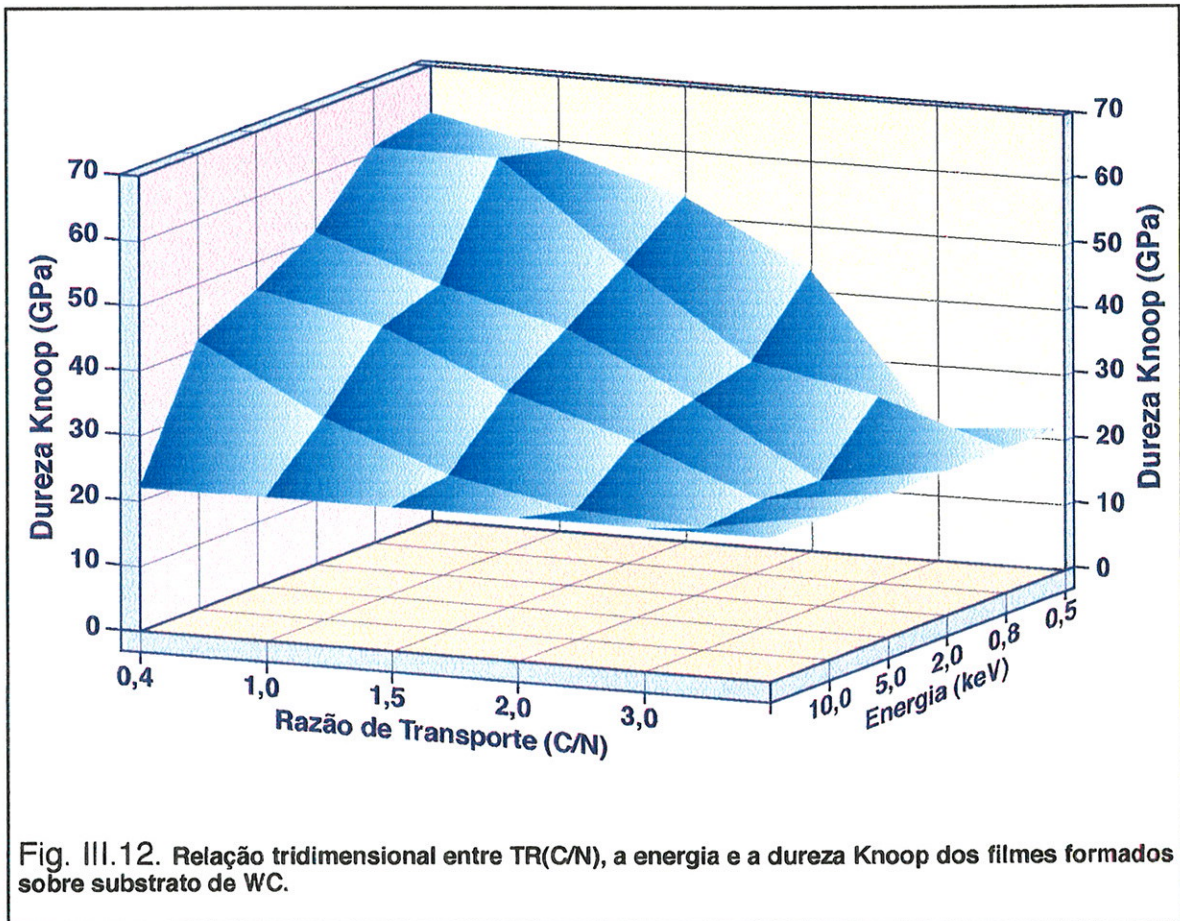


Fig. III.12. Relação tridimensional entre TR(C/N), a energia e a dureza Knoop dos filmes formados sobre substrato de WC.

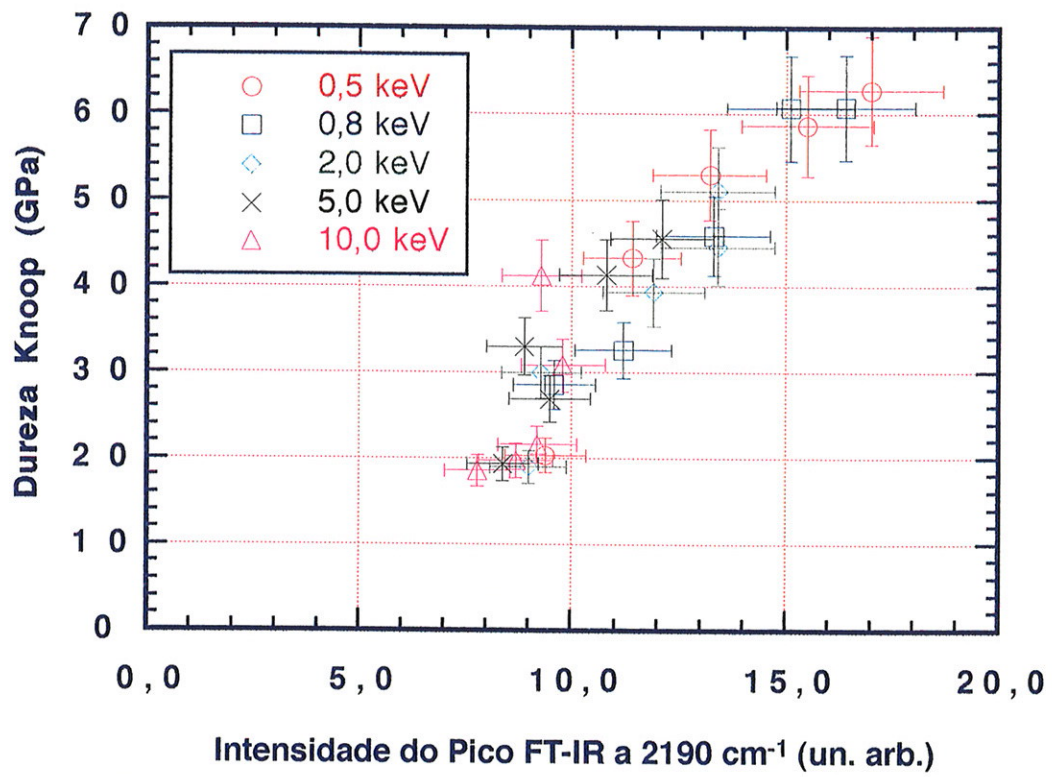


Fig. III.13. Relação entre a dureza Knoop para filmes formados sobre substratos de WC e a intensidade do pico FT-IR a 2190 cm⁻¹.

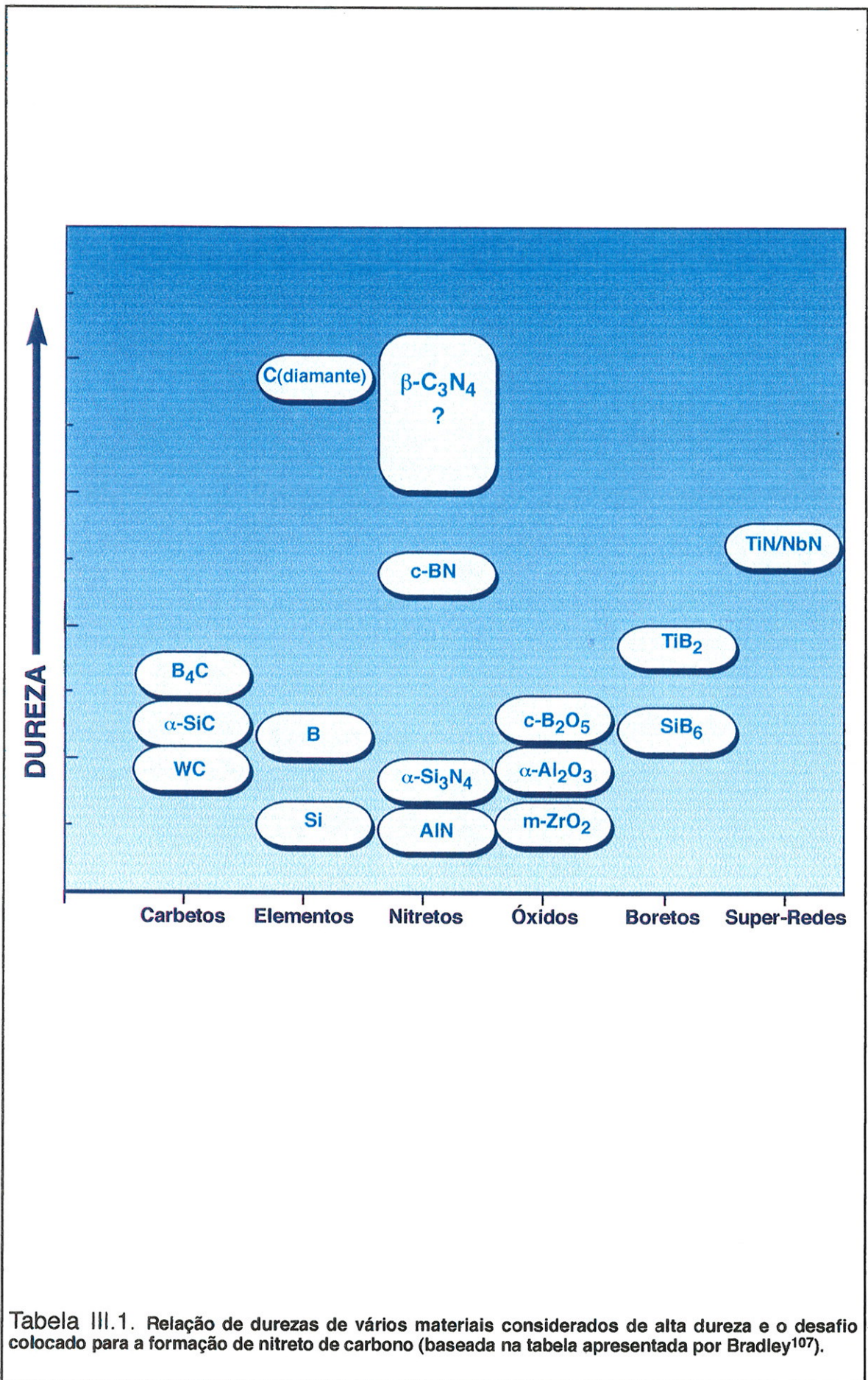


Tabela III.1. Relação de durezas de vários materiais considerados de alta dureza e o desafio colocado para a formação de nitreto de carbono (baseada na tabela apresentada por Bradley¹⁰⁷).

III.5. O *Band gap* Ótico.

Para os filmes finos utilizados nos estudos de dureza, foram também realizados os estudos das propriedades óticas. Estas propriedades foram analisadas usando-se espectrofotometria UV-VIS, por transmissão e absorção, para amostras preparadas sobre substratos de sílica fundida.

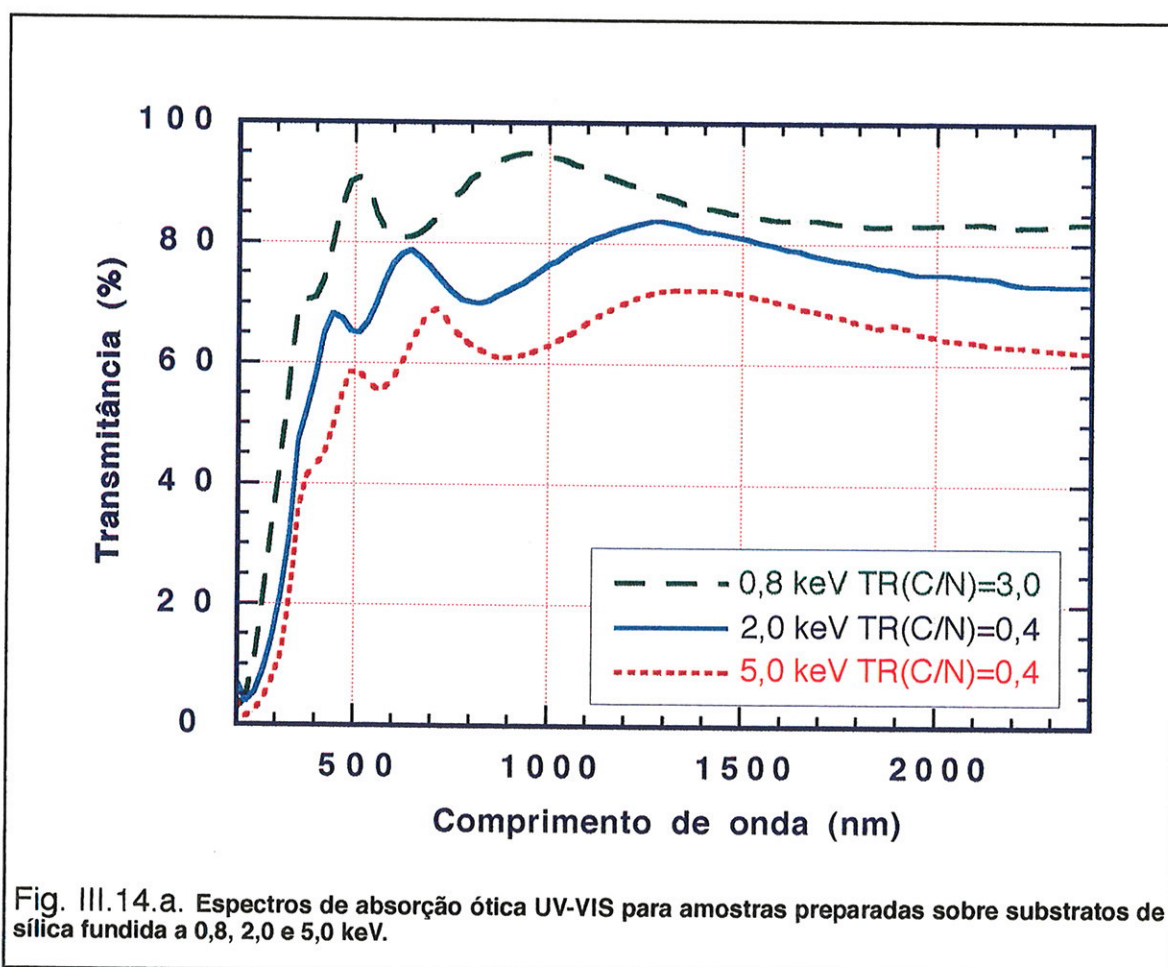
A Figura III.14.a mostra os espectros de transmissão ótica para amostras produzidas a 0,8 keV e $TR(C/N)=3,0$ e a 2,0 e 5,0 keV e $TR(C/N)=0,4$. A Figura III.14.b mostra os espectros para amostras produzidas a 2,0 keV e $TR(C/N)=0,4, 1,5$ e 2,0. Observa-se que na região do UV, os espectros deslocam-se para posições mais altas com o aumento da energia dos íons e, nas regiões do visível e infravermelho próximo, aparecem bandas que apresentam uma forte dependência em relação a $TR(C/N)$.

O *band gap* ótico foi obtido dos espectros de absorção ótica, usando-se a fórmula de Tauc¹⁰⁹ como descrito por Pankove¹¹⁰ para estes cálculos. A Figura III.15 mostra que o *band gap* ótico cresce enquanto a razão de composição $CR(C/N)$ decresce, exceto o caso da energia dos íons de 10,0 keV, enquanto a Figura III.16 mostra que ele decresce quando a energia dos íons é aumentada. Amostras com maior incorporação de nitrogênio preparadas a 0,5 e 0,8 keV alcançaram um *band gap* entre 2,5 e 2,7 eV.

Os resultados aqui obtidos contrastam com os de Han³⁸, pois segundo este autor o *band gap* deveria diminuir com o aumento na incorporação de nitrogênio, com um valor máximo de 2,5 eV. Este comportamento obtido por Han³⁸, diferente do deste trabalho, provavelmente, acontece devido a características físicas diferentes das amostras estudadas: as dele foram produzidas pelo método plasma-CVD, incorporando hidrogênio, e as do presente trabalho, pelo método IVD, praticamente sem incorporação de hidrogênio. Os filmes formados por plasma-CVD, usualmente, incorporam alta concentração de hidrogênio durante seu processo de formação enquanto que nos filmes produzidos pelo presente método isso, praticamente, não ocorre. O *band gap*

ótico, assim como a dureza, sofreu um aumento quase linear com o aumento na intensidade do pico a 2190 cm^{-1} da ligação tripla $\text{C}\equiv\text{N}$ do espectro de FT-IR, conforme é mostrado na Figura III.17.

Liu e Cohen³⁷, através de cálculos por um formalismo de densidade local (LDA), indicaram que o *band gap* ótico de $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ seria da ordem de 3,2 eV. Mais recentemente, Corkill e Cohen⁵⁸ consideraram que os cálculos por LDA estariam subestimados e que através de cálculos usando formalismos mais precisos o valor do *band gap* calculado poderia chegar a 6,4 eV. Podemos considerar que os resultados aqui apresentados são promissores, uma vez que pelas nossas análises, o principal componente dos filmes de nitreto de carbono, aqui apresentados, ainda é a ligação tripla $\text{C}\equiv\text{N}$ e já obteve-se o valor de até 2,7 eV.



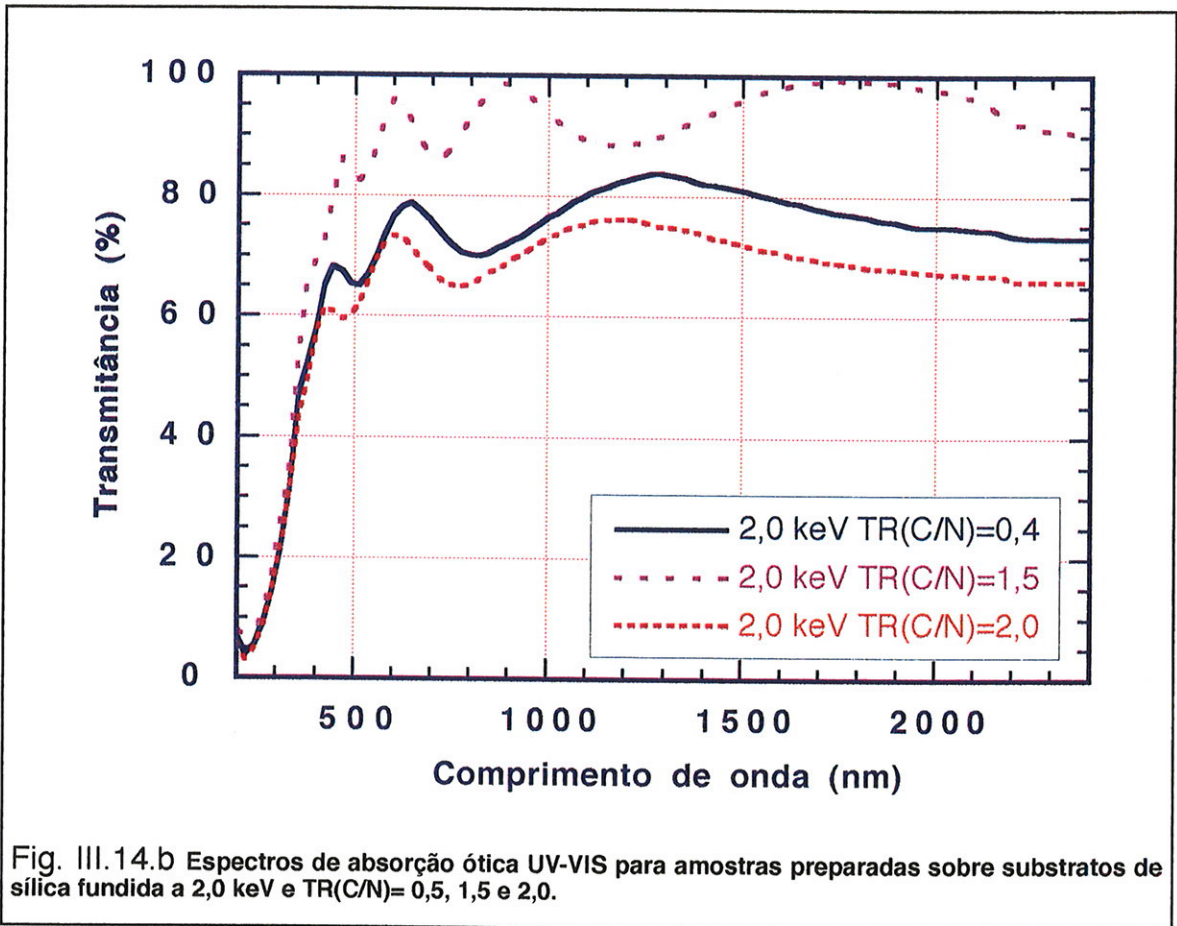


Fig. III.14.b Espectros de absorção ótica UV-VIS para amostras preparadas sobre substratos de sílica fundida a 2,0 keV e TR(C/N)= 0,5, 1,5 e 2,0.

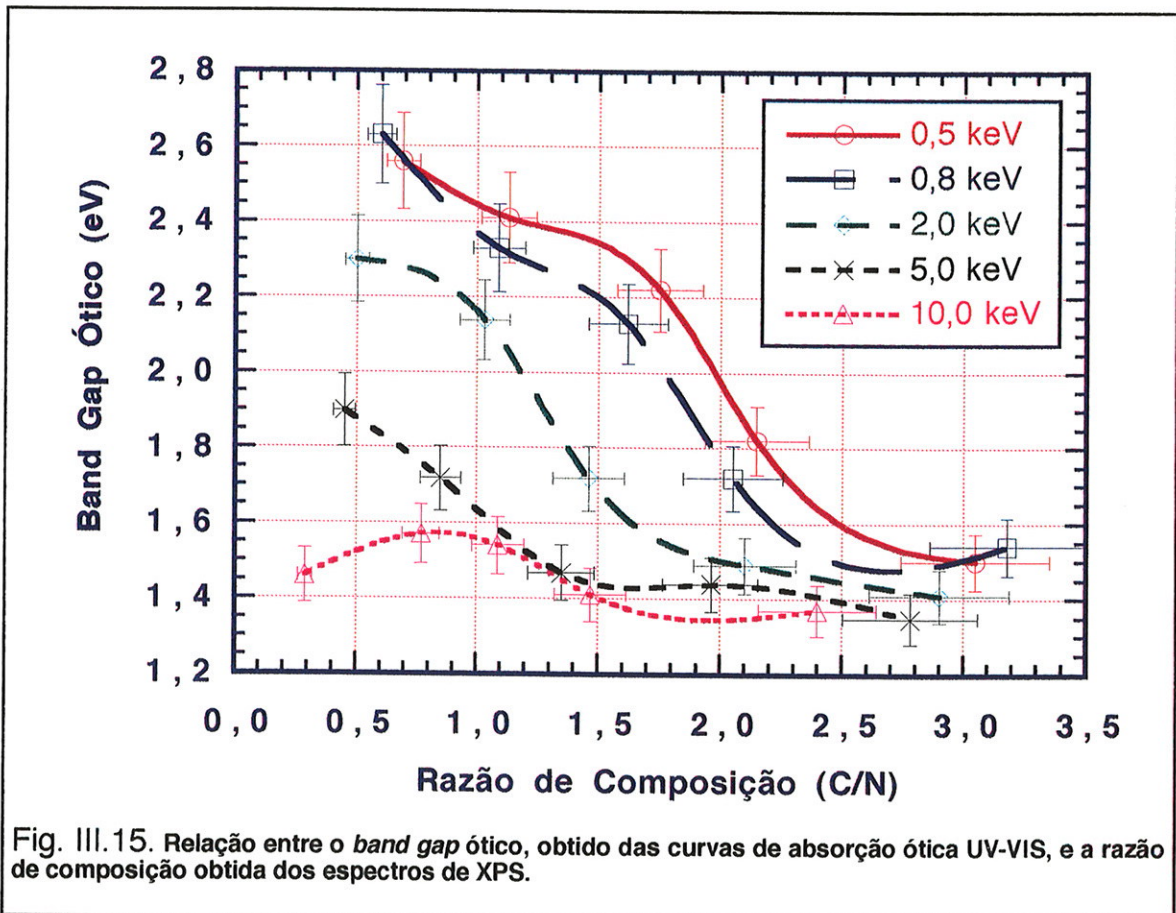
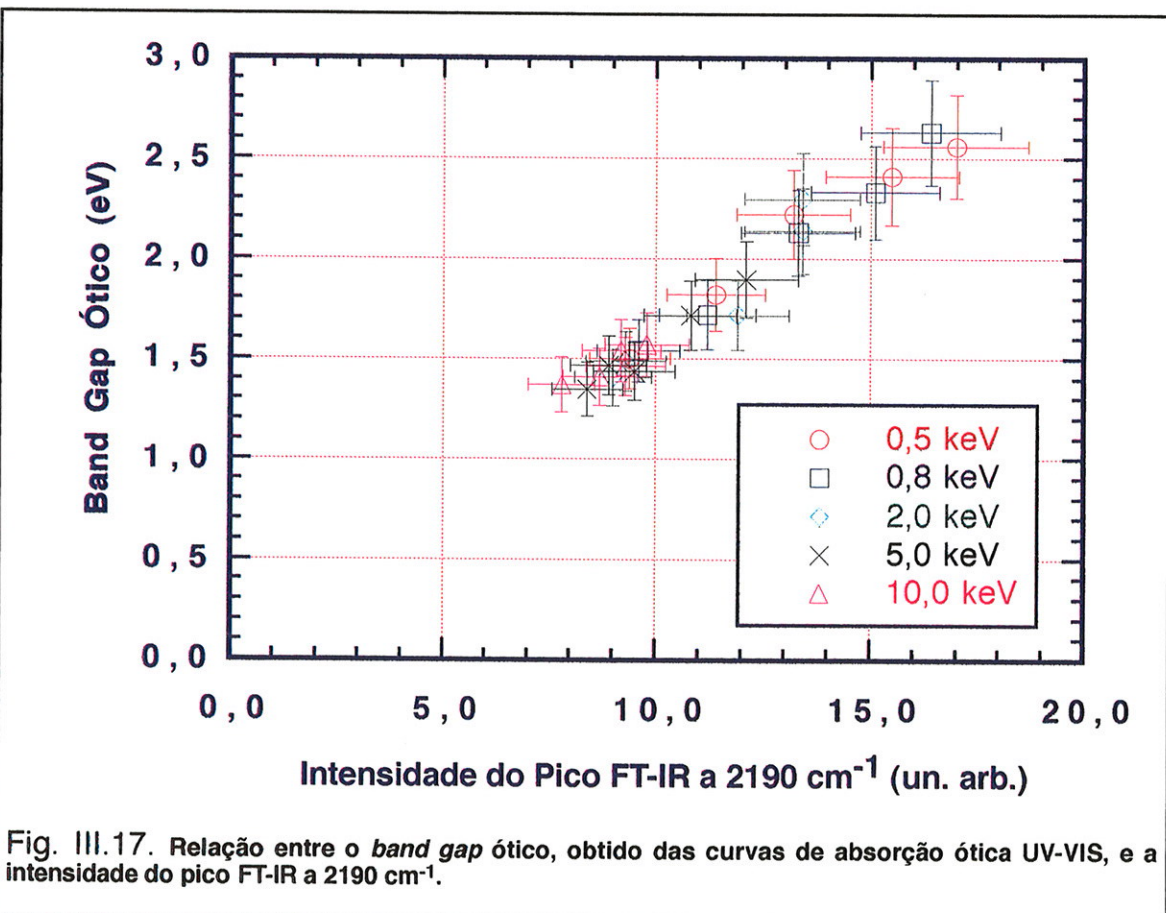
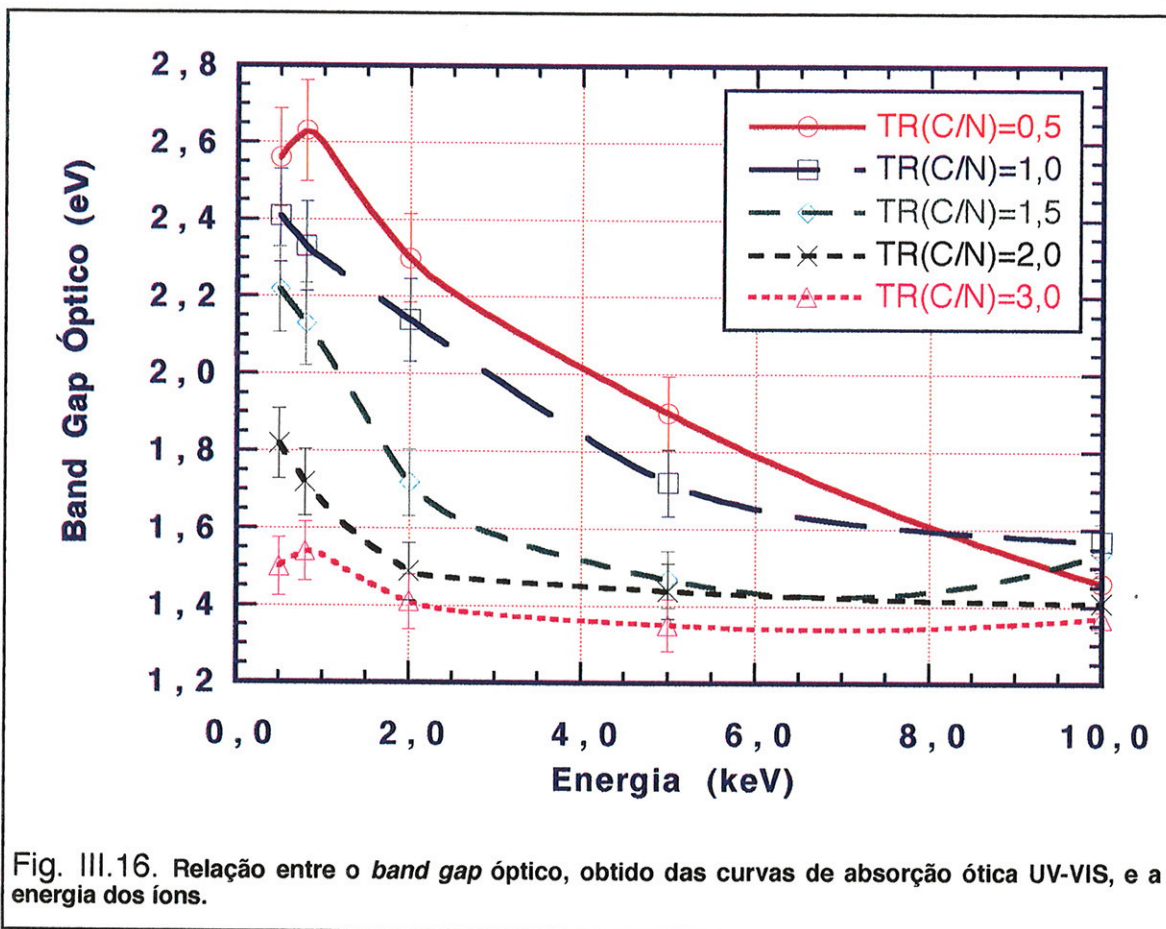


Fig. III.15. Relação entre o *band gap* ótico, obtido das curvas de absorção ótica UV-VIS, e a razão de composição obtida dos espectros de XPS.



III.6. Simulações Computadorizadas e a Formação dos Filmes.

As figuras III.18.a e III.18.b mostram o resultado do cálculo da simulação da formação dos filmes de nitreto de carbono pelo programa T-DYN. Foram realizadas simulações para todas as energias e razões de transporte dos filmes produzidos pelo sistema IVD.

Na figura III.18.a apresenta-se os perfis simulados de filmes formados a uma energia fixada em 0,5 keV e razões de transporte TR(C/N) de 0,5, 1,0, 1,5, 2,0 e 3,0. Na figura III.18.b mostram-se os perfis de filmes formados para uma TR(C/N) fixada em 0,5 e, energias de 0,5, 0,8, 2,0, 5,0 e 10,0 keV. As simulações foram realizadas para uma dose total de íons de nitrogênio de $2,0 \times 10^{17}$ íons/cm², bombardeando o substrato de silício, e com deposição simultânea de $1,0 \times 10^{17}$, $2,0 \times 10^{17}$, $3,0 \times 10^{17}$, $4,0 \times 10^{17}$ e $6,0 \times 10^{17}$ átomos/cm², átomos de carbono, para que os valores de TR(C/N) sejam iguais a 0,5, 1,0, 1,5, 2,0, e 3,0, respectivamente. O fluxo de íons utilizado nas simulações é equivalente ao utilizado para a formação dos filmes. No sistema IVD foi fixada a espessura desejada do filme produzido como parâmetro limitador da dose máxima.

Observa-se por estes perfis, que, inicialmente, forma-se uma camada intermediária incluindo silício, carbono e nitrogênio, e sobre esta camada foi-se formando o novo material, atingindo o equilíbrio na composição final de acordo com a TR(C/N) escolhida. Pode ser observado, na Fig. III.18.a que, para baixa TR(C/N) ocorre uma maior concentração na distribuição dos íons, enquanto que quando a TR(C/N) é aumentada acontece um alargamento na distribuição destes devido ao crescimento da fluência do carbono. Na Fig. III.18.b observa-se, que conforme aumenta a energia dos íons, altera-se a distribuição destes no filme e aumenta a espessura da camada intermediária entre o substrato e o filme. O aumento na espessura da camada intermediária é responsável pelo aumento na adesão dos filmes ao substrato usando-se o

método IVD/IBAD. Para a realização destas simulações foi fixado um nível de saturação na incorporação de nitrogênio em 57%, que é equivalente à estequiometria que um composto hipotético C_3N_4 poderia chegar, de acordo com os modelos teóricos conhecidos. Devido a esta saturação, a composição mostrada nos perfis para $TR(C/N)=0,5$ fica limitada pela incorporação máxima dos íons na amostra, enquanto que a $CR(C/N)$, calculada para a Fig. III.7.b. foi obtida do total de íons e átomos usados na simulação. Nas condições usadas nesta simulação, por causa das perdas por *sputtering* e retroespalhamento, uma parte dos íons e átomos que chegam ao substrato não é incorporada aos filmes; estas perdas são dependentes da energia do feixe de íons conforme observado na Fig. III.7.a e III.7.b.

A Fig. III.19 mostra a temperatura local devido à deposição da energia cinética dos íons de nitrogênio e suas cascatas em relação à energia de bombardeamento destes íons. Devido a esta deposição de energia, a temperatura local, para cada energia, aumentará rapidamente para a temperatura indicada pela linha sólida. Usando-se o algoritmo para a projeção de alcance (PRAL)^{95,96}, foi possível calcular o alcance (R_p) dos íons de nitrogênio e suas cascatas nos filmes de nitreto de carbono. O alcance dos íons de nitrogênio e suas cascatas, bombardeados sobre um filme de nitreto de carbono preencherão, aproximadamente, um volume esférico, como o obtido das simulações usando o programa TRIM⁹⁴. Admite-se que o volume desta esfera é próximo ao cubo do alcance projetado (R_p^3). Pode-se observar que a energias de íons entre 0,5 e 1,0 keV, um íon de nitrogênio depositar-se-ia em um ambiente que estaria temporariamente aquecido entre 1200 e 2000 K, o que pode favorecer a formação de ligações C-N. Para energias de íons de nitrogênio muito abaixo de 0,5 keV, a temperatura poderia atingir valores mais altos. Porém, a quantidade de partículas atingidas por estas temperaturas não seriam suficientes, e o tempo de aquecimento também seria

extremamente curto para formar estas ligações. Por outro lado, a energias mais altas de aceleração dos íons, muitas camadas de átomos seriam envolvidas e a temperatura se dispersaria.

Estes resultados, comparados com as referências^{30,31}, indicam que após um estágio de colisões inicial, onde os íons acelerados transferem sua energia para os átomos do alvo, em aproximadamente 10^{-13} segundos³¹, um estado de termalização passa a ocorrer - os átomos energizados, que foram envolvidos nas cascatas por colisões, perdem seu excesso de energia para atingir o equilíbrio térmico com os átomos de sua vizinhança -, processo que deve levar em torno de 10^{-11} segundos³¹. Este estágio de termalização³⁰, conhecido como *thermal spike*, combinado com o processo de aumento na concentração dos íons, devido ao bombardeamento em baixas energias e TR(C/N), como foi visto nas figuras III.18.a e III.18.b, podem ser considerados, pelos nossos resultados, como os principais processos envolvidos na efetiva formação dos filmes por deposição assistida por feixes iônicos. Além deste processo, os deslocamentos e a difusão ocorrida durante os processos por colisões, também podem ter papel importante na formação destes filmes.

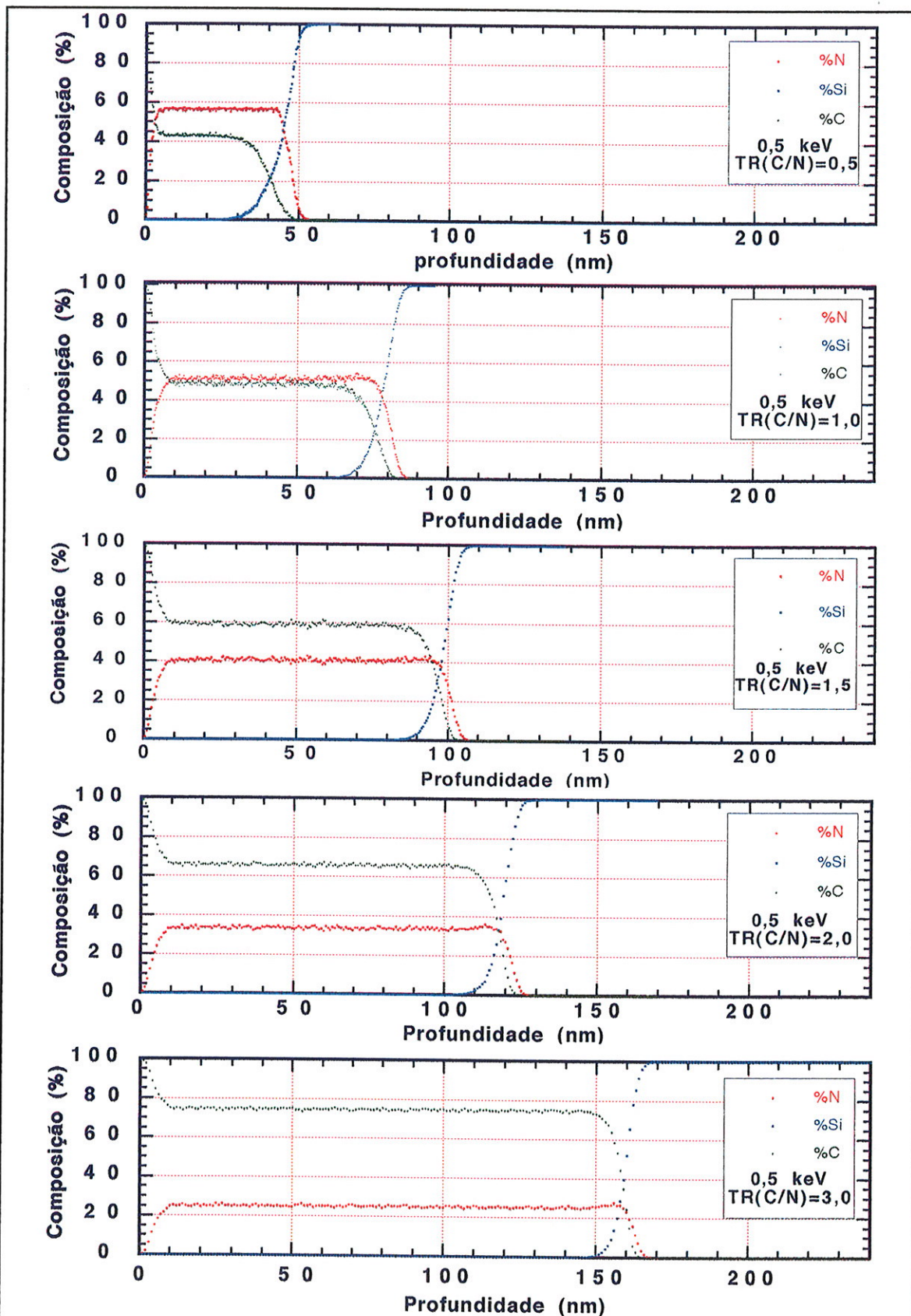


Fig. III.18.a. Perfis de composição de filmes de nitreto de carbono simulado pelo programa T-DYN. Para esta série foi fixada a energia em 0,5 keV e a $TR(C/N) = 0,5, 1,0, 1,5, 2,0$ e $3,0$ foi obtida pela razão entre as doses de átomos e íons usadas para simulação.

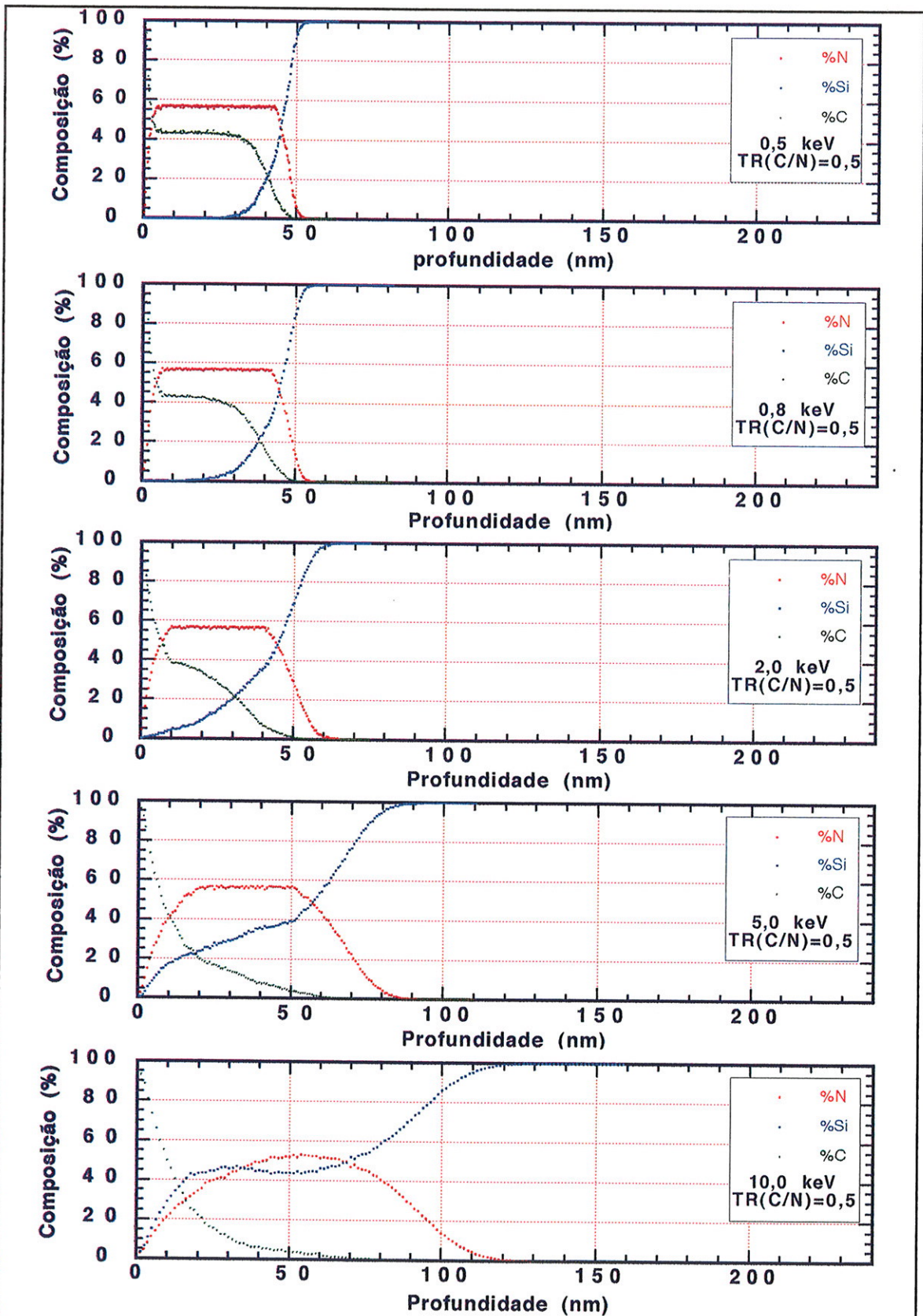


Fig. III.18.b. Perfis de composição de filmes de nitrato de carbono simulado pelo programa T-DYN. Para esta série foi fixada a $TR(C/N)=0,5$ e simulou-se a energia dos íons em 0,5, 0,8, 2,0, 5,0 e 10,0 keV.

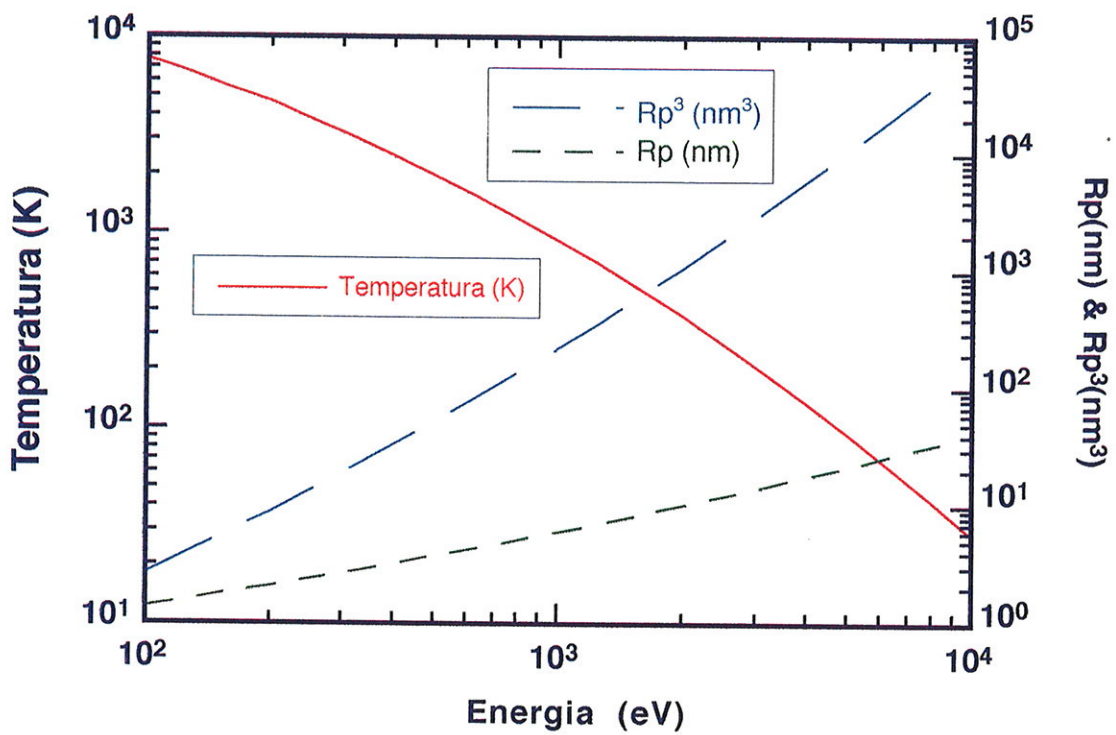


Fig. III.19. Relação entre a energia absorvida localmente dos íons de nitrogênio e suas cascatas, a temperatura atingida localmente devido a absorção desta energia e as energias dos íons de nitrogênio obtidas por simulação pelos programas PRAL e TRIM.

IV. Conclusões.

1. Nossos resultados provaram que, o processo de formação de filmes finos pelo método de deposição de íons e vapor (IVD) é indicado para a produção de filmes finos de nitreto de carbono de alta pureza e baixa incorporação de hidrogênio.
2. A relação entre os resultados de XPS e FT-IR mostrou claramente que o pico XPS do C-1s^{1/2} a 286,3 eV indica a presença de ligações tripla C≡N.
3. Apesar de praticamente amorfo e de não satisfazer as expectativas estruturais, previstas teoricamente por Liu e Cohen³³, o material formado apresentou propriedades físicas excelentes, como a dureza que atingiu KH 63 GPa, e o *band gap* ótico que alcançou um valor de 2,7 eV. Estas propriedades tornam o material atrativo e com alta potencialidade de aplicações tecnológicas e industriais, além do grande interesse científico dedicado ao seu estudo.
4. Nossos resultados indicam que os filmes produzidos formam uma matriz amorfa ou possui nano-cristalitos de tamanhos de grão menores que aproximadamente 5,0 nm, não detectáveis por difração de Raios X. Nesta matriz, ocorre a inclusão das pequenas estruturas ou cristalitos de C≡N e outras formas de ligações C-N, grafite e diamante. Esta estrutura pode apresentar uma forma polimérica, como algumas daquelas propostas por Cuomo⁴³, em um dos primeiros trabalhos, em que se observou a presença deste material. Devido à presença de outras ligações do carbono e do nitrogênio, além da ligação tripla C≡N, a composição dos filmes formados não necessariamente representa a estequiometria C:N neles presente. Apesar de não ter sido possível provar a presença de C₃N₄ nas amostras produzidas, os filmes com

alta incorporação de nitrogênio e relação estequiométrica próxima de C_3N_4 - esperada teoricamente -, apresentaram uma dureza mais alta e o *band gap* ótico mais largo. Como foi demonstrado, a dureza obtida em nossas amostras é uma das durezas mais altas já conseguidas, com exceção do diamante, para um material produzido em laboratório por métodos variados, bem mais alta do que a dureza Knoop do c-BN, por exemplo, que atinge um máximo de 50 GPa.

5. As simulações computadorizadas, envolvendo a formação dos filmes por IVD, forneceram parâmetros para a própria formação dos filmes, ao simular os efeitos das diferentes energias de íons e razões de transporte. Os resultados destas simulações indicam que o processo de aumento da densidade na distribuição dos íons, na amostra - provocada pelo bombardeamento em energias e TR(C/N) menores -, juntamente com o processo de *thermal spike* - onde altas temperaturas são atingidas durante a termalização dos íons e átomos energéticos que participam do processo de colisões -, são os processos fundamentais para a formação de filmes pelos sistemas IVD/IBAD.

V. Sugestões para Futuros Trabalhos.

1. Continuar os estudos dos filmes de nitreto de carbono usados neste trabalho, através de um maior detalhamento das medidas de XPS, FT-IR e XRD, combinados com microscopia eletrônica (TEM e SEM), espectrometria Auger (AES), espectroscopia por retroespalhamento de Rutherford (RBS), análise por reação nuclear (NRA) e análise por *Elastic Recoil Detection* (ERDA) tendo em vista a averiguação do nível de nano-cristalização dos filmes e extrair todas as formas de ligação C-N presentes.
2. Produção de amostras combinando-se o método IVD com outros métodos como *RF-sputtering* e ampliar a gama de parâmetros estudados durante o processo de formação, como variação da temperatura do substrato e nível de ionização do plasma (*charge state*), visando a produção de filmes de nitreto de carbono cristalinos de acordo com os modelos teóricos.
3. Produção de filmes super-duros, combinando-se o nitreto de carbono com outros materiais como nitretos de boro, titânio e vanádio, através da evaporação conjunta ou por formação de mono-camadas intercaladas, na forma de super-redes, tentando produzir filmes ainda mais duros e com potencialidade de aplicações tecnológicas.
4. Realizar simulações da estrutura dos filmes de nitreto de carbono, através de formalismos teóricos conhecidos e, comparar estes resultados com os dados experimentais, como o espectro de vibrações e de fotoelétrons, para o avanço no conhecimento deste material e a elucidação de sua estrutura.

Referências Bibliográficas

- [1] Ohring, M., *The Materials Science of Thin Films* (Academic Press, Inc., San Diego, 1992) 704 p.
- [2] Grove, W. R., *On the Electro-Chemical Polarity of Gases*, Philos. Trans. R. Soc. A, v. 148, p. 87-101, 1852.
- [3] Maissel, L. I., Glang, R., *Handbook of Thin Film Technology* (McGraw-Hill Book Company, 1970) 794 p.
- [4] Faraday, M., *Experimental Relation of Gold (and Other Metals) to Light*, Philos. Trans., v. 147, p. 145-183, 1857.
- [5] Kaufman, H. R., Cuomo, J. J., Harper, J. M. E., *Technology and Applications of Broad-Beam Ion Sources Used in Sputtering. Part I. Ion Source Technology*, J. Vac. Sci. Technol., v. 21, p. 725-736, 1982.
- [6] Kaufman, H. R., Harper, J. M. E., Cuomo, J. J., *Developments in Broad-Beam, Ion-Source Technology and Applications*, J. Vac. Sci. Technol., v. 21, p. 764-767, 1982.
- [7] Kaufman, H. R., NASA Tech. Note NASA-TN-D-585, *An Ion Rocket with an Electron-Bombardment Ion Source*, January 1961.
- [8] Auciello, O., Kelly, R., *Ion Bombardment Modification of Surfaces - Fundamentals and Applications* (Elsevier Science Publisher B. V., Amsterdam, 1984) 466 p.
- [9] Harper, J. M. E., Cuomo, J. J., Kaufman, H. R., *Technology and Applications of Broad-Beam Ion Sources Used in Sputtering. Part II. Applications*, J. Vac. Sci. Technol., v. 21, p. 737-756, 1982.
- [10] Andoh, Y., Suzuki, Y., Matsuda, K., Satou, M., Fujimoto, F., *A New Machine for Film Formation by Ion and Vapor Deposition*, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B, v. 6, p. 111-115, 1985.
- [11] Andoh, Y., Ogata, K., Suzuki, Y., Kamijo, E., Satou, M., Fujimoto, F., *Properties of Boron Nitride Coating Films Prepared by the Ion Beam and Vapor Deposition Method (IVD)*, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B, v. 19/20, p. 787-790, 1987.
- [12] Ogata, K., Andoh, Y., Kamijo, E., *Crystallization of Carbon Films by Ion Beam Assist Technology*, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B, v. 33, p. 685-688, 1988.
- [13] Fujimoto, F., *Coating film formation of boron nitride by means of dynamic mixing method*, Mater. Sci. Forum, v. 54/55, p. 45-70, 1990.
- [14] Brauman, J. I., Szuromi, P., *Thin Films (Editorial)*, Science, v. 273, p. 855, 1996.
- [15] Andoh, Y., Ogata, K., Kamijo, E., *On the Formation of BN Films by Ion and Vapor Deposition*, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B, v. 33, p. 678-680, 1988.
- [16] Andoh, Y., Nishiyama, S., Kirimura, H., Mikami, T., Ogata, K., Fujimoto, F., *The Effect of Adding Gas Ions to a Beam for Deposition of Boron Nitride Films by the Ion Beam and Vapor Deposition Method*, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B, v. 59/60, p. 276-279, 1991.
- [17] Andoh, Y., Nishiyama, S., Sakai, S., Ogata, K., Fujimoto, F., *Wear resistance of boron nitride coated metal*, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B, v. B80/81, p. 225-228, 1993.
- [18] Fujimoto, F., *Boron Nitride Film Formation by Means of Dynamic Mixing Method*, Vacuum, v. 42, p. 67-72, 1991.
- [19] Nishiyama, S., Kuratani, N., Ebe, A., Ogata, K., *The Synthesis and Properties of BN Films Prepared by Ion Irradiation and Vapor Deposition*, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B, v. 80/81, p. 1485-1488, 1993.

- [20] Ogata, K., Andoh, Y., *Role of Ion Beam Energy for Crystalline Growth of Thin Films*, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B, v. 80/81, p. 1427-1430, 1993.
- [21] Andoh, Y., Ogata, K., Yamaki, H., Sakai, S., *Crystalline Orientation Control by the IVD Method*, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B, v. 39, p. 158-161, 1989.
- [22] Fujimoto, F., Nakane, Y., Satou, M., Komori, F., Ogata, K., Andoh, Y., *Formation of Molybdenum Nitride Films by Ion Beam and Vapor Deposition Method*, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B, v. 19/20, p. 791-796, 1987.
- [23] Ogata, K., Andoh, Y., Kamijo, E., *Properties of Aluminum Nitride Films by an Ion Beam and Vapor Deposition Method*, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B, v. 39, p. 178-181, 1989.
- [24] Ogata, K., Andoh, Y., Sakai, S., Fujimoto, F., *Crystalline Orientation Control for Aluminum Nitride Films Prepared by Ion-Beam-Assisted Technology*, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B, v. 59/60, p. 229-232, 1991.
- [25] Sakai, S., Ogata, K., Andoh, Y., *Crystal Structure of Aluminum Films Prepared by Ion Beam Assisted Technology*, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B, v. 59/60, p. 288-291, 1991.
- [26] Ogata, K., Andoh, Y., Sakai, S., Sone, M., Fujimoto, F., *Charging Effects and Ultraviolet Irradiation for Carbon Films Prepared by Ion Beam Bombardment*, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B, v. 59/60, p. 225-228, 1991.
- [27] Setsuhara, Y., Aoki, H., Miyake, S., Chayahara, A., Satou, M., *Titanium Oxide Films Prepared by Dynamic Ion Mixing*, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B, v. 80/81, p. 1406-1408, 1993.
- [28] Nakane, Y., Masuta, H., Honda, Y., Fujimoto, F., Miyazaki, T., Yano, S., *Formation of indium-tin oxide (ITO) films by the dynamic mixing method*, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B, v. B59/60, p. 264-267, 1991.
- [29] Spencer, E. G., Schmidt, P. H., Joy, D. C., Sansalone, F. J., *Ion-Beam-Deposited Polycrystalline Diamondlike Films*, Appl. Phys. Lett., v. 29, p. 118-120, 1976.
- [30] Weissmantel, C., *Ion-Based Growth of Special Films: Techniques and Mechanisms*, Thin Solid Films, v. 92, p. 55, 1982.
- [31] Lifshitz, Y., Kasi, S. R., Rabalais, J. W., *Subplantation Model for Film Growth from Hyperthermal Species*, Phys. Rev. B, v. 41, p. 10468-10480, 1990.
- [32] Cohen, M. L., *Theory of Bulk Moduli of Hard Solids*, Mater. Sci. Eng. A, v. 105/106, p. 11-18, 1988.
- [33] Liu, A. Y., Cohen, M. L., *Prediction of New Low Compressibility Solids*, Science, v. 245, p. 841-842, 1989.
- [34] Einstein, A., *Die Plancksche Theorie der Strahlung und die Theorie der Spezifischen Wärme*, Ann. Physik, v. 22, p. 180-190, 1907.
- [35] Angus, J. C., Hayman, C. C., *Low-Pressure, Metastable Growth of Diamond and "Diamondlike" Phases*, Science, v. 241, p. 913-921, 1988.
- [36] Cohen, M. L., *Calculation of Bulk Moduli of Diamond and Zinc-Blend Solids*, Phys. Rev. B, v. 32, p. 7988-7991, 1985.
- [37] Liu, A. Y., Cohen, M. L., *Structural Properties and Electronic Structure of Low-Compressibility Materials: β - Si_3N_4 and Hypothetical β - C_3N_4* , Phys. Rev. B, v. 41, p. 10727-10734, 1990.
- [38] Han, H.-X., Feldman, B. J., *Structural and Optical Properties of Amorphous Carbon Nitride*, Solid State Commun., v. 65, p. 921-923, 1988.

- [39] Cohen, M., Allamandola, L., Tielens, A. G. G. M., Bregman, J., Simpson, J. P., Witteborn, F. C., Wooden, D., Rank, D., *The Infrared Emission Bands. I. Correlation Studies and the Dependence on C/O Ratio*, *Astrophys. J.*, v. 302, p. 737-749, 1986.
- [40] Kunde, V. G., Aikin, A. C., Hanel, R. A., Jennings, D. E., Maguire, W. C., Samuelson, R. E., *C₄H₂, HC₃N and C₂N₂ in Titan's Atmosphere*, *Nature*, v. 292, p. 686-688, 1981.
- [41] Khare, B. N., Sagan, C., Arakawa, E. T., Suits, F., Calcott, T. A., Williams, M. W., *Optical Constants of Organic Tholins Produced in a Simulated Titanian Atmosphere: From Soft X-Ray to Microwave Frequencies*, *Icarus*, v. 60, p. 127-137, 1984.
- [42] Sagan, C., Thompson, W. R., *Production and Condensation of Organic Gases in the Atmosphere of Titan*, *Icarus*, v. 59, p. 133-161, 1984.
- [43] Cuomo, J. J., Leary, P. A., Yu, D., Reuter, W., Frish, M., *Reactive Sputtering of Carbon and Carbide targets in Nitrogen*, *J. Vac. Sci. Technol.*, v. 16, p. 299-302, 1979.
- [44] Lussac, G., *Annalen*, v. 53, p. 139, 1816. Conforme citado por Bircumshaw⁴⁵.
- [45] Bircumshaw, L. L., Taylor, F. M., Whiffen, D. H., *Paracyanogen: Its Formation and Properties. Part I.*, *J. Chem. Soc.*, v. p. 931-935, 1954.
- [46] Jones, D. I., Steward, A. D., *Properties of Hydrogenated Amorphous Carbon Films and the Effects of Doping*, *Philos. Mag. B*, v. 46, p. 423-434, 1982.
- [47] Maya, L., Harris, L. A., *Pyrolytic Deposition of Carbon Films Containing Nitrogen and/or Boron*, *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 73, p. 1912-1916, 1990.
- [48] Montasser, K., Morita, S., Hattori, S., *A Promising Boron-Carbon-Nitrogen Thin Film*, *Mater. Sci. Forum*, v. 54/55, p. 295-312, 1990.
- [49] Sekine, T., Kanda, H., Bando, Y., Yokoyama, M., *A Graphitic Carbon Nitride*, *J. Mater. Sci. Lett.*, v. 9, p. 1376-1378, 1990.
- [50] Torng, J., Sivertsen, J. M., Judy, J. H., Chang, C., *Structure and Bonding Studies of the C:N Thin Films Produced by RF Sputtering Method*, *J. Mater. Res.*, v. 5, p. 2490-2496, 1990.
- [51] Wixom, M. R., *Chemical Preparation and Shock Wave Compression of Carbon Nitride Precursors*, *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 73, p. 1973-1978, 1990.
- [52] Yamasaki, T., Nishiyama, F., Hamada, T., Takahiro, K., Osaka, Y., *Analysis of CN_x:H Films with New MeV Protons*, *Rep. Res. Cent. Ion Beam Technol (Hosei University, 1990)*, Suppl. 8, p. 183-188.
- [53] Lin, S., Noonan, K., Feldman, B. J., Min, D., Jones, M. T., *Electrical and Electron Spin Resonance Measurements of Amorphous Hydrogenated Carbon Nitride*, *Solid State Commun.*, v. 80, p. 101-102, 1991.
- [54] Maya, L., Cole, D. R., Hagaman, E. W., *Carbon-Nitrogen Pyrolyzates: Attempted Preparation of Carbon Nitride*, *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 74, p. 1686-1688, 1991.
- [55] Viehland, J., Lin, S., Feldman, B. J., Kilgore, K., Jones, M. T., *Search for the Nitrogen Dangling Bond in Amorphous Hydrogenated Carbon Nitride*, *Solid State Commun.*, v. 80, p. 597-599, 1991.
- [56] Chen, M. Y., Li, D., Lin, X., Dravid, V. P., Chung, Y.-W., Wong, M.-S., Sproul, W. D., *Analytical Electron Microscopy and Raman Spectroscopy Studies of Carbon Nitride Thin Films*, *J. Vac. Sci. Technol. A*, v. 11, p. 521-524, 1993.
- [57] Chubaci, J. F. D., Sakai, T., Yamamoto, T., Ogata, K., Ebe, A., Fujimoto, F., *Properties of Carbon Nitride Thin Films Prepared by Ion and Vapor Deposition*, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, v. 80/81, p. 463-466, 1993.

- [58] Corkill, J. L., Cohen, M. L., *Calculated Quasiparticle Band Gap of β - C_3N_4* , Phys. Rev. B, v. 48, p. 17622-17624, 1993.
- [59] Fujimoto, F., Ogata, K., *Formation of Carbon Nitride Films by Means of Ion Assisted Dynamic Mixing (IVD) method*, Jpn. J. Appl. Phys., v. 32, p. L420-L423, 1993.
- [60] Li, D., Chung, Y.-W., Wong, M.-S., Sproul, W. D., *Nano-Indentation Studies of Ultrahigh Strength Carbon Nitride Thin Films*, J. Appl. Phys., v. 74, p. 219-223, 1993.
- [61] Niu, C., Lu, Y. Z., Lieber, C. M., *Experimental Realization of the Covalent Solid Carbon Nitride*, Science, v. 261, p. 334-337, 1993.
- [62] Ricci, M., Trinquescoste, M., Auguste, F., Canet, R., Delhaes, P., Guimon, C., Pfister-Guillouzo, G., Nysten, B., Issi, J. P., *Relationship Between the Structural organization and the Physical Properties of PECVD Nitrogenated Carbons*, J. Mater. Res., v. 8, p. 480-488, 1993.
- [63] Al-Bayati, A. H., Marton, D., Todorov, S. S., Boyd, K. J., Rabalais, J. W., Armour, D. G., Gordon, J. S., Duller, G., *Performance of Mass Analyzed, Low-Energy, Dual Ion Beam System for Materials Research*, Rev. Sci. Instrum., v. 65, p. 2680-2692, 1994.
- [64] Bousetta, A., Lu, M., Bensaoula, A., Schultz, A., *Formation of Carbon Nitride Films on Si(100) Substrates by Electron Cyclotron Resonance Plasma Assisted Vapor Deposition*, Appl. Phys. Lett., v. 65, p. 696-698, 1994.
- [65] Diani, M., Mansour, A., Kubler, L., Bischoff, J. L., Bolmont, D., *Search for Carbon Nitride CN_x Compounds with a High-Nitrogen Content by Electron-Cyclotron-Resonance Plasma*, Diam. Relat. Mater., v. 3, p. 264-269, 1994.
- [66] Freire Jr., F. L., Achete, C. A., Brusa, R. S., Mariotto, G., Teng, X. T., Zecca, A., *Investigation of Voids Distribution in Amorphous Hydrogenated Carbon Nitride Films by Positron Annihilation and Thermal Gas Evolution Experiments*, Solid State Commun., v. 91, p. 965-970, 1994.
- [67] Freire Jr., F. L., Achete, C. A., Mariotto, G., Canteri, R., *Amorphous Nitrogenated Carbon Films: Structural Modifications Induced by Thermal Annealing*, J. Vac. Sci. Technol. A, v. 12, p. 3048-3053, 1994.
- [68] Hoffman, A., Gouzman, I., Brener, R., *Possibility of Carbon Nitride Formation by Low-Energy Nitrogen Implantation into Graphite: In Situ Electron Spectroscopy Studies*, Appl. Phys. Lett., v. 64, p. 845-847, 1994.
- [69] Li, D., Chung, Y.-W., Yang, S., Wong, M.-S., Adibi, F., Sproul, W. D., *Infrared Absorption and Nuclear magnetic Resonance Studies of Carbon Nitride Films Prepared by Reactive Magnetron Sputtering*, J. Vac. Sci. Technol. A, v. 12(4), p. 1470-1473, 1994.
- [70] Liu, A. Y., Wentzcovitch, R. M., *Stability of Carbon Nitride Solids*, Phys. Rev. B, v. 50, p. 10362-10365, 1994.
- [71] Marton, D., Boyd, K. J., Al-Bayati, A. H., Todorov, S. S., Rabalais, J. W., *Carbon Nitride Deposited Using Energetic Species: A Two-Phase System*, Phys. Rev. Lett., v. 73, p. 118-121, 1994.
- [72] Ogata, K., Chubaci, J. F. D., Fujimoto, F., *Properties of Carbon Nitride Films with Composition Ratio C/N=0.5~3.0 Prepared by the Ion and Vapor Deposition Method*, J. Appl. Phys., v. 76, p. 3791-3796, 1994.
- [73] Rossi, F., Andre, B., Veen, A. v., Mijnders, P. E., Schut, H., Labohm, F., Delplancke, M. P., Dunlop, H., Anger, E., *Physical Properties of Nitrogenated Carbon Films produced by Ion-Beam-Assisted Deposition*, Thin Solid Films, v. 253, p. 85-89, 1994.
- [74] Todorov, S. S., Marton, D., Boyd, K. J., Al-Bayati, A. H., Rabalais, J. W., *Computer Simulation of the Ion Beam Deposition of Binary Thin Films: Carbon Nitride and Boron Carbide*, J. Vac. Sci. Technol. A, v. 12, p. 3192-3199, 1994.

- [75] Bousetta, A., Lu, M., Bensaoula, A., *Physical Properties of Thin Carbon Nitride Films Deposited by Electron Cyclotron Resonance Assisted Vapor Deposition*, J. Vac. Sci. Technol. A, v. 13, p. 1639-1643, 1995.
- [76] Durrant, S. F., Rangel, E. C., Bica de Moraes, M. A., *Optical Emission Study of Reaction Mechanisms in the Deposition of Nitrogen-Containing Amorphous Hydrogenated Carbon Films*, J. Vac. Sci. Technol. A, v. 13, p. 1901-1906, 1995.
- [77] Freire Jr., F. L., Mariotto, G., Brusa, R. S., Zecca, A., Achete, C. A., *Structural Characterization of Amorphous Hydrogenated Carbon and Carbon Nitride Films Deposited by Plasma-Enhanced CVD*, Diam. Relat. Mater., v. 4, p. 499-502, 1995.
- [78] Hughbanks, T., Tian, Y., *On the Structure and Composition of Carbon Nitride*, Solid State Commun., v. 96, p. 321-325, 1995.
- [79] Kumar, S., Tansley, T. L., Wielunski, L. S., *Structural Characterization of Reactively Sputtered Carbon Nitride Thin Films with High Nitrogen Content*, J. Phys. D: Appl. Phys., v. 28, p. 2335-2339, 1995.
- [80] Li, D., Chu, X., Cheng, S.-C., Lin, X.-W., Dravid, V. P., Wong, M.-S., Sproul, W. D., *Synthesis of Superhard Carbon Nitride Composite Coatings*, Appl. Phys. Lett., v. 67, p. 203-205, 1995.
- [81] Lopez, S., Wong, M.-S., Sproul, W., *Thermal Behavior of Carbon Nitride and TiN/NbN Superlattice Films*, J. Vac. Sci. Technol. A, v. 13, p. 1644-1648, 1995.
- [82] Marton, D., Boyd, K. J., Rabalais, J. W., *Synthesis of Carbon Nitride*, Int. J. Mod. Phys. B, v. 9, p. 3527-3558, 1995.
- [83] Sjöström, H., Stafström, S., Boman, M., Sundgren, J. E., *Superhard and Elastic Carbon Nitride Thin Films Having Fullerenelike Microstructure*, Phys. Rev. Lett., v. 75, p. 1336-1339, 1995.
- [84] Withrow, S. P., Williams, J. M., Prawer, S., Barbara, D., *New Carbon Nitride Phase by High-Dose N Ion Implantation in Glassy Carbon*, J. Appl. Phys., v. 78, p. 3060-3065, 1995.
- [85] Zhang, Z. J., Fan, S., Lieber, C. M., *Growth and Composition of Covalent Carbon Nitride Solids*, Appl. Phys. Lett., v. 66, p. 3582-3584, 1995.
- [86] Chubaci, J. F. D., Ogata, K., Fujimoto, F., Watanabe, S., Biersack, J. P., *Formation of Carbon Nitride - A Novel Hard Coating*, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B, v. 116, p. 452-456, 1996.
- [87] Li, D., Li, X.-W., Cheng, S.-C., Dravid, V. P., Chung, Y.-W., Wong, M.-S., Sproul, W. D., *Structure and Hardness Studies of CN_x/TiN Nanocomposite Coatings*, Appl. Phys. Lett., v. 68, p. 1211-1213, 1996.
- [88] Wang, X., Martin, P. J., *Optical Behavior of Alpha-C:N Films*, Appl. Phys. Lett., v. 68, p. 1177-1179, 1996.
- [89] Wu, Z., Yu, Y., Liu, X., *Characteristics of Carbon Nitrides Films Synthesized by Single-Source Ion Beam Enhanced Deposition System*, Appl. Phys. Lett., v. 68, p. 1291-1293, 1996.
- [90] Xin, H., Lin, C., Xu, W.-p., Wang, L., Zou, S., Wu, X., Shi, X., Zhu, H., *Structural Properties of Carbon Nitride Films Prepared by High Dose Nitrogen Implantation into Carbon Thin Films*, J. Appl. Phys., v. 79, p. 2364-2368, 1996.
- [91] Yu, K. M., Cohen, M. L., Haller, E. E., Hansen, W. L., Liu, A. Y., Wu, I. C., *Observation of Crystalline C₃N₄*, Phys. Rev. B, v. 49, p. 5034-5037, 1994.
- [92] Wigner, E., *On the Interaction of Electrons in Metals*, Phys. Rev., v. 46, p. 1002-1011, 1934.
- [93] Biersack, J. P., Haggmark, L. G., *A Monte Carlo Computer Program for the Transport of Energetic Ions in Amorphous Targets*, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., v. 174, p. 257-269, 1980.

- [94] Ziegler, J. F., Biersack, J. P., Littmark, U., *The Stopping and Range of Ions in Matter* (Pergamon Press, New York, 1985), vol. 1, 326 p.
- [95] Biersack, J. P., *Calculation of Projected Ranges - Analytical Solutions and a Simple General Algorithm*, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., v. 182/183, p. 199-206, 1981.
- [96] Biersack, J. P., *New Projected Range Algorithm as Derived from Transport Equations*, Z. Phys. A, v. 305, p. 95-101, 1982.
- [97] Möller, W., Eckstein, W., *TRIDYN - A TRIM Simulation Code Including Dynamic Composition Changes*, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B, v. 2, p. 814-818, 1984.
- [98] Nender, C., Berg, S., Biersack, J. P., *Monte-Carlo Simulations of Ion Assisted Selective Deposition*, Thin Solid Films, v. 193/194, p. 13-17, 1990.
- [99] Biersack, J. P., Berg, S., Nender, C., *T-DYN Monte-Carlo Simulations Applied to Ion Assisted Thin Film Processes*, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B, v. 59, p. 21-27, 1991.
- [100] Nender, C., Katardjiev, I. V., Biersack, J. P., Berg, S., Barklund, A. M., *Numerical and Experimental Studies of the Sputter Yield Amplification Effect*, Radiat. Eff. Defects Solids, v. 130/131, p. 281-191, 1994.
- [101] Kaufman, J. H., Metin, S., Saperstein, D. D., *Symmetry Breaking in Nitrogen-Doped Amorphous Carbon: Infrared Observation of the Raman-Active G and D Bands*, Phys. Rev. B, v. 39, p. 13053-13060, 1989.
- [102] Tuinstra, F., Koenig, J. L., *Raman Spectrum of Graphite*, J. Chem. Phys., v. 53, p. 1126-1130, 1970.
- [103] Bellamy, L. J., *The Infrared Spectra of Complex Molecules* (Chapman and Hall, London, 1975) 433 p.
- [104] Carlson, T. A., *Photoelectron and Auger Spectroscopy* (Plenum, New York, 1975) 225 p.
- [105] Briggs, D., in *Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*, D. Briggs, M. P. Seah, Eds. (John Wiley & Sons, Ltd., 1983) p. 359-396.
- [106] Sproul, W. D., *New Routes in the Preparation of Mechanically Hard Films*, Science, v. 273, p. 889-892, 1996.
- [107] Bradley, D., *What's Harder Than Diamond?*, New Scientist, v. 1865, p. 22-23, 1993.
- [108] Jönsson, B., Hogmark, S., *Hardness Measurements of Thin Films*, Thin Solid Films, v. 114, p. 257-269, 1984.
- [109] Tauc, J., Grigorovici, R., Vancu, A., *Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium*, Phys. Status Solidi, v. 15, p. 627-637, 1966.
- [110] Pankove, J. I., *Optical Processes in Semiconductors* (Dover Publications, New York, 1971) 422 p.