

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**Instituto de Física**

SBI-IFUSP



305M:81UT3752

*Caracterização de Filmes Finos de Nitreto  
de Carbono Produzidos por RF Magnetron  
Sputtering Reativo*

**Ricardo Alexander Castro Pinto**

Dissertação apresentada ao Instituto de Física da  
Universidade de São Paulo para obtenção do título  
de Mestre em Ciências.

INSTITUTO DE FÍSICA

Serviço de Biblioteca e Informação

Tombo: 3752 ex. 1

Comissão Examinadora:

**Prof. Dr. Masao Matsuoka (IFUSP)** *Masao Matsuoka*

**Prof. Dr. Antônio Domingues dos Santos (IFUSP)**

**Prof. Dr. Luiz da Silva Zambom (EPUSP)**

São Paulo  
2002

*Armando Corbani Ferraz*  
Prof. Armando Corbani Ferraz  
residente da Comissão de Pós Graduação

*Lf. 12/10/02*

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

Pinto, Ricardo Alexander Castro

Caracterização de Filmes de Nitreto de Carbono  
Produzidos por RF Magnetron Sputtering Reativo.  
São Paulo 2002

Tese (Mestrado) Universidade de São Paulo  
Instituto de Física – Departamento de Física Nuclear

Orientador: Prof. Dr. Masao Matsuoka  
Área de Concentração: Física da Matéria Condensada

Unitermos: 1. Nitreto de carbono; 2. Magnetron  
Sputtering; 3. XPS; 4. FTIR 5. ERDA; 6. Dureza.

USP/IF/SBI-064/2002



# AGRADECIMENTOS

Desejo expressar meus agradecimentos de maneira especial:

Ao Prof. Dr. Masao Matsuoka, pela oportunidade, orientação, e paciência e por suas opiniões e sugestões durante a realização do trabalho.

Ao Prof. Dr. Shigueo Watanabe, pelo apoio e disponibilidade dos laboratórios do LACIFID para a realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Ronaldo Domingues Mansano, pela colaboração e por ter providenciado a disponibilidade do Laboratório de Sistemas Integráveis para a caracterização e produção dos filmes.

Aos colegas da *Nissin Electric Company Ltd*, pela disponibilidade dos seus laboratórios para a medição dos espectros de XPS e FTIR, assim como também do identador Knoop para a realização dos testes de Dureza.

Ao Prof. Dr. Nemitala Added, pela colaboração e disponibilidade dos equipamentos na medição dos espectros de ERDA.

Ao colega M.Sc. Robinson Oliva, pelo apoio técnico, sugestões e disponibilidade dos equipamentos na medição dos espectros de FTIR.

A todos os colegas do laboratório de cristais iônicos, filmes finos e datação do IFUSP em especial ao Walter pelo constante apoio e encorajamento contínuo, ao Chubaci pelas suas sugestões e apoio na produção dos filmes e realização das medidas de ERDA, ao Gilberto, à Edna, Susana, Zé, Henry. Também de maneira especial aos colegas Javier, Edgar, Manuel, Al "Coño" John, Rafael, e a muitos dos colegas da Física e da Poli pela sua amizade.

Às secretarias do departamento de Física Nuclear, por resolver mis problemas burocráticos.

Ao CNPq, pelo apoio financeiro, permitindo a realização do trabalho.

# RESUMO

Os filmes finos de nitreto de carbono ( $CN_x$ ) foram produzidos, usando-se o método de RF *magnetron sputtering* reativo, sobre substratos de Si(100) mantidos à temperatura de 90°C. Os parâmetros de deposição foram o fluxo relativo do gás  $N_2$  em relação ao gás Ar de 50, 60, 70, 80, 90 e 100% e a pressão de trabalho na câmara de *sputtering* de 0,4, 1,3 e 2,0 Pa. A variação da taxa de deposição em função do fluxo do gás  $N_2$  ou da pressão de trabalho pode ser explicada considerando-se que a eficiência da formação de filme de nitreto de carbono por íon de nitrogênio é maior que aquela por íon de  $Ar^+$ . A variação da tensão DC de polarização do plasma causou a variação da taxa de deposição, afetando o fluxo e a energia de íons incidentes no alvo de grafite. A espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios-X (XPS) e a espectroscopia do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foram usadas, respectivamente, para estudar os estados de ligação química de C, N e O, e a composição de cada filme, e para avaliar os estados de vibração molecular nos filmes. O estudo sobre as análises de deconvolução dos espectros de XPS e FTIR indicou a presença de dois estados para as ligações de C-C e C-N nos espectros de XPS de C 1s, quatro estados para as ligações de C-N, C=N, C≡N e N-O (ou N-N) nos espectros de XPS de N 1s e um pico associados à ligação de C≡N nos espectros de FTIR; houve certas correlações entre eles. Os valores da dureza *Knoop* obtidos dos filmes foram superiores aos valores relatados na literatura; sua máxima ocorreu quando a razão de composição N/C foi máxima (N/C = 0,37, no fluxo relativo do gás  $N_2$  de 80% e na pressão de trabalho de 0,4 Pa), em que a fração de ligação de C≡N em relação a todas as ligações entre C e N, também, é máxima.

# ABSTRACT

Thin carbon nitride ( $CN_x$ ) films were prepared, using the reactive RF magnetron sputtering method, on Si(100) substrates kept at  $90^\circ C$ . The deposition parameters were the relative flux of  $N_2$  gas in relation to Ar gas of 50, 60, 70, 80, 90 e 100% and the working pressure in the sputtering chamber of 0.4, 1.3 e 2.0 Pa. The variation in the deposition rate as a function of the relative flux of  $N_2$  gas or of the working pressure could be explained considering that the efficiency of formation of carbon nitride film by nitrogen ion is larger than that by  $Ar^+$  ion. The variation of DC plasma polarization voltage caused the variation of deposition rate, affecting the flux and energy of ions incident to a graphite target. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and Fourier transformed infrared spectroscopy (FTIR) were used, respectively, to study chemical bond states of C, N and O, and chemical composition of each film, and to evaluate molecular vibration states in the films. A study on deconvolution analyses of the XPS and FTIR spectra indicated the presence of two states for C–C and C–N bonds in C 1s XPS spectra, four states for C–N, C=N, C $\equiv$ N and N–O (or N–N) bonds in N 1s XPS spectra, and a peak associated to C $\equiv$ N bond in the FTIR spectra; there were certain correlations between them. The values of Knoop hardness obtained from the films were superior to those reported in the literature and its maximum occurred when the composition ratio was maximum ( $N/C = 0.38$ , at the relative flux of  $N_2$  gas of 80% and the working pressure of 0.4 Pa) in which the fraction of C $\equiv$ N bond in relation to all the bonds between C and N was also maximum.

# Índice

	Pág.
<b>Capítulo 1. Introdução</b>	1
1.1. Nitreto de carbono	1
1.2. Hibridização de carbono	5
1.3. História da produção de filmes de nitreto de carbono	8
1.4. Objetivos do trabalho	12
<b>Capítulo 2. Método de Deposição</b>	14
2.1. Método de <i>sputtering</i>	15
2.1.1. DC <i>sputtering</i>	15
2.1.2. RF <i>sputtering</i>	16
2.1.3. Magnetron <i>sputtering</i>	17
2.1.4. <i>Sputtering</i> reativo	23
2.1.5. O sistema de RF <i>magnetron sputtering</i>	23
2.1.6. Condições experimentais de deposição	25
<b>Capítulo 3. Técnicas de Caracterização</b>	27
3.1. Perfilometria	27
3.2. Espectroscopia do infravermelho por transformada de Fourier	28
3.3. Espectroscopia de fotoelétrons induzidos por Raios X	34
3.4. Análise de detecção de espalhamento de partículas em recuo elástico	38
3.5 Dureza	41
<b>Capítulo 4. Resultados e Discussão</b>	44
4.1. Taxa de deposição	44
4.2. Estudos dos espectros de FTIR	48
4.3. Estudos dos espectros de XPS	53
4.3.1. Espectros de XPS de C 1s	53
4.3.2. Espectros de XPS de N 1s	56
4.4. Estudos de ERDA	62
4.5. Estudos dos ensaios de dureza <i>knoop</i>	65
<b>Capítulo 5. Conclusões</b>	66
<b>Referências Bibliográficas</b>	70

# CAPÍTULO 1

## INTRODUÇÃO

---

### 1.1. Nitreto de Carbono

O estudo e a produção de filmes finos têm recebido cada vez mais atenção e dedicação da comunidade técnico/científica mundial, bem como industrial. Dispositivos eletrônicos, coberturas, *displays*, sensores, equipamentos ópticos 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 propicia novas descobertas, que por sua vez, abrem mais oportunidade de aplicações [1].

O estudo de sólidos de nitreto de carbono se remonta aos dois séculos pasados, quando Guy-Lussac [2], em 1816, descobriu paracianogênio. O material foi considerado como um derivado complicado pelos químicos daquela época que o trabalhavam com reações envolvendo cianogênio ( $C_2N_2$ ) [3] e descoberto muito difícil de dissolvê-lo; sem embargo, nos dias de hoje os métodos da preparação e as propriedades desse material são relativamente bem conhecidos [4][5]. O primeiro esforço deliberado para fazer filmes de nitreto de carbono usando RF *sputtering* de um alvo de grafite em ambiente de nitrogênio foi feito em 1979 por Cuomo *et al.* [4]

que chamaram-os de filmes *paracyanogenlike*. Este grupo identificou ligações C=N e C≡N por intermédio da técnica de espectroscopia do infravermelho e propôs uma estrutura planar polimérica para o material, similar à sugerida por Bircumshaw *et al.* [5] para o paracianogênio. Jones e Stuart [6] foram os primeiros a apresentarem o crescimento de carbono amorfo incorporado de nitrogênio e vários hidrocarbonetos. Han e Feldman [7] cresceram o nitrato de carbono usando um plasma de RF com uma mistura gasosa de CH<sub>4</sub> e N<sub>2</sub>. Os filmes assim produzidos apresentaram uma concentração de N de ordem de 30%. Os espectros do infravermelho destes filmes apresentaram as bandas de absorção atribuídas às ligações C=N, C≡N, NH<sub>2</sub> e CH<sub>2</sub>.

O desenho de materiais excepcionais a partir de cálculos teóricos baseados em primeiros princípios é a pedra filosofal do cientista de materiais modernos. Um campo de pesquisa experimental novo e muito ativo emerge diretamente do precursor teórico. Em 1985, Cohen apresentou um modelo empírico para o cálculo do módulo de compressibilidade de sólidos tetraédricos [8]. Baseado nestes cálculos, as propriedades de um composto hipotético β-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> foram vislumbradas. Contudo, nenhum grande interesse neste material foi evidente até o trabalho teórico de 1989 de Liu e Cohen [9] que indicava que, dado ao esperado comprimento curto de ligação e ionicidade baixa do composto, seu módulo de compressibilidade e, conseqüentemente, sua dureza, seriam semelhantes ou superiores aos do diamante. Em 1990, eles apresentaram um estudo teórico [10], baseado em um formalismo de pseudopotenciais, das propriedades estruturais e eletrônicas dos compostos β-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> e β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> com uma mesma estrutura que é mostrada esquematicamente na Fig. 1.1. Os átomos de Si têm um arranjo tetraédrico com quatro vizinhos mais próximos de N e cada átomo de N no centro do triângulo equilátero em seus três vizinhos mais próximos de Si

localizados nos vértices. Neste estudo somente foi permitido variar as distâncias interatômicas, sem qualquer distorção angular. A energia total do cristal foi minimizada, e o volume ótimo da célula unitária [11] e o módulo de compressibilidade foram determinados. O bom ajuste entre os cálculos e os dados experimentais para  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, um composto com propriedades bem conhecidas, incentivou o desenvolvimento de estudos envolvendo este composto “desconhecido” formado por C e N. A síntese de  $\beta$ -C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> produziria um material potencialmente muito importante não somente para o avanço tecnológico mas também de um ponto de vista mais básico, e daria credibilidade às predições teóricas [9]. Assim, mesmo que o composto predito não pudesse ser sintetizado ou se fosse instável em circunstâncias normais, outros compostos C<sub>x</sub>N<sub>y</sub> com propriedades igualmente interessantes poderiam ser formados.

Do ponto de vista da física, química, ciências dos materiais, astronomia, ciência planetária, engenharia eletrônica e engenharia mecânica, o nitreto de carbono pode se tornar um material extremamente importante para o avanço tecnológico [7]. Por exemplo, fabricantes de discos rígidos de computador faziam revestimento dos discos com carbono hidrogenado para proteger os discos e até 1997 muitos fabricantes haviam adotado C-N amorfo que, apesar de não ter a dureza do diamante, possui um desempenho algumas vezes melhor que o carbono hidrogenado.

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

Os estudos de Liu e Cohen [8, 9, 10] deram um grande impulso às atividades de pesquisa para encontrar um método adequado para sintetizar

$C_3N_4$  cristalino [12, 13, 14]. Wixon [15] usou choque de compressão de nitrogênio contendo materiais orgânicos, mas conseguiu produzir somente diamante. Maya [14] preparou vários compostos orgânicos em um vaso fechado com o nitrogênio gasoso a pressão média, mas não obteve nenhuma evidência da ligação  $sp^3$  do carbono e das vibrações de C-N. Sekine *et al.* [16] sintetizaram o nitreto de carbono grafítico usando o mesmo método usado por Maya, mas a altas temperaturas e pressões, e propuseram para este material uma estrutura polimérica similar àquela proposta por Cuomo [4]. Usando o método de RF *sputtering* com alvos de grafite em um plasma misto de Ar e  $N_2$ , Tornø [17] cresceu amostras amorfas de nitreto de carbono incorporadas de N de ordem de 30%.

A maioria das tentativas de sintetizar o nitreto de carbono, concentra-se na tentativa da síntese de  $\beta-C_3N_4$ , por métodos de deposição de filmes finos, com impacto de partículas hipertérmicas. Até o momento, dois grupos reivindicam que haviam conseguido obter, com sucesso, filmes que seriam ao menos parcialmente formados por  $\beta-C_3N_4$  cristalino. Yu *et al.* [13] usou o método de RF *diode sputtering* com um alvo puro de grafite numa atmosfera de  $N_2$ . Niu *et al.* [18] obteve seus filmes usando uma combinação do método de “remoção” de carbono por laser pulsado (*laser ablation*) e exposição simultânea a um feixe iônico de nitrogênio de baixa energia. A evidência crucial da presença de  $\beta-C_3N_4$  nos materiais de nitreto de carbono produzidos por ambos os grupos é que o resultado obtido pela difração de elétrons apresenta as características que eles consideram consistentes com a teoria para este sólido  $\beta-C_3N_4$ . Em ambos os casos, os filmes apresentaram uma deficiência na incorporação de nitrogênio e somente pequeníssimos grãos de  $\beta-C_3N_4$  poderiam estar presentes em uma matriz grafítica.

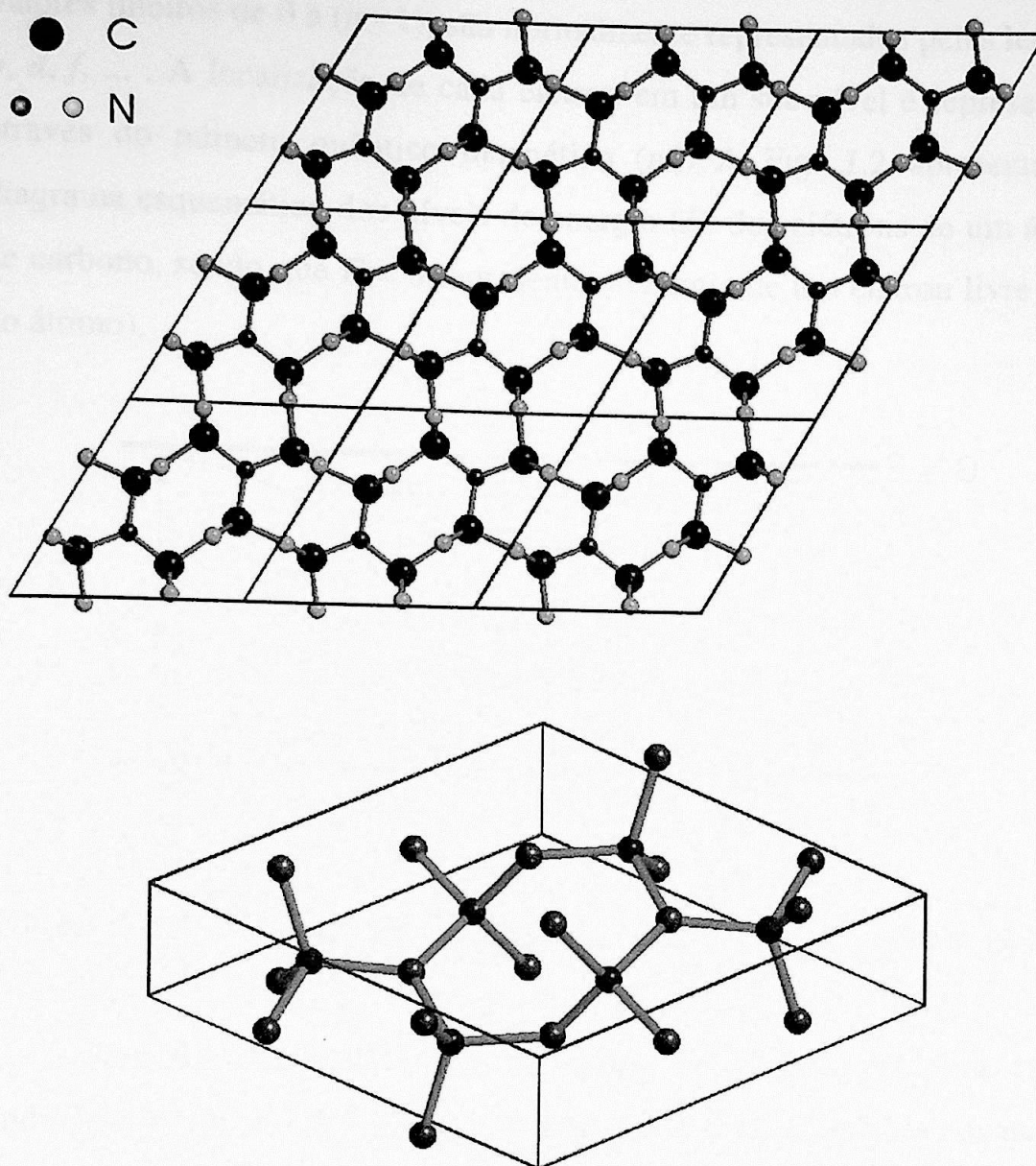


Figura 1.1. Estrutura do  $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$  no plano a-b [<sup>57</sup>], proposta por Liu e Cohen.

## 1.2. Hibridização do carbono

O átomo de carbono possui seis elétrons orbitando ao redor do núcleo. Essas órbitas representam os estados discretos de energia (estados quânticos) caracterizados pelo número quântico principal  $n$  ( $n = 1, 2, 3, \dots$ ). Em cada orbital  $n$  podem existir os diferentes sub-níveis de energia designados pelo número quântico azimutal ( $l$ ) que podem assumir os

valores inteiros de 0 a  $(n - 1)$ ; são normalmente representados pelas letras  $s$ ,  $p$ ,  $d$ ,  $f$ , ... . A localização de cada elétron em um sub-nível é representada através do número quântico magnético ( $m$ ). A Fig. 1.2 apresenta um diagrama esquemático dos níveis de energia ( $E$ ) dos elétrons de um átomo de carbono, sendo que  $E = 0$  representa a energia de um elétron livre (fora do átomo).

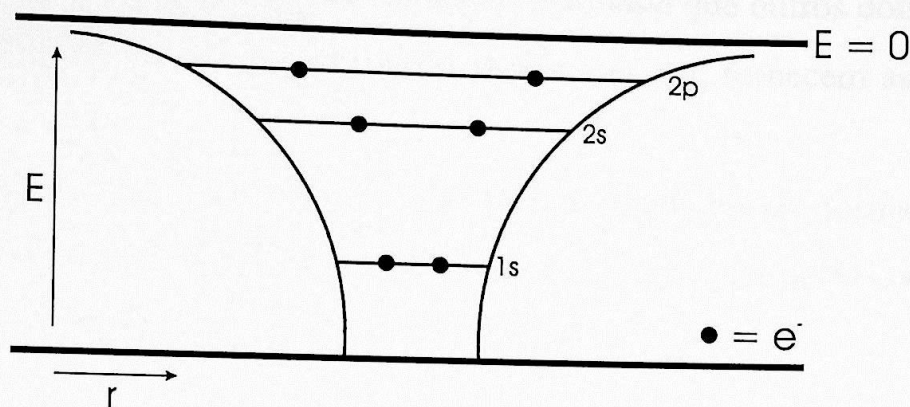


Figura 1.2. Níveis de energia dos elétrons de um átomo de carbono isolado.

A configuração eletrônica do átomo de carbono em seu estado fundamental é  $1s^2 2s^2 2p^2$ . Quando este átomo forma as ligações covalentes, não é apropriado discutir sua configuração eletrônica em termos de orbitais atômicos  $\phi_{nl}$  para os elétrons de  $2s$  e  $2p$ :

$$\phi_{2s} = f_{2s}(r)$$

$$\phi_{2p} = r^{-1}(x, y \text{ ou } z) f_{2p}(r)$$

onde  $f_{2s}(r)$  e  $f_{2p}(r)$  representam as partes radiais atômicas de  $2s$  e  $2p$ , respectivamente. Para isso será introduzido um conjunto de estados direcionados de um átomo em direção aos seus vizinhos mais próximos.

Por exemplo, o orbital hibridizado  $\Psi_{sp}$  é dado por:

$$\Psi_{sp} = f_{2s}(r) + (z/r) f_{2p}(r).$$

Este orbital mostra sua amplitude máxima quando  $\cos \theta = z/r = \pm 1$ , i.e., na direção do eixo Z, significando que  $\Psi_{sp}$  pode ser usado para descrever uma ligação entre o carbono e dois átomos ao longo do eixo Z (Fig. 1.3.a). Os dois elétrons oriundos dos orbitais de  $2s$  e  $2p_z$ , chamados elétrons *sigma* ( $\sigma$ ), formam as ligações fortes e estáveis, enquanto que outros dois elétrons nos orbitais de  $2p_x$  e  $2p_y$ , chamados elétrons *pi* ( $\pi$ ), fornecem as ligações fracas.

Na estrutura de grafite, as ligações fortes planares são formadas entre um átomo de carbono e três vizinhos mais próximos a partir dos orbitais de  $2s$ ,  $2p_x$ , e  $2p_y$  e este arranjo é denominado por  $sp^2$ :

$$\Psi_{sp^2} = f_{2s}(r) + [\pm (x/r) \pm (y/r)] f_{2p}(r).$$

O elétron no orbital de  $2p_z$  fornece a ligação fraca interplanar, porém, este é responsável pelo comportamento eletrônico semi-metálico no grafite (Fig. 1.3.b).

Ao contrário, os átomos na estrutura do diamante estão ligados tetraedricamente a quatro vizinhos mais próximos usando a combinação linear dos orbitais de  $2s$ ,  $2p_x$ ,  $2p_y$  e  $2p_z$  na configuração  $sp^3$  (Fig. 1.3.c) a seguir:

$$\Psi_{sp^3} = f_{2s}(r) + [\pm (x/r) \pm (y/r) \pm (z/r)] f_{2p}(r)$$

A diferença nos arranjos estruturais é a origem das variedades nas propriedades físicas do C.

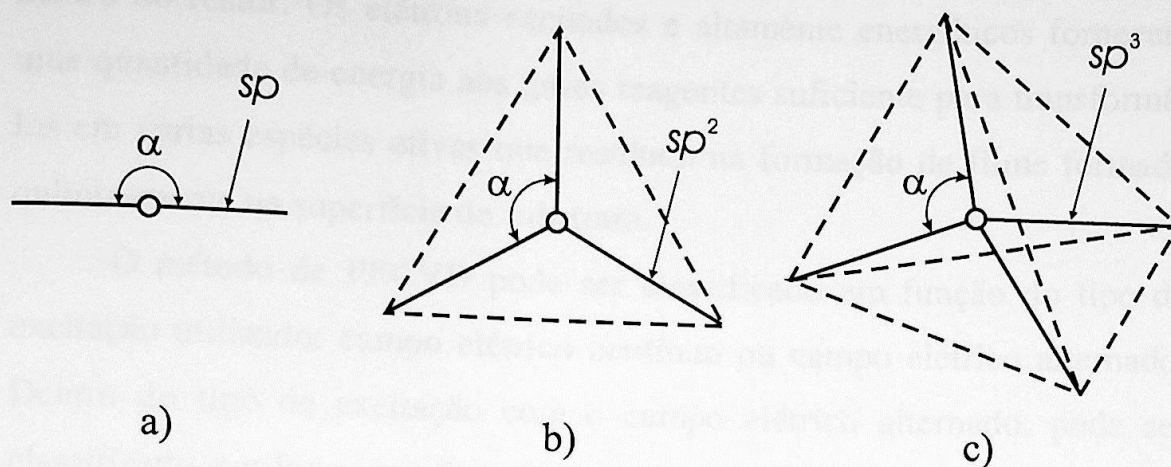


Figura 1.3. Representação esquemática da geometria de átomos de carbono hibridizados de maneira: a)  $sp$  onde  $\alpha = 180^\circ$ , b)  $sp^2$  onde  $\alpha = 120^\circ$ , c)  $sp^3$  onde  $\alpha = 109^\circ 28'$ .

### 1.3. Historia da produção de filmes de nitreto de carbono

A síntese de filmes finos de compostos de C e N tem sido realizada usando alguns métodos de deposição, como a deposição química de vapor (*Chemical Vapor Deposition* : CVD), *sputtering* reativa, *laser ablation*, e deposição assistida por feixe de íons (*Ion Beam Assisted Deposition* : IBAD), para que a composição química do filme (N/C) atinja a estequiometria (N/C = 4/3) como o primeiro objetivo. Será apresentada abaixo uma breve história da produção de filmes finos de nitreto de carbono pelos métodos de deposição acima mencionados.

#### 1.3.1. CVD plasma

O método de deposição química de vapor assistido por plasma (*Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition* : PECVD) utiliza um campo elétrico (contínuo ou alternado) que excita os elétrons e conseqüentemente os gases para iniciar e manter uma descarga luminosa

dentro do reator. Os elétrons excitados e altamente energéticos fornecem uma quantidade de energia aos gases reagentes suficiente para transformá-los em várias espécies ativas que resultam na formação de filme formado quimicamente na superfície de substrato.

O método de PECVD pode ser classificado em função do tipo de excitação utilizado: campo elétrico contínuo ou campo elétrico alternado. Dentro do tipo de excitação com o campo elétrico alternado, pode ser classificado, conforme sua frequência, em baixa frequência, radiofrequência (RF) ou microondas. O tipo mais utilizado nesta classificação é o método de campo elétrico de RF para a deposição dos filmes amorfos. Neste caso podem ser estabelecidas ainda algumas classificações em função de: forma de acoplamento do campo elétrico (ou potência) de RF; posição dos eletrodos; seleção do gás reagente, entre outras. Dependendo do tipo de acoplamento da potência de RF, os processos de PECVD podem ser agrupados em duas categorias: reatores com eletrodos externos e acoplamentos indutivos, e reatores com eletrodos internos e acoplamento capacitivo.

O plasma é gerado pela aplicação do campo elétrico de RF a um gás a pressão baixa. Através disso, criam-se elétrons livres dentro da região de descarga. Os elétrons ganham energia do campo elétrico e colidem com as moléculas do gás; então, acontecem a dissociação e a ionização dos gases reagentes.

A temperatura baixa do substrato é uma das vantagens do método PECVD e, de fato, a PECVD fornece um método de deposição de filmes sobre substratos que não tenham estabilidade térmica para aceitar revestimento por outros métodos. A maior importância do método PECVD está na formação de nitreto de silício e  $\text{SiO}_2$  sobre metais.

Uma boa quantidade de trabalhos foram feitos por este método na tentativa de produzir filmes de nitreto de carbono, em consequência do

grande sucesso que apresentou o referido método para produzir filmes de diamante. Por exemplo, tem sido mostrado que filmes de nitreto de carbono amorfo hidrogenado, a-C(N):H, depositado com misturas de CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> gasosos podem ser tão duros quanto o diamante [19]. A razão de composição observada usando plasmas de microondas foi determinada pela razão N<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> dos gases, mas comumente o valor obtido foi menor que 0,3 [42,58,59]. Em geral, os filmes depositados pela PECVD são amorfos, com poucas ligações entre C e N e a razão de composição N/C = 0,14–0,22 em temperaturas do substrato de 70°C e 250°C [19].

### 1.3.2. *Sputtering* reativo

O método de *sputtering* será abordado extensamente no capítulo 2 então nesta sub-seção será feita uma observação dos trabalhos já realizados pelo referido método. Esse método tem sido encontrado para produzir filmes de nitreto de carbono com algumas propriedades melhoradas. Recentemente foi descoberta experimentalmente uma estrutura plana parecida com a de grafite em filme fino de nitreto de carbono preparado com o método *sputtering* reativo, porém esses planos basais estão curvados com características de *fullerene* [20]. A curvatura do plano basal é devida à incorporação de pentágonos na estrutura hexagonal, facilitando a articulação entre os planos basais por átomos de C hibridizados sp<sup>3</sup>. No entanto o valor de N/C foi de 0,2. Yeh *et al.* [21] relataram que os filmes de nitreto de carbono têm uma redução no coeficiente de fricção comparado com o dos filmes a-C:H. Sem embargo, todos seus filmes foram uma mistura amorfa de C e nitreto de carbono. Holloway *et al.* [22] usando o método de DC *sputtering* em atmosfera de N<sub>2</sub>/He gasosos, concluíram que seus filmes são provavelmente uma mistura de carbono amorfo e o paracianogênio, e o valor obtido de N/C foi de 0,7–1,0. Alguns filmes

feitos usando o método de RF sputtering com misturas de N<sub>2</sub>/Ar gasosos mostram que N/C é de 0,40–1,33 [23, 24].

### 1.3.3. *Laser ablation*

O feixe de laser tem sido usado em duas formas: remoção de alvo de grafite por laser pulsado (*excimer*, Nd:YAG ou lasers de CO<sub>2</sub>) na atmosfera de N<sub>2</sub> gasoso ou NH<sub>3</sub> gasosa, com ou sem bombardeamento iônico do substrato (*laser ablation*); reações químicas induzidas por laser entre substâncias precursoras na fase gasosa ou líquida [19].

No método de *laser ablation* sem bombardeamento por feixe de nitrogênio ou sem descarga secundária para gerar íons de nitrogênio é difícil obter altos níveis de incorporação de N na deposição de filme de nitreto de carbono. As moléculas de nitrogênio adsorvidas no grafite são decompostas e as principais espécies formadas são C<sub>x</sub> (x = 1-4) e CN. As quantidades relativas dessas dependem da pressão do gás N<sub>2</sub> no ambiente e da fluência e comprimento de onda do laser. É comprovada que num ambiente de N<sub>2</sub> são produzidos muitas ligações de C e N, no entanto no ambiente de NH<sub>3</sub> a formação de ligações de C e C é maior e muito pouca produção de compostos de C e N é evidente [25, 26].

Niu *et al.* [18] prepararam filmes finos de nitreto de carbono usando o método *laser ablation* e a exposição simultânea a um feixe iônico de nitrogênio de baixa energia no substrato e concluíram que: a razão de composição N/C dos filmes foi diretamente proporcional ao fluxo do gás N<sub>2</sub> e seu valor máximo obtido foi de 0,82; os filmes preparados são termicamente resistentes a altas temperaturas e mostram uma dureza comparável à do diamante; há a presença de cristalitos posicionados no interior dos filmes e a estrutura cristalina provável desses cristalitos é de β-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Este resultado é similar ao apresentado por Xu *et al.* que usou o mesmo método [27] obtendo o valor da razão de composição N/C de 0,6.

### 1.3.4 Deposição assistida por feixe de íons

Neste método, a deposição de C a vácuo sobre um substrato é combinada com a irradiação simultânea por íons de N. Os íons com uma energia de centenas de eV até dezenas de keV penetram em um substrato e chocam-se com átomos depositados sobre este, impelindo-os da superfície para dentro; a seguir é formada, dentro do substrato, uma nova fase intermediária mista de elementos do substrato, íons incidentes e átomos. A formação dessa nova fase intermediária aumenta, conseqüentemente, a aderência do filme depositado.

Ogata, Fujimoto e Chubaci [<sup>12,28,29</sup>] mostraram um resultado de que a dureza máxima de 63 GPa, dos filmes obtidos, ocorreu quando o valor da N/C foi correspondente à estequiometria e a energia de íons de nitrogênio foi de 0,5 ou 0,8 keV. Nesse trabalho foi demonstrada uma forte correlação entre a dureza e a presença de ligações C≡N nos filmes produzidos. Além disso, eles tentaram explicar a composição química dos filmes usando o programa de simulação (*TRIM DYNamic* : T-DYN) e a formação de ligações de C e N considerando o conceito *thermal spike* e o alcance dos íons calculado com o programa (*Transport of Ions in Matter* : TRIM). Porém, o resultado obtido com a técnica de difratometria por raios-X (*X-ray Diffraction* : XRD) indicou que todos os filmes produzidos foram amorfos.

## 1.4 Objetivos do trabalho

Como mostra a seção anterior, o estudo teórico sobre  $\beta$ -C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> procede-se atualmente ao experimental e o mecanismo de formação e crescimento deste material ainda não é estabelecido. É importante, sem dúvida, estudar sistematicamente esse mecanismo.

Para alcançar esse objetivo, pretendemos: (1) preparar os filmes de nitreto de carbono usando um sistema de RF *magnetron sputtering* reativo,

variando o fluxo relativo do gás  $N_2$  em relação do gás Ar e a pressão de trabalho dentro da câmara de *sputtering*; (2) caracterizar esses filmes produzidos em termos das propriedades estruturais e composicionais, usando as técnicas de: espectroscopia do infravermelho por transformada de Fourier (*Fourier Transform Infrared* : FTIR), espectroscopia de fotoeletrons induzidos por raios X (*X-ray Photoelectron Spectroscopy* : XPS) e a análise de detecção de espalhamento de partículas em recuo elástico (*Elastic Recoil Detection Analysis* : ERDA). Esses estudos serão complementados pela perfilometria utilizada para a medida de espessura dos filmes e pelos testes de dureza *Knoop* para observar o comportamento mecânico dos filmes; (3) Correlacionar as características dos filmes acima observadas com os parâmetros usados na produção dos filmes.

A presente tese consiste de cinco capítulos. No próximo, serão descritos os métodos de deposição com *sputtering*. No capítulo 3, apresentar-se-ão as técnicas de caracterização dos filmes finos: perfilometria, FTIR, XPS, ERDA e ensaios de Dureza *Knoop*. O capítulo 4 descreverá os resultados experimentais obtidos com as técnicas acima mencionadas e a discussão dos resultados. No último capítulo serão mostradas as conclusões deste trabalho.

## CAPÍTULO 2

### MÉTODO DE DEPOSIÇÃO

---

O estudo da produção de filmes finos a partir de descargas elétricas iniciou-se em 1852, quando Grove [<sup>30</sup>] observou os primeiros resultados de deposição metálica obtidos por meio de descargas de um catodo. Dessa maneira surgiu o método chamado *sputtering* que, já em 1877, foi usado para coberturas de espelhos, desenvolvendo-se e dando origem aos diferentes sistemas de formação de filmes por bombardeamento de íon. Por volta de 1857 pensa-se ter sido Faraday [<sup>31</sup>] o pioneiro na formação de filmes por evaporação ao explodir fios metálicos, tipo fusíveis, em atmosfera inerte.

O desenvolvimento de filmes finos alcançado pela tecnologia de vácuo e pelos equipamentos de evaporação expandiu-se por diferentes campos de aplicação como: espelhos especiais, fabricação de tubos de raios catódicos e circuitos eletrônicos.

Assim existem diferentes métodos para a formação de filmes finos e são classificados em duas categorias: a PVD, na qual os átomos passam para a fase gasosa por meio de mecanismos físicos, incluindo a evaporação com bombardeamento por alguma forma de partículas energizadas, e a CVD, na qual as reações químicas ocorrem na fase gasosa para a deposição de um composto sólido juntamente com suas combinações e hibridizações. Para a produção de filmes de nitreto de carbono tem-se usado uma infinidade de métodos como *sputtering*, *laser ablation*, IBAD, ... etc.. Nesse contexto concentra-se no método de *sputtering* como sendo um método de deposição PVD utilizado no presente trabalho, o qual será detalhada na próxima sub-seção.

## 2.1. Método de *Sputtering*

O método de *sputtering* é um dos métodos mais importantes para a deposição de filmes finos [32]. O princípio do processo de deposição é transferir átomos removidos, através de impacto de íons gasosos, da superfície de um alvo sólido para um substrato onde serão realizados a formação e o crescimento do filme. As demandas, tais como alta taxa de deposição, ambiente mais limpo para a deposição de filme, aplicabilidade geral de todas as classes de materiais, além de: a introdução de radiofrequência (RF) e de variantes de *magnetron* e a disponibilidade de alvos de alta pureza e de gases, estenderam a capacidade do método de *sputtering* e ajudaram a promover a popularidade da deposição por este método.

O método de *sputtering* é dividido em quatro categorias: (1) DC, (2) RF, (3) *Magnetron* e (4) Reativo, porém, há variantes dentre cada categoria e híbridos entre categorias (por exemplo, RF reativo). A seguir será explicada brevemente cada categoria.

### 2.1.1. DC *sputtering*

O sistema de DC *sputtering* é o mais simples de todos e constituído por dois eletrodos planos, catodo e anodo. O alvo é situado no catodo e os substratos sobre os quais o material do alvo será depositado são colocados no anodo refrigerado com água. Quando a pressão de gás Ar dentro da câmara de *sputtering* chega a uma faixa de alguns mTorr a 100 mTorr, é aplicada entre os eletrodos uma tensão de alguns kilovolts através de uma resistência de 1 a 10 k $\Omega$  para criar um plasma. Os íons de Ar<sup>+</sup> neste plasma são acelerados em direção ao catodo, atacando assim o material do alvo; átomos removidos da superfície do alvo são depositados sobre os substratos, formando filmes finos.

No processo de DC *sputtering*, as correntes iônicas da descarga luminescente são relativamente baixas, significando um baixo fluxo de íons bombardeando o alvo. Este fato resulta em baixa taxa de deposição do filme e, conseqüentemente uma desvantagem deste método. Outra desvantagem desse método é a impossibilidade de se fazer *sputtering* em materiais isolantes. Como as cargas elétricas não escoam ou escoam muito pouco nesses materiais usados como alvo, esses materiais iriam se carregar positivamente de modo muito rápido, anulando a diferença de potencial entre os eletrodos e extinguindo a descarga.

A seguinte sub-seção mostra como essas desvantagens foram superadas com o acoplamento de uma fonte de RF.

### 2.1.2. RF *sputtering*

O sistema de RF *sputtering* foi criado com o propósito de fazer deposição de materiais isolantes. O mecanismo de deposição é igual ao do método de DC *sputtering* e a única diferença entre os dois sistemas está na fonte de potência; uma fonte DC no sistema de DC *sputtering* e uma de RF no sistema de RF *sputtering*.

Os sistemas de *sputtering* tipicamente operam no intervalo de freqüência entre 5 e 40 MHz, que está dentro da faixa alocada para freqüências de uso industrial, de modo a não interferir nas comunicações. A freqüência geralmente utilizada é de 13,56 MHz, garantindo que os íons incidentes (cujas velocidades são muito menores que as dos elétrons) não tenham tempo suficiente para neutralizar completamente o alvo.

Devido ao fato de a onda de RF ser oscilante, o potencial do alvo também irá oscilar, embora o seu valor médio seja fortemente negativo. O alvo será bombardeado alternadamente por íons e por elétrons e assim a carga total média no alvo será exatamente nula. Dessa forma a deposição de materiais isolantes se torna possível.

Um sistema de RF *sputtering* requer um sistema de ajuste entre as impedâncias da fonte de potência e da descarga. Pois a impedância de uma fonte de RF é quase sempre de uns  $50 \Omega$  e a impedância da descarga é da ordem de 1 a  $10 \text{ K}\Omega$ .

Note-se que nos sistemas de RF *sputtering* a pressão de gás na câmara de *sputtering* é sustentada na ordem de 1 mTorr para manter o plasma. A área do catodo é muito menor que a área do anodo e esta configuração assimétrica de eletrodos induz um *bias* DC negativo no catodo, o qual provoca que os íons positivos do gás trasladem-se até o alvo.

No presente trabalho foi usada uma fonte de RF para a deposição de filmes finos de nitreto de carbono.

### 2.1.3. *Magnetron sputtering*

Os filmes estudados no presente trabalho foram depositados com o método de *magnetron sputtering*. Nessa sub-seção este método será detalhadamente apresentado, com os aspectos teóricos sobre o processo de *sputtering* e a influência da presença de um campo magnético neste mecanismos.

Quando um feixe de íons colide com o material do alvo, podem ocorrer diversos fenômenos, conforme a Fig. 2.1. Estes fenômenos dependem da massa do íon incidente, de sua energia cinética e do ângulo de incidência. Dependem, ainda, da massa e da energia de ligação entre os átomos do material do alvo.

Quando um íon proveniente do plasma colide com um átomo na superfície do material do alvo, o íon transfere parte de sua energia para este átomo, então a fração de energia cinética transferida será dada por [<sup>32</sup>]:

$$\frac{E_2}{E_1} = \frac{4m_1m_2}{(m_1 + m_2)^2} \cos^2 \beta,$$

onde  $E_1$  e  $E_2$  são as energias cinéticas do íon antes e depois da colisão, respectivamente;  $m_1$  e  $m_2$ , as massas do íon e do átomo, respectivamente;  $\beta$ , o ângulo de espalhamento do íon. Assim, para  $\beta = 0$  tem-se a condição de máxima transferência de energia do íon para o átomo do alvo.

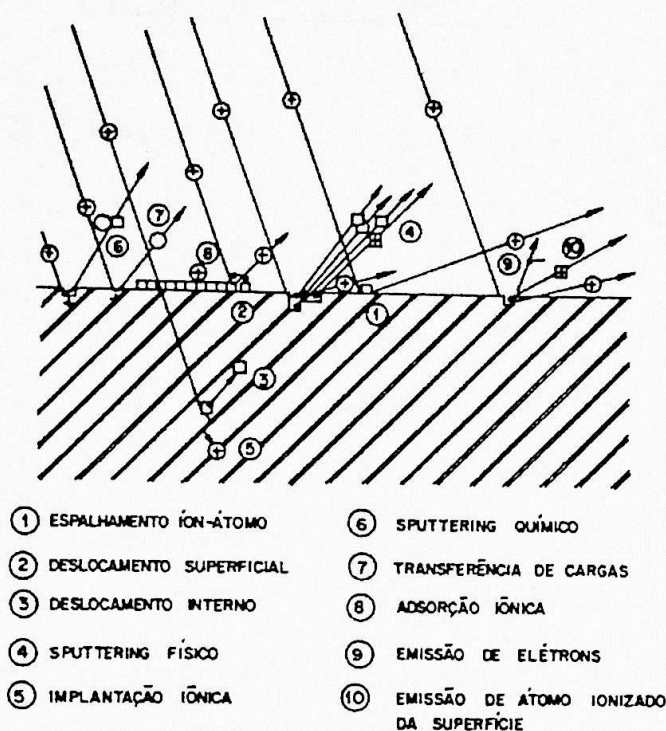


Figura 2.1. Processos que podem ocorrer na interação entre íons e a superfície do alvo.

Tanto a distribuição angular de escape dos átomos ejetados, quanto a eficiência de *sputtering*, ou seja, o número de átomos ejetados por íon incidente, são dependentes dos seguintes fatores: material do alvo, massa e energia do íon incidente, ângulo de incidência. A Fig. 2.2 apresenta de

maneira esquemática a distribuição angular dos átomos ejetados de um alvo.

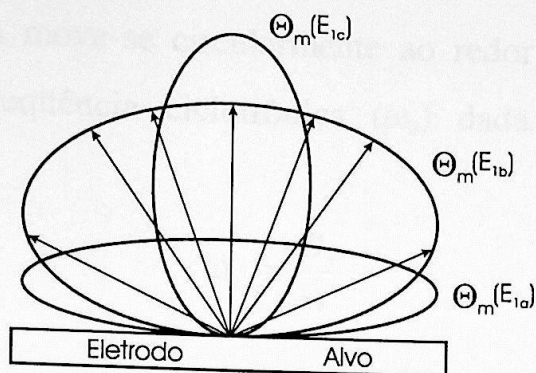


Figura 2.2. Distribuição angular de escape dos átomos ejetados. Na ilustração temos  $E_{1a} < E_{1b} < E_{1c}$  e o ângulo de incidência igual a zero.

Somente os átomos no interior do ângulo sólido delimitado pelo substrato atingirão o substrato. Uma outra atenuação é causada pelas colisões entre os átomos ejetados e as partículas no plasma, resultando em baixa taxa de deposição.

Uma maneira de minimizar este problema é embutir ímãs permanentes no catodo, originando um campo magnético ( $\vec{B}$ ) estacionário na região do catodo. Uma partícula com carga elétrica ( $q$ ), massa ( $m$ ) e velocidade ( $\vec{v}$ ), na presença deste campo ( $\vec{B}$ ) e do campo elétrico ( $\vec{E}$ ) proveniente da fonte de potência utilizada para produzir o plasma, move-se segundo a equação:

$$\frac{d\vec{v}}{dt} = \frac{q}{m}(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}).$$

Quando  $\vec{B} = 0$  e  $\vec{E} = \vec{E}_o$ , tem-se como resultado a partícula em movimento retilíneo ao longo de um eixo paralelo ao  $\vec{E}$ , com aceleração constante dada por  $a_o = qE_o/m$ .

Invertendo-se a situação, isto é,  $\vec{E} = 0$  e  $\vec{B} = \vec{B}_o(z)$ , encontra-se:

$$\frac{d^2 v_x}{dt^2} = -\omega_c^2 v_x$$

ou seja, a partícula move-se circularmente ao redor da linha do campo magnético, com frequência ciclotrônica ( $\omega_c$ ) dada pela equação pela seguinte equação:

$$\omega_c = \frac{eB_o}{m}$$

como mostra esquematicamente a Fig. 2.3. A velocidade ao longo desta linha não depende do valor do campo magnético. O seu raio de giração, conhecido como raio de Larmor, é dado pela equação:

$$r_L \equiv \frac{mv_{perp}}{|q|B_o} = \frac{m}{|q|B_o} \left( \frac{kT}{m} \right)^{1/2} = \frac{(kTm)^{1/2}}{|q|B_o}$$

onde  $v_{perp}$  é o componente da velocidade da partícula perpendicular ao campo magnético;  $kT$ , a energia;  $B_o$ , o módulo do campo magnético.

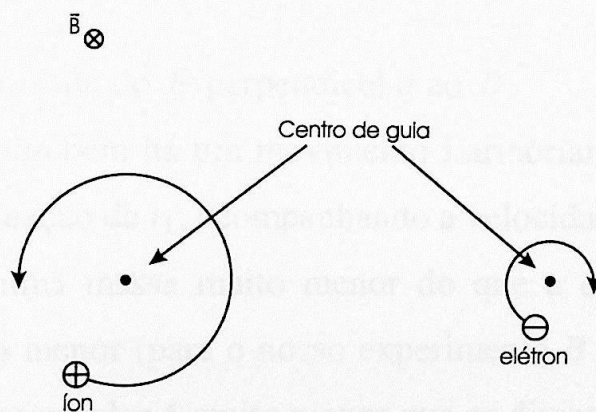


Figura 2.3. Movimentos de elétron e íon positivo sob ação de um campo magnético  $\vec{B} = \vec{B}_o(z)$  com  $\vec{E} = 0$ .

A presença simultânea dos dois campos  $\vec{E}$  e  $\vec{B}$  uniformes e estacionários dá origem aos seguintes tipos de movimentos da partícula carregada:

Se o  $\vec{E}$  for paralelo ao  $\vec{B}$ , então haverá movimento uniformemente acelerado na direção do  $\vec{B}$ ;

Se o  $\vec{E}$  for perpendicular ao  $\vec{B}$ , a partícula percorrerá uma trajetória perpendicular tanto ao  $\vec{E}$  quanto ao  $\vec{B}$ , como mostra a Fig. 2.4. A velocidade associada a este movimento é conhecida como velocidade de deriva ( $v_d$ ) e não depende da carga e nem da massa da partícula. Esta velocidade é dada por:

$$\vec{v}_d = \frac{\vec{E} \times \vec{B}}{B^2}$$

cujo módulo é:

$$v_d = \frac{E_{\text{perp}}}{B}$$

onde  $E_{\text{perp}}$  é componente do  $\vec{E}$  perpendicular ao  $\vec{B}$ .

Neste caso também há um movimento Larmoriano com o centro de guia, dado pela equação de  $r_L$ , acompanhando a velocidade de deriva. Como o elétron possui uma massa muito menor do que a do íon, seu raio de Larmor  $r_L$  é muito menor (para o nosso experimento  $B = 160$  G, logo  $r_L = 0,42$  mm). Como esse valor é muito menor que as dimensões da câmara, os elétrons ficam aprisionados em trajetórias espirais ao longo da resultante  $\vec{E} \times \vec{B}$ , permanecendo um tempo maior no interior da descarga. Este fato ocasiona um maior número de colisões ionizantes, e conseqüentemente um aumento na densidade de íons. Com isso há um aumento no fluxo desses

íons em direção ao alvo, produzindo uma elevação no número de átomos ejetados e, portanto, na taxa de deposição.

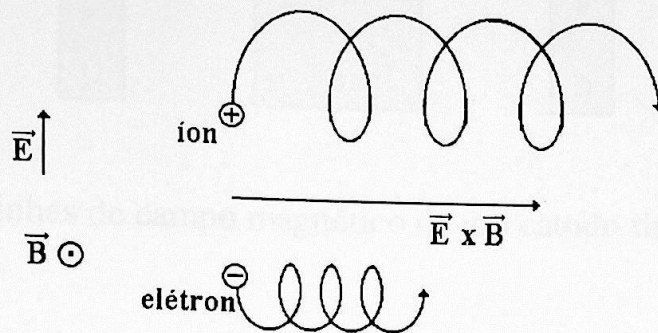


Figura 2.4. Movimento de uma partícula sob ação de um campo magnético  $\vec{B}$  perpendicular a um campo elétrico  $\vec{E}$ .

Em um modelo mais realista de um catodo do tipo *magnetron*, mostrado na Fig. 2.5, o campo magnético além de ser não-uniforme, possui ainda uma curvatura. Supondo que a não uniformidade seja unidimensional, há o surgimento de um gradiente do  $\vec{B}$  que é perpendicular ao  $\vec{B}$ . A curvatura de  $\vec{B}$  (para  $\vec{B}$  não uniforme) provoca outra deriva que dá origem a uma força centrífuga. Essa força tende a retirar as partículas da região do catodo. Estes dois efeitos combinados dão origem a uma velocidade de deriva final dada por:

$$\vec{v}_{r+gradB} = \frac{m \vec{R}_c \times \vec{B}}{q R_c^2 B^2} (v_{par}^2 + \frac{1}{2} v_{perp}^2)$$

onde  $R_c$  é o raio de curvatura do  $\vec{B}$  e,  $v_{perp}$  e  $v_{par}$  são, respectivamente, os componentes da velocidade da partícula perpendicular e paralelo em relação ao campo magnético.

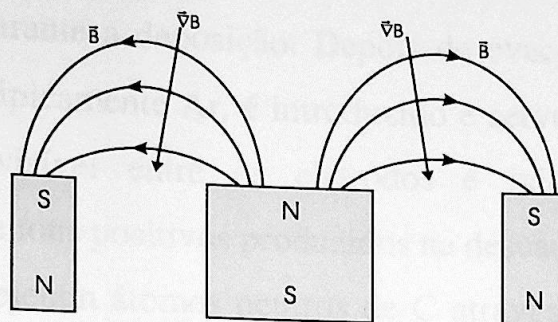


Figura 2.5. Linhas de campo magnético de um catodo tipo *magnetron*.

No método de *magnetron sputtering*, um campo magnético é sobreposto no campo elétrico e os elétrons sob esta situação sofrem a força de Lorentz. É claro que o campo magnético prolonga o tempo de permanência dos elétrons no plasma, aumentando a probabilidade de colisão com íons.

#### 2.1.4. *Sputtering* reativo

No método de *sputtering* reativo, os filmes finos de compostos podem ser produzidos na presença de um gás reativo na câmara de *sputtering*. Este gás misturado com o gás inerte reage quimicamente com o material do alvo. Os compostos mais comuns produzidos pelo método de *sputtering* reativo são: óxidos ( $O_2$  como gás reativo), nitretos ( $N_2$  ou a  $NH_3$ ), carbetos ( $CH_4$ ,  $C_2H_2$ ,  $C_3H_8$ ), sulfetos ( $H_2S$ ), ...etc [32].

Neste trabalho foi empregado um método de RF *sputtering* com o *magnetron* no alvo, e o  $N_2$  gasoso como gás reativo.

#### 2.1.5. O sistema de RF *magnetron sputtering*

O sistema de deposição pertencente ao Laboratório de Sistemas Integráveis da EPUSP é mostrado na Fig. 2.6. O alvo, uma placa de grafite é colocado no catodo que é conectado ao terminal negativo de uma fonte de potência de RF (alguns kV). O substrato voltado para o cátodo é aterrado e

mantido a  $90^{\circ}\text{C}$  durante a deposição. Depois de evacuação da câmara de *sputtering*, o gás, tipicamente Ar, é introduzido e serve como um meio em que a descarga visível entre os eletrodos é iniciada e sustentada. Microscopicamente íons positivos produzidos na descarga chocam-se com a placa de grafite e ejetam átomos neutros de C através da transferência de energia. Estes átomos entram e passam pela região de descarga em direção ao substrato para a deposição eventual sobre o filme crescente. Além disso, outras partículas (elétrons secundários, gases desorvidos, e íons negativos) assim como radiação (raios-X e fótons) são emitidas a partir do alvo. No campo elétrico os íons carregados negativamente são acelerados em direção ao substrato para o bombardeamento do filme.

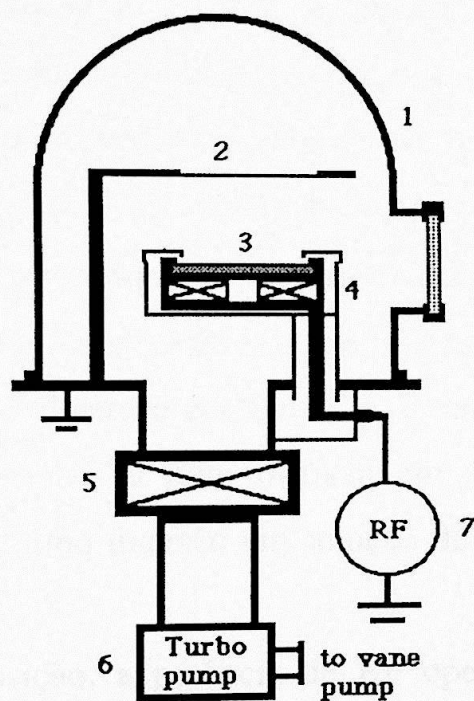


Figura 2.6. Sistema de RF *magnetron sputtering*: (1) campana metálica, (2) porta substrato, (3) alvo de grafite, (4) *magnetron* eletrodo, (5) válvula de gaveta, (6) bomba turbomolecular, (7) fonte de potência de RF (13,56 MHz).

### 2.1.6. Condições experimentais de deposição

Os filmes foram produzidos usando o sistema de RF *magnetron sputtering* reativo apresentado na sub-seção anterior. Este sistema é evacuado por uma bomba turbomolecular assistida por uma bomba mecânica a uma pressão de fundo de  $3 \times 10^{-4}$  Pa em 2 h, assim garantindo a limpeza no processo de produção dos filmes. Todos os filmes foram formados durante 5 min de deposição usando um alvo de grafite planar de 99,9999% de pureza e de 15 cm de diâmetro, em uma descarga de N<sub>2</sub> e Ar gasosos (99,999% de pureza) a uma pressão de trabalho de 0,4, 1,3 ou 2,0 Pa e a um fluxo total dos gases de 72, 50 ou 78 sccm; o fluxo relativo do gás de N<sub>2</sub> foi variado de 50 a 100%. A tabela 2.1 mostra as condições de deposição utilizadas para a formação dos filmes.

A distância entre o alvo e o substrato de Si(100) onde o filme seria depositado foi de 10 cm. Este substrato, de tipo n dopado com P, mede 7,5 cm de diâmetro e sua resistividade é de aproximadamente 10  $\Omega$ .m. Em cada deposição o substrato foi submetido a um processo de limpeza consistindo das seguintes etapas: imersão em água D.I. durante 5 min, em solução de ácido sulfúrico durante 10 min, imersão em água D.I. durante 5 min novamente, e por último imersão em solução de ácido fluorídrico durante 40 s.

Durante a deposição, a potência de RF operada em 13,56 MHz foi mantida constante a 350 W e uma tensão DC negativa ( $V_{DC}$ ) devida ao plasma que variou de 163 a 206 V foi detectada no alvo de carbono. O substrato cuja temperatura não foi controlada, porém medida por um termopar tipo K o qual indicava 90°C durante a deposição. Após cada deposição, a amostra (substrato e filme) foi resfriada à temperatura ambiente em vácuo por 10 min.

Tabela 2.1. Parâmetros de deposição dos filmes de nitreto de carbono.

Amostra	Pressão (Pa)	Fluxo relativo N <sub>2</sub> (%)	V <sub>DC</sub> (V)
CN1	0,4 (a 72 sccm*)	100	-170
CN2		90	-167
CN3		80	-165
CN4		70	-164
CN5		60	-163
CN6		50	-163
C1	1,3 (a 50 sccm*)	100	-176
C2		75	-168
C3		60	-172
C4		50	-165
C5	2,0 (a 78 sccm*)	100	-206
C6		75	-188
C7		60	-188
C8		50	-156

(\*) Unidade de fluxo de gás definida por: 1 sccm = 1cm<sup>3</sup> de volume de gás à pressão atmosférica em 25°C/min

# CAPÍTULO 3

## TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

---

As técnicas de caracterização constituem importantes ferramentas que permitem analisar e discutir os resultados experimentais dos filmes produzidos neste trabalho. Será apresentada a seguir uma breve descrição das técnicas experimentais utilizadas na caracterização dos filmes. Para cada técnica comentam-se brevemente o fundamento teórico no qual a técnica está baseada e os parâmetros de interesse que podem ser determinados.

### 3.1. Perfilometria

O perfilômetro é um instrumento eletromecânico que basicamente mede variações de planicidade dos filmes; o sensor usado no aparelho está composto por uma fina agulha de diamante que pode realizar movimentos horizontais sobre a superfície do filme, e as translações verticais que sofre a agulha durante o percurso são detectadas como as mudanças elétricas de um transformador diferencial variável linear (*Linear Variable Differential Transformer* : LVDT), cujo núcleo está acoplado mecanicamente ao mesmo eixo da agulha. A mudança produz um sinal elétrico proporcional ao deslocamento vertical da agulha, e o sinal na sua saída é amplificado, digitalizado através de um conversor A/D, processado, mostrado em um monitor de vídeo e armazenado na memória do computador em forma de dados para posterior manipulação. Pela alta sensibilidade do aparelho é necessário que este opere numa área que apresente um mínimo de vibrações mecânicas externas.

Para as medidas de espessura dos filmes de nitreto de carbono foi utilizado o perfilômetro Dektak-3030 pertencente ao LSI da EPUSP. O perfilômetro permite realizar medidas de espessura de alta precisão com uma margem de erro de  $\pm 60 \text{ \AA}$ . A agulha utilizada é de diamante com um diâmetro de  $12,5 \text{ }\mu\text{m}$ .

O lado do filme depositado de cada substrato foi coberto parcialmente com uma máscara metálica e submetido a um procedimento de corrosão do filme para a produção de um degrau, o qual foi necessário para executar essa medida com o perfilômetro. Em todos os casos a espessura do filme foi medida em três posições diferentes de cada filme, para a determinação da variação na espessura por motivo da não uniformidade da deposição. A não uniformidade da deposição representada pelo desvio padrão da média deu origem às barras de erro existentes nos gráficos apresentados no capítulo 4.

Para obter a máxima precisão o equipamento foi montado sobre uma mesa de isolamento vibracional numa área livre de vibrações excessivas, evitando fontes de ruídos externas que afetem o processo de medida.

### **3.2. Espectroscopia do infravermelho por transformada de Fourier**

A FTIR é uma técnica analítica muito importante para a identificação de compostos e a determinação de ligações químicas desconhecidas e de concentrações dessas ligações em amostra. Esta medida é reprodutível, não destrutível e altamente determinante para uma análise qualitativa e quantitativa de ligações químicas e da estrutura molecular existentes no filme depositado.

A radiação infravermelha foi descoberta por Herschel em 1800 e por volta de 1900 Coblentz obteve espectros de absorção no infravermelho de

grande número de compostos orgânicos em estados sólido, líquido e de vapor, e assim deu começo a uma poderosa técnica para a identificação de compostos e o estudo da estrutura molecular. De maneira simples, uma molécula pode ser considerada como os núcleos atômicos unidos por ligações químicas; estes núcleos atômicos podem ser representados por massas pontuais ligadas por molas de massa desprezível. Este sistema vibrante está caracterizado por um conjunto dos níveis de vibração com suas próprias energias e as transições podem ocorrer entre os níveis de vibração fundamentais e os excitados.

Ao incidir sobre a molécula uma radiação eletromagnética com uma frequência compreendida na região do infravermelho, a transição entre o nível de vibração fundamental e um excitado ocorre devido à variação periódica de seu momento dipolar elétrico, sendo a energia da radiação absorvida ou emitida pela molécula idêntica à da oscilação do dipolo. Como o comprimento de onda do infravermelho é bem maior que o tamanho da molécula, o campo elétrico do infravermelho  $\vec{E}$  pode ser considerado uniforme ao longo da molécula. Se a molécula possui um momento dipolar elétrico  $\vec{\mu}$ , surge a interação representada pelo produto escalar  $-\vec{\mu} \cdot \vec{E}$ . Quando o momento dipolar elétrico varia, conforme as vibrações da molécula, o modo vibracional se chama de ativo no infravermelho. Contrariamente se não existe variação no momento de dipolo, este modo vibracional se chama de inativo no infravermelho ao não se observar transição alguma.

Para interpretar o espectro vibracional é necessário um completo entendimento dos movimentos que ocorrem no sistema para cada frequência vibracional. É mais conveniente tratar do assunto dos modos vibracionais, considerando as coordenadas internas que descrevem os movimentos dos átomos, tais como: mudanças em comprimentos e em

ângulos de ligações e em ângulos de torção. As bandas no espectro do IR podem ser relacionadas tanto com a vibração longitudinal (*Stretching*) quanto com a vibração angular (*Bending*) de uma ligação química particular. É importante destacar, porém, que o problema é raramente simples, pois as frequências de vibração não dependem somente da natureza das ligações particulares entre dois átomos, mas também da própria molécula e de sua vizinhança. Muitas bandas de absorção no espectro do IR são devidas às vibrações acopladas, isto é, as vibrações que envolvem mais de um tipo de movimento ocorrendo na mesma frequência.

Alguns destes modos normais de vibração são mostrados na Fig. 3.1, os quais são definidos como vibrações fundamentais da molécula a seguir:

- Vibrações do tipo *stretching*, que são movimentos vibracionais periódicos de estiramento e relaxamento, produzindo uma banda de absorção distinguível no espectro do IR. Pode-se observar duas classes de movimento: o movimento **simétrico**, em que os dois átomos extremos movimentam-se para dentro e para fora em fase, e o movimento **assimétrico**, em que um átomo movimenta-se para dentro e o outro, para fora, alternadamente.

- Vibrações do tipo *bending*, em que o movimento vibracional ocorre na direção perpendicular à direção de ligação entre os átomos, neste caso pode-se distinguir quatro classes de movimento:

- (1) **Scissor** ou **tesoura** (*bending* propriamente dito). Os movimentos dos átomos estão no mesmo plano que conformam os átomos; o movimento vibracional está na direção perpendicular à direção de ligação entre os átomos;

- (2) **rocking** ou **oscilação**. Os movimentos dos átomos se realizam no mesmo plano que os átomos conformam e o ângulo entre as ligações dos átomos muda em relação ao movimento dos átomos em fase;
- (3) **wagging** ou **balanço**. Os átomos tomam lugar em fase para um lado e para outro do plano que os átomos conformam e não há mudança no ângulo entre as ligações dos átomos;
- (4) **twisting** ou **torção**. Os átomos movimentam-se como no caso *wagging*, mas seus sentidos de movimento são opostos.

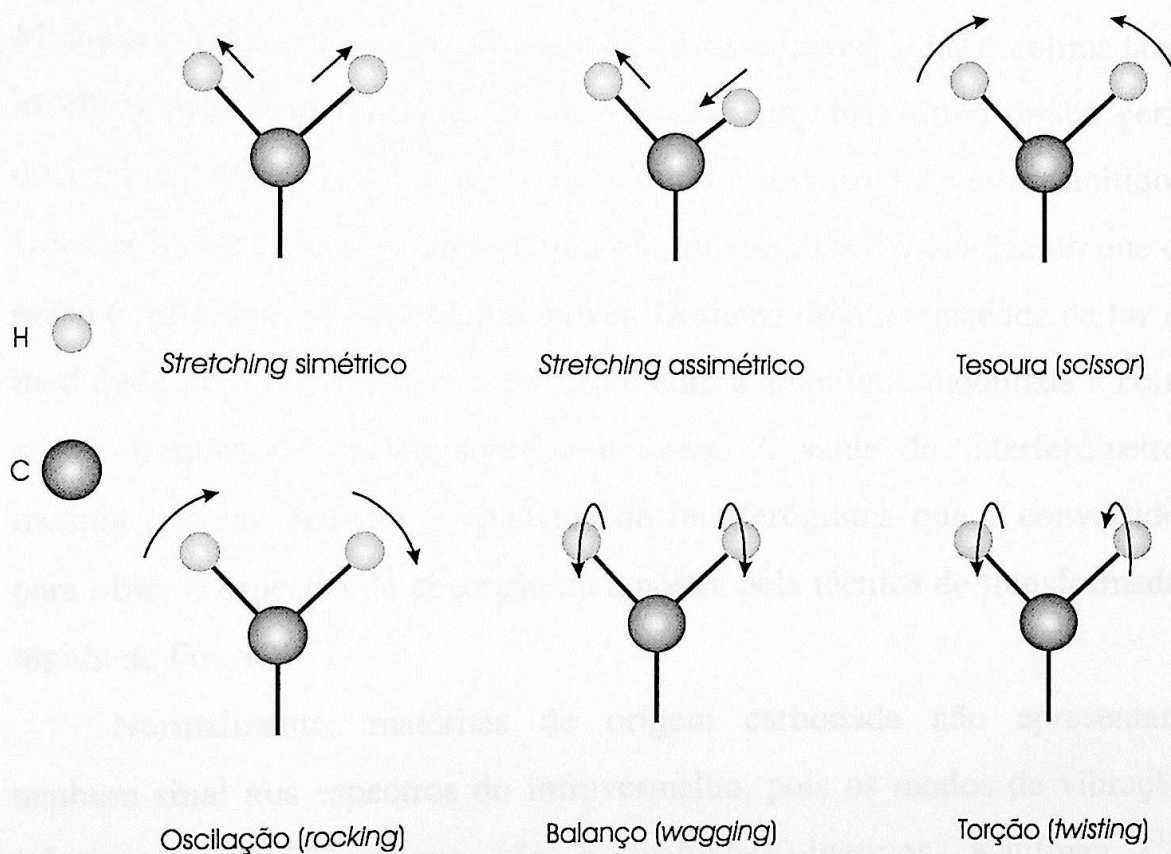


Figura 3.1. Representação esquemática dos diferentes modos normais de vibração *stretching* e *bending*.

O estudo experimental das vibrações moleculares pode ser realizado com um espectrômetro. De maneira elementar, um espectrômetro convencional consiste na utilização de um monocromador para selecionar um espectro (a frequência central  $\nu_0$  e a largura  $\Delta\nu$ ) da luz policromática proveniente de uma fonte infravermelha. A luz assim selecionada pelo monocromador é incidida sobre a amostra a ser estudada. A luz transmitida é observada no detector de maneira seqüencial em função da frequência  $\nu_0$ .

O avanço na tecnologia para o tratamento de sinais permitiu desenvolver espectrômetros baseados na interferometria e os modernos instrumentos podem ter sua faixa espectral estendida até  $10\text{ cm}^{-1}$ . Assim num espectrômetro da FTIR, baseado nos princípios do interferômetro de Michelson (Fig. 3.2), a luz emitida da fonte infravermelha é colimada e incide num divisor de feixe (*beam splitter*). Este dispositivo óptico gera dois feixes; 50% do feixe inicial é refletido e o outro 50% é transmitido. Um dos feixes é novamente refletido por um espelho fixo, enquanto que o outro é refletido por um espelho móvel. Deste modo a intensidade da luz é modulada pelo interferômetro e o feixe com a amplitude modulada e com várias frequências incide sobre a amostra. A saída do interferômetro medida por um detector é chamada de interferograma que é convertido para obter o espectro de absorção da amostra pela técnica de transformada rápida de Fourier.

Normalmente, materiais de origem carbonada não apresentam nenhum sinal nos espectros do infravermelho, pois os modos de vibração relacionados com carbono são normalmente inativos. Kaufman [<sup>33</sup>] mostrou, em 1989, que com a incorporação do nitrogênio nestes materiais, esses modos de vibração se tornam ativos ao infravermelho. Desta forma, é possível a análise destes materiais, usando a FTIR.

As medidas de FTIR para os filmes preparados neste trabalho foram realizadas em um espectrômetro fabricado pela Nicolet, modelo 560 ESR, instalado na *Osaka University*. Todos os espectros de FTIR foram medidos na região de  $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ , com resolução de  $1\text{ cm}^{-1}$ , no modo de absorbância. Cada espectro foi obtido com acumulação de 50 medidas. É preciso aclarar que o espectrômetro somente faz medida no modo de transmitância. Mas o sinal de transmitância é convertido no modo de absorbância pela seguinte equação:

$$A = -\log(T) \quad (3.1)$$

onde  $A$  é a absorbância e  $T$  é a transmitância.

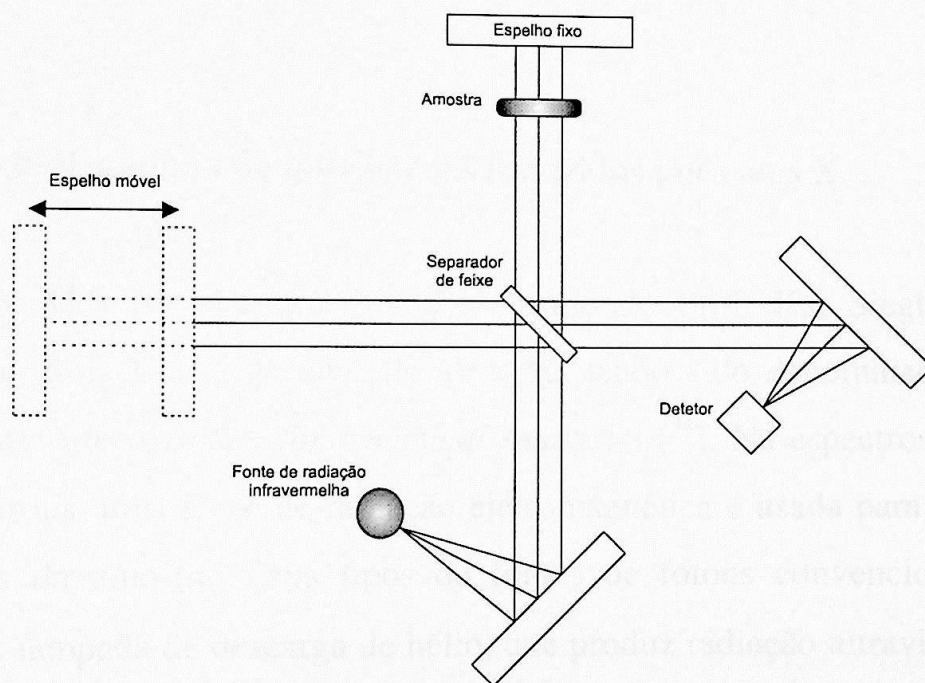


Figura 3.2. Diagrama de um espectrômetro baseado nos princípios do interferômetro de Michelson.

Os procedimentos seguidos para obter os espectros de FTIR dos filmes no modo de absorbância são os seguintes: medem-se o espectro de absorção do substrato no ambiente de ar seco e depois o espectro do

substrato com o filme depositado no ambiente de ar seco. O ar seco foi usado durante as medidas por motivo de reduzir a absorção das espécies presentes no ambiente. A contribuição do substrato ao segundo espectro é subtraída com um programa acessório do espectrômetro. Posteriormente cada espectro observado no modo de absorvância para um filme com a espessura  $x$  foi convertido no coeficiente de absorção  $\alpha$ , segundo a equação:

$$\alpha = \frac{A}{x \log(e)} \quad (3.2)$$

com a finalidade de fazer uma comparação direta entre os espectros dos filmes.

### 3.3. Espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios X

A XPS foi desenvolvida pelo grupo do Prof. Kai Siegbahn, em Uppsala, Suécia, nas décadas de 40 e 50, tendo sido denominada ESCA (*Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*) [34]. Na espectroscopia de fotoelétrons, uma fonte de radiação eletromagnética é usada para ejetar os elétrons da amostra. Dois tipos de fontes de fótons convencionais são usados: lâmpada de descarga de hélio, que produz radiação ultravioleta ( $h\nu = 21,2$  e  $40,8$  eV para He I e He II, respectivamente), dando origem à espectroscopia de fotoelétrons induzidos por ultravioleta (*Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy* - UPS); raios X moles ( $h\nu = 1486,6$  e  $1253,6$  eV para a linha  $K\alpha$  de Al e a de Mg, respectivamente), usados na XPS. Para a análise de superfícies, a XPS é muito mais eficiente que a UPS, pois a primeira é mais específica aos elétrons de valência. O rápido desenvolvimento na instrumentação, na interpretação dos resultados e nas

aplicações fez com que a XPS seja a mais poderosa técnica espectroscópica de superfícies na atualidade, sendo hoje empregada na análise de vários tipos de amostras (metais, polímeros, cerâmicas, compósitos, semicondutores e amostras biológicas, na forma de lâminas, fibras, pós, partículas e filmes).

Considera-se a configuração eletrônica de um átomo excitado por um fóton, descrita de forma esquemática na Fig. 3.3. mostrando um processo de fotoemissão.

O fotoelétron possui uma energia cinética  $E_K$  característica ao nível de energia de onde foi ejetado. Assim a energia cinética do fotoelétron é dada por:

$$E_K = h\nu - E_B - \phi$$

onde  $h\nu$  é a energia do fóton incidente;  $E_B$ , a energia de ligação do nível de energia em relação ao nível de vácuo;  $\phi$ , a função de trabalho. A contribuição da  $\phi$  é compensada eletricamente na execução da medida.

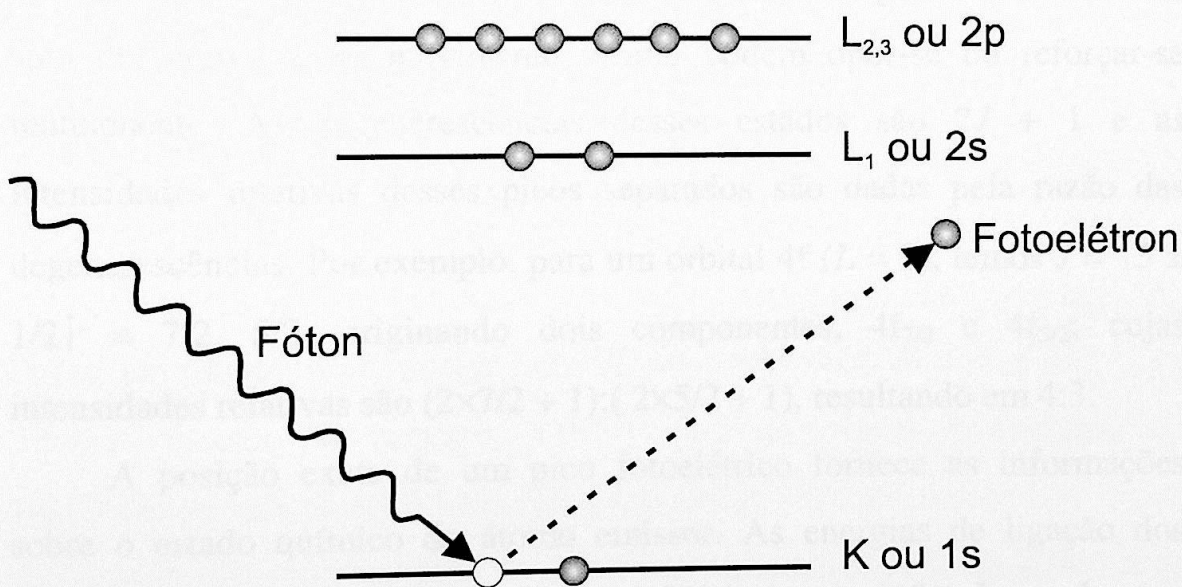


Figura 3.3. Diagrama dos níveis de energia envolvidos na XPS.

A identificação dos elementos presentes na superfície é feita diretamente através da determinação das energias de ligação referentes aos picos fotoelétricos, característicos aos elementos, no espectro de XPS. A área integrada do pico fotoelétrico referente a um nível de energia de um átomo é proporcional ao número desses átomos no volume detectado, permitindo, portanto, obter-se informações sobre a composição química da superfície.

Na XPS deve-se levar em conta a separação spin-órbita em dubletos: um elétron desemparelhado em um orbital degenerado (p, d, f, etc.), o momento angular de spin,  $\vec{S}$ , e o momento angular orbital,  $\vec{L}$ , podem combinar-se de varias maneiras e produzir novos estados que são caracterizados pelo momento angular total do elétron,  $\vec{J}$ , dado por:

$$J = |L \pm S|$$

onde  $L = 0, 1, 2, \dots$ ;  $S = 1/2$ ;  $J = 1/2, 3/2, 5/2, \dots$ . As energias dos novos estados são assim diferentes, porque os momentos magnéticos devidos ao spin do elétron e ao movimento orbital podem opor-se ou reforçar-se mutuamente. As degenerescências desses estados são  $2J + 1$  e as intensidades relativas desses picos separados são dadas pela razão das degenerescências. Por exemplo, para um orbital 4f ( $L = 3$ ), temos  $J = |3 \pm 1/2| = 7/2, 5/2$ , originando dois componentes,  $4f_{7/2}$  e  $4f_{5/2}$ ; cujas intensidades relativas são  $(2 \times 7/2 + 1) : (2 \times 5/2 + 1)$ , resultando em 4:3.

A posição exata de um pico fotoelétrico fornece as informações sobre o estado químico do átomo emissor. As energias de ligação dos níveis de caroço dos átomos são suficientemente afetadas pelo seu ambiente químico (ou seja, estado de oxidação, sítios da rede, estrutura molecular, etc.), resultando em deslocamento de 0,1 a 10 eV nas energias

dos fotoelétrons. Estes deslocamentos químicos devem-se às variações na blindagem eletrostática sofridas pelos elétrons de caroço, quando os elétrons de valência do átomo de interesse são atraídos ou repelidos. Considerando-se um mesmo elemento em dois estados químicos, a diferença entre as energias de ligação (referentes ao nível de vácuo) é dada pela diferença entre as energias cinéticas dos fotoelétrons. Entretanto, vários efeitos influenciam o deslocamento das energias dos fotoelétrons medidos, como o carregamento nas superfícies isolantes e as variações na função de trabalho, e ainda não há teoria que explique completamente os deslocamentos químicos. A interpretação destes deslocamentos é geralmente feita comparando as energias de ligação observadas no material analisado com os padrões correspondentes.

Os picos fotoelétricos aparecem no espectro sobre um fundo (*background*) de elétrons secundários. A presença de um buraco de caroço após a fotoionização afeta a distribuição dos elétrons emitidos, levando a deslocamentos, à separação dos picos e ao surgimento de picos satélites. Após a fotoionização, há sempre uma probabilidade finita que o íon resultante permaneça em um estado excitado, poucos eV acima do estado fundamental. O fotoelétron resultante sofre, assim, uma perda em energia cinética, correspondendo à diferença de energia entre o estado fundamental e o excitado, causando o surgimento no espectro de uma linha satélite a uma energia de ligação um pouco maior que aquela do pico principal. As linhas fantasmas resultam dos raios X de outros elementos que não o da fonte excitadora. Por exemplo, linhas fantasmas surgem do alumínio em uma fonte de magnésio, e vice-versa, em um anodo dual Al/Mg. As linhas de perda de plasmons surgem devido à interação entre os fotoelétrons e os elétrons presentes na superfície do material analisado. Os elétrons atravessando um sólido podem excitar oscilações coletivas dos elétrons. As

perdas de plasmons resultam em uma série de linhas no espectro espaçadas igualmente. Todas estas estruturas do estado final podem fornecer valiosas informações sobre a superfície do material analisado. Além dos picos fotoelétricos e satélites, o espectro pode ainda conter os elétrons de Auger excitados pelo feixe incidente de raios X.

Os espectros de XPS foram medidos para os filmes formados neste trabalho usando um espectrômetro ESCA-750 com raios-X de Mg-K $\alpha$ , fabricado pela Shimadzu, pertencente à empresa japonesa *Nissin Electric Company Ltd.* Cada amostra no formato de 4x4 mm<sup>2</sup> cujo lado do filme havia sido coberto com uma camada de Au para evitar o carregamento elétrico na superfície e calibrar a energia de ligação usando o pico de Au 4f (84,5 eV) foi inserida na câmara de vácuo do espectrômetro e submetida anteriormente a uma limpeza da sua superfície por bombardeamento com um feixe de íons de argônio de 2 keV durante 3 min. Neste trabalho, concentrou-se principalmente nas análises dos picos C 1s e N 1s. Os resultados dessas análises permitiram, além da determinação das energias de ligação, a estimativa da razão de composição de cada filme, através da relação entre a área integrada do pico C 1s e a do pico N 1s, levando-se em consideração a sensibilidade do detector do espectrômetro e a seção de choque de fotoionização.

### **3.4. Análise de detecção de espalhamento de partículas em recuo elástico**

A ERDA é uma técnica analítica de alta eficiência para a identificação e quantificação de substâncias implantadas ou depositadas sobre a superfície de um substrato. O método consiste na detecção das

partículas em recuo devido ao bombardeamento do alvo com elementos pesados usando a técnica de tempo de voo.

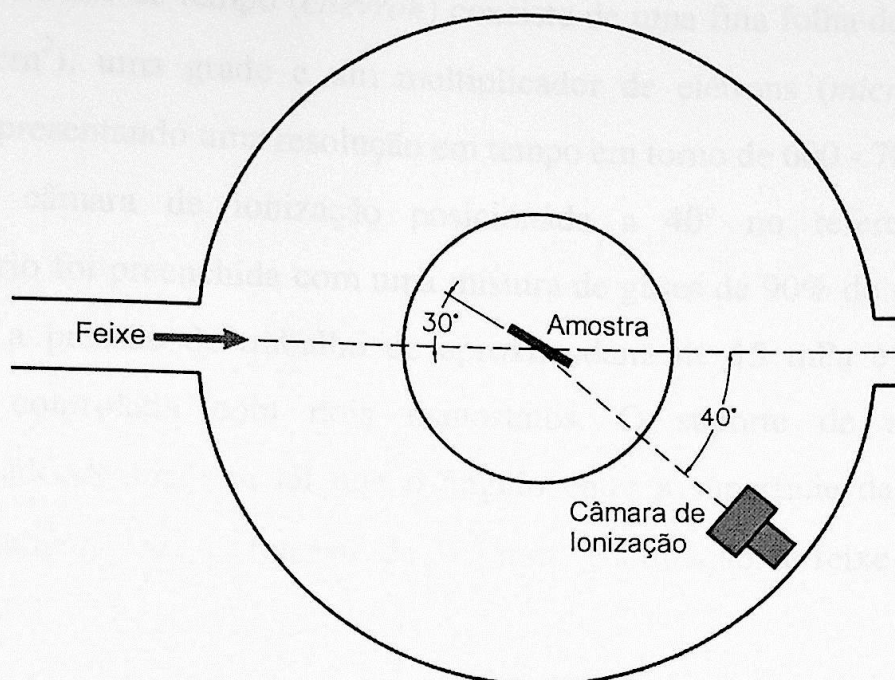


Figura 3.4. Esquema do arranjo experimental do sistema ERDA.

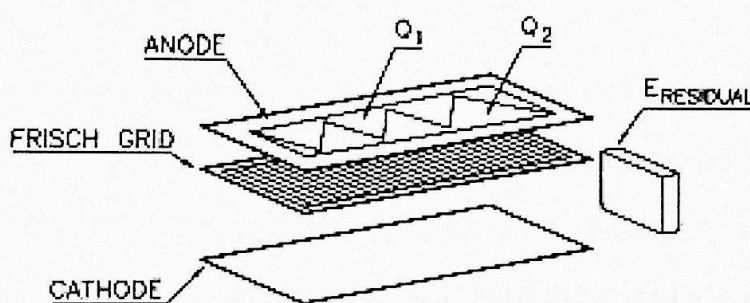
Esta técnica se torna muito útil quando substâncias a serem identificadas são compostas por elementos leves, tais como C e N, região de massa na qual outras técnicas de análise por feixes iônicos como retroespalhamento *Rutherford* (*Rutherford Backscattering* : RBS) têm baixa eficiência.

As medidas foram realizadas [35] usando um feixe pulsado de  $^{35}\text{Cl}$  em 58 MeV ativado pelo Acelerador Pelletron 8UD tipo *tandem* instalado no IFUSP. Para a viabilizar essas medidas, foi montado na câmara de espalhamento 15B de 1 m de diâmetro um arranjo experimental (Fig. 3.4) composto basicamente por um conjunto de detectores que possuía sua parte operacional constituída de um detector de tempo (*chevron*) e uma câmara de

ionização, permitindo a identificação da massa e número atômico das partículas incidentes.

O detetor de tempo (*chevron*) consiste de uma fina folha de carbono ( $20 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ ), uma grade e um multiplicador de elétrons (*microchannel plate*), apresentando uma resolução em tempo em torno de 600 - 700 ps.

A câmara de ionização posicionada a  $40^\circ$  no referencial de laboratório foi preenchida com uma mistura de gases de 90% de Ar e 10% de  $\text{CH}_4$  a pressão de trabalho de aproximadamente 15 mPa e com sua injeção controlada com dois manostatos. O suporte de alvos foi posicionado de maneira tal que o ângulo entre a superfície da amostra, previamente clivada no formato de  $3 \times 3 \text{ mm}^2$ , e a direção do feixe incidente seja de  $60^\circ$ .



$$\Delta E = Q_1 + Q_2 \quad E_{\text{TOTAL}} = E_{\text{RESIDUAL}} + \Delta E'$$

$$X_E = (Q_1 - Q_2) / (Q_1 + Q_2) + 1$$

Figura 3.5 Esquema interno da câmara de ionização.

A câmara de ionização mostrada na Fig. 3.5 é composta de uma janela de mylar de  $80 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ , um anodo dividido em duas seções diagonais que coletam as cargas  $Q_1$  e  $Q_2$  provenientes da ionização do gás pelas partículas incidentes, sendo que estas quantidades  $Q_1$  e  $Q_2$  fornecem a

perda de energia no gás  $\Delta E$  das partículas incidentes, e um detetor de barreira de superfície (*Surface Barrier Detector* : SBD) sensível à posição que fornece a informação da energia total  $E$  e a posição de incidência no detetor,  $X_E$ , das partículas que atravessaram o gás.

As informações provenientes da configuração analógica são processadas através do sistema CAMAC (*Computer Automated Measurement and Control* : CAMAC), que se trata de uma norma para interface de instrumentos de medição e controle.

Os espectros contendo as informações de perda de energia  $\Delta E$  e de energia total  $E$  das partículas incidentes num meio gasoso permitem identificar a massa e o número atômico de cada partícula em recuo.

### 3.5. Dureza

Entre as propriedades mecânicas dos materiais, uma das mais importantes é a dureza, especialmente no caso de cobertura de filmes finos e nas suas aplicações tecnológicas. A dureza está relacionada à capacidade de o 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 recentes [<sup>36</sup>], a dureza está relacionada com o módulo de compressibilidade volumétrica (*bulk modulus*) dos sólidos e vários modelos teóricos têm sido utilizados para explicar essa propriedade. Os maiores valores do módulo de compressibilidade são encontrados em materiais com ligações covalentes e o maior módulo de compressibilidade (443 GPa) conhecido é o do diamante, que também é o sólido conhecido de

maior dureza [9]. 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 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.

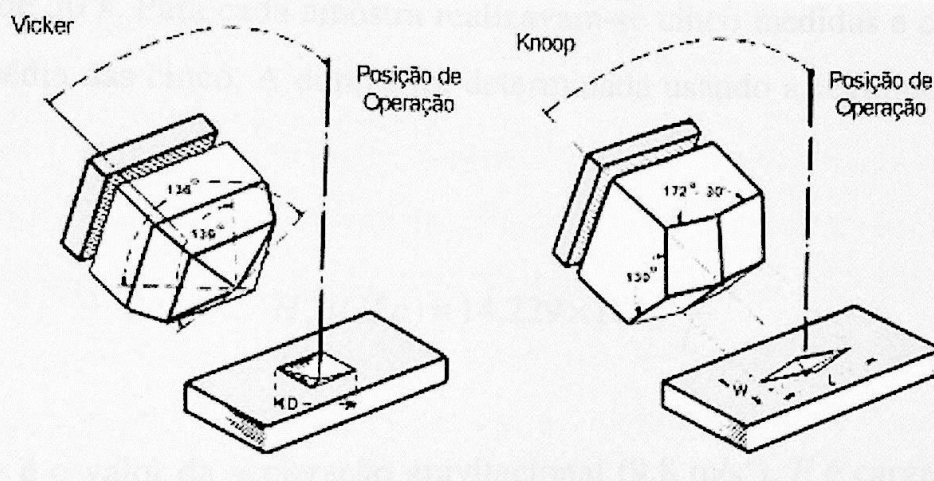


Figura 3.6. Esquema dos mecanismos *Vicker* e *Knoop* da dureza.

Os métodos convencionais para medir a dureza de um material se baseiam na medida óptica das dimensões do rasto residual deixado por um indentador de diamante com a geometria piramidal (*Vicker* ou *Knoop*, na Fig. 3.6) após aplicar uma carga normal sobre a superfície do material. O valor desta dureza é obtido dividindo-se a carga aplicada pela área do rasto residual. As medidas de indentação passam a ser de nanoindentação quando o tamanho do rasto residual é tão pequeno que pode não ser observado com precisão com o microscópio óptico. Isto sucede normalmente em medidas

de dureza de camadas finas onde é necessário usar cargas muito baixas (décimas de mN) para evitar a influencia do substrato. Geralmente, aceita-se o critério de que o indentador não deve penetrar mais de 10% da espessura da camada de filme para evitar a influencia do substrato no valor da dureza da própria camada de filme. A medida de nanoindentação implica um registro contínuo do deslocamento do indentador (profundidade) e da carga aplicada.

O ensaio de dureza dos filmes produzidos foi realizado usando um equipamento com um penetrador padronizado de diamante do tipo *Knoop* (Fig. 3.4) com uma carga de 0,098 N (10 gf) e com duração de aplicação da carga de 30 s. Para cada amostra realizavam-se cinco medidas e calculava-se a média das cinco. A dureza foi determinada usando a seguinte equação [32]:

$$H_k (GPa) = 14,229 \times 10^6 g \frac{F}{L^2}$$

onde  $g$  é o valor da aceleração gravitacional ( $9,8 \text{ m/s}^2$ ),  $F$  é carga aplicada em kg-f e  $L^2$  é a área da nanoindentação medida em  $\text{mm}^2$ .

# CAPÍTULO 4

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

---

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados experimentais referentes às características físicas dos filmes de nitreto de carbono. As técnicas de caracterização mencionadas no capítulo 3 foram usadas para determinar a taxa de deposição, a estrutura, a composição e a dureza destes filmes.

### 4.1. Taxa de deposição

A taxa de deposição foi determinada pela divisão da espessura do filme pelo tempo de deposição do filme. A espessura do filme foi determinada usando o perfilômetro e o tempo de deposição foi de 5 min para todos os filmes. A Tabela 4.1 mostra a espessura e a taxa de deposição assim obtidas para cada filme e a Fig. 4.1 indica a taxa de deposição em função do fluxo relativo do gás  $N_2$ .

A taxa de deposição para os filmes produzidos à pressão de trabalho de 0,4 Pa cresce linearmente de 18 a 31 nm/min com o aumento do fluxo relativo do gás  $N_2$  de 50% a 100%. Por outro lado, a taxa de deposição para os filmes produzidos à pressão de trabalho de 1,3 ou 2,0 Pa diminui quando o fluxo relativo do gás  $N_2$  varia de 50% a 60% e depois cresce com o mais incremento do fluxo relativo do gás  $N_2$ .

É importante notar na Tabela 4.1 que: (1) a tensão DC negativa devida ao plasma  $V_{DC}$  manteve-se praticamente constante nas produções dos filmes à pressão de trabalho de 0,4 Pa; (2) essa tensão não foi constante nas preparações dos filmes à pressão de trabalho de 1,3 Pa e à pressão de

trabalho de 2,0 Pa; por exemplo, quando o fluxo relativo do gás  $N_2$  muda de 50% a 60%, a tensão negativa varia de -165 a -172 V e de -156 e -188 V para os filmes preparados à pressão de trabalho de 1,3 Pa e à pressão de trabalho de 2,0 Pa, respectivamente.

Tabela 4.1. Taxa de deposição dos filmes de nitreto de carbono.

Amostra	Pressão (Pa)	Fluxo relativo $N_2$ (%)	$V_{DC}$ (V)	Espessura (nm)	$T_D$ (nm/min)
CN1	0,4	100	-170	157,0	31,4
CN2		90	-167	145,0	29,0
CN3		80	-165	128,8	25,8
CN4		70	-164	126,6	25,3
CN5		60	-163	116,1	23,2
CN6		50	-163	97,4	18,3
C1	1,3	100	-176	220,0	44,0
C2		75	-168	157,0	31,4
C3		60	-172	145,0	29,0
C4		50	-165	160,0	32,0
C5	2,0	100	-206	190,0	38,0
C6		75	-188	158,0	31,6
C7		60	-188	157,0	31,4
C8		50	-156	213,0	42,6

A eficiência da formação de filme de nitreto de carbono por íon de nitrogênio e por  $Ar^+$  são de 0,22 e 0,12, respectivamente, na energia de íons de 0,5 keV [<sup>32, 37</sup>]. Portanto, quanto maior concentração do gás  $N_2$  presente na câmara de *sputtering*, maior é o número de espécies de C ejetadas do alvo de grafite. Com essa razão, é consistente a linearidade crescente na taxa de deposição com o aumento do fluxo relativo do gás  $N_2$  para os filmes produzidos à pressão de trabalho de 0,4 Pa. Kusano *et al.* observou, também, essa linearidade na taxa de deposição dos filmes de nitreto de carbono em relação do fluxo relativo do gás  $N_2$  [<sup>38</sup>].

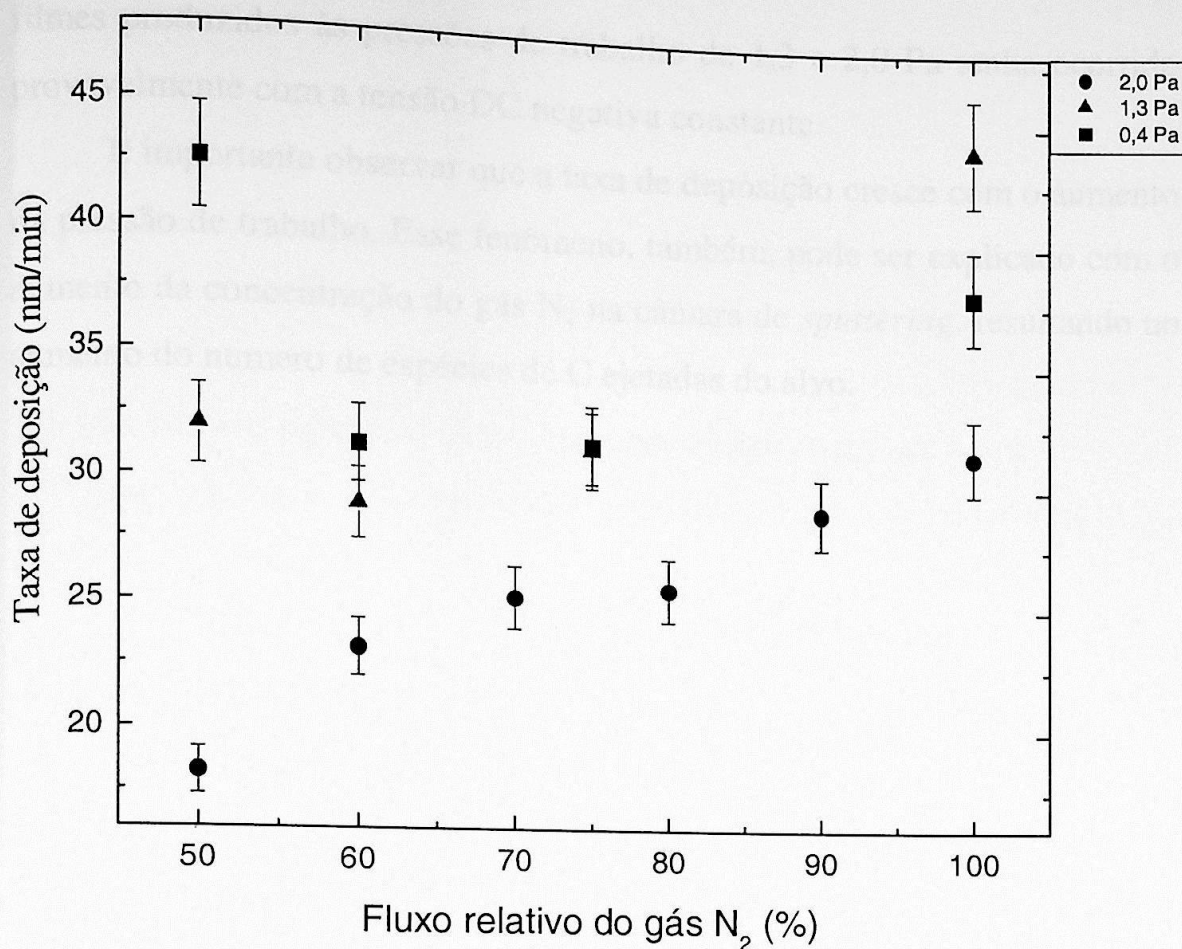


Figura 4.1. Taxa de deposição para os filmes de nitreto de carbono em função do fluxo relativo do gás N<sub>2</sub>.

A variação na tensão DC negativa afeta o fluxo e a energia de íons incidentes no alvo de grafite, chamada também de tensão de polarização do plasma, sua variação depende, de entre muitos fatores, da quantidade de gás e a mistura relativa dos gases utilizada. Quanto maior o módulo do valor da tensão DC negativa, mais eficiente é o efeito de *sputtering* do alvo de grafite por íons positivos acelerados pela tensão negativa. Portanto, a diminuição na taxa de deposição acima mencionada pode ser entendida pelo aumento no efeito *sputtering* do filme. Portanto, apesar da falta de dados mais completos, presume-se que a linearidade na taxa de deposição dos



## 4.2. Estudos dos espectros de FTIR

A Fig. 4.2 mostra os espectros de FTIR dos filmes CN1-CN6 observados em transmitância na região do número de onda de 800 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ . Nesses espectros, pode-se observar que: i) uma banda composta na região de 900-1800  $\text{cm}^{-1}$ ; ii) duas ao menos na região de 2100-2400  $\text{cm}^{-1}$  e iii) uma outra composta acompanhada por duas menores na região de 2600-3800  $\text{cm}^{-1}$ . A seguir serão mostrados as análises das bandas de absorção nas regiões i), ii) e iii).

### i) Região de 900 – 1800 $\text{cm}^{-1}$

Nos espectros observa-se a presença de uma banda larga e intensa localizada de 1200 a 1800  $\text{cm}^{-1}$ . Esta banda tem sido observada por muitos pesquisadores e ainda dá motivos a inúmeros estudos por causa da sua complexidade. Nessa banda são identificados alguns picos atribuídos a: grafite, carbono amorfo, carbono imino, diamante e varias formas de ligações de  $\text{CN}_x$  e, eventualmente, de água incorporada nos filmes. A Tabela 4.2 mostra os picos associados às respectivas ligações, observados nos filmes de nitreto de carbono e relatados na literatura.

A análise qualitativa/especulativa dessa banda torna-se muito complexa devido à variedade dos picos existentes nela. Esta banda não apresenta nenhum comportamento consistente com a variação do fluxo relativo do gás  $\text{N}_2$ .

### ii) Região de 2100 – 2400 $\text{cm}^{-1}$

Os espectros obtidos nesta região são indicados na Fig. 4.. Neles são observadas duas bandas: uma composta em 2100 – 2300  $\text{cm}^{-1}$  e a outra em

2300 – 2400  $\text{cm}^{-1}$ . Segundo a literatura, a primeira banda de absorção é composta de dois picos e a Tabela 4.3 mostra a posição e a referida ligação de cada pico. Como esses dois picos estão associados às ligações entre C e N, foi decidido deconvoluir essa banda.

O procedimento da deconvolução da banda foi o seguinte: (1) a forma de cada pico é gaussiana; (2) a posição de cada pico é limitada em um intervalo do número de onda determinado pelos valores correspondentes aos picos mostrados na Tabela 4.3; (3) a altura e a largura cheia à meia altura (*Full Width at Half-Maximum* : FWHM) de cada pico foram ajustadas pelo método de mínimos quadrados. Assim foram obtidos os parâmetros de ajuste listados na Tabela 4.4. Cada espectro indicado na Fig. 4.3 mostra um exemplo dos resultados dessas deconvoluções. A área do pico associado à ligação  $\text{C}\equiv\text{N}$  será correlacionado na próxima seção com os resultados obtidos pela XPS.

Por outro lado, a outra banda em 2300 – 2400  $\text{cm}^{-1}$  é atribuída à presença de  $\text{CO}_2$  em formas de  $\text{CH}_x$ ,  $\text{CO}_x$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ .

### iii) Região de 2600 – 3800 $\text{cm}^{-1}$

A banda larga composta está relacionada com a presença de cadeias poliméricas de  $\text{CH}_x$ ,  $\text{NH}_x$  e  $\text{OH}_x$ . Por exemplo são observadas a ligação C– $\text{H}_2$  no modo *stretching* simétrico em 2850  $\text{cm}^{-1}$ , a ligação C– $\text{H}_3$  no modo *stretching* assimétrico em 2950  $\text{cm}^{-1}$ , as ligações relacionadas a grupos  $\text{NH}_x$  entre 3200 e 3400  $\text{cm}^{-1}$  [43] e as ligações aos grupos  $\text{OH}_x$  contidos entre 2600 e 3600  $\text{cm}^{-1}$  [46].

Com esses resultados apresentados nesta seção, pode-se concluir que a presença do pico atribuído à ligação  $\text{C}\equiv\text{N}$  em 2185  $\text{cm}^{-1}$  e da banda larga composta em 900 – 1800  $\text{cm}^{-1}$  confirma a existência de ligações entre C e N nos filmes em estudo.

Tabela 4.2. Posição dos picos (em  $\text{cm}^{-1}$ ) observados por alguns autores na região de  $900\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$  do espectro de FTIR e suas ligações relacionadas.

Ref.	C-N Stretching	C=N Stretching	C-C	Pico G	Pico D	C=C	C-O-C
[ <sup>33</sup> ]	~1440	~1600	~1370			~1570-1600	-
[ <sup>39</sup> ]	~1300	~1650-1680	~1300			~1680	-
[ <sup>40</sup> ]	~1212-1265			~1550	~1350		
[ <sup>41</sup> ]	~1250	-		~1570	~1370		
[ <sup>42</sup> ]	~1200	~1600	~1200			~1600	1720,1200
[ <sup>43</sup> ]	1000-1200	1669		1600	1350		
[ <sup>19</sup> ]	1380-1250	1500		1570	1370	1540	
[ <sup>44</sup> ]	1300	1500		1570	1370		

Tabela 4.3. Posição dos picos (em  $\text{cm}^{-1}$ ) na banda  $2100\text{--}2300\text{ cm}^{-1}$ .

C≡N	-N=C=O	-N=C=N-
2060-2210 [ <sup>38, 39, 41, 42, 43, 19, 45, 46</sup> ]	~2260 [ <sup>46</sup> ]	2200 [ <sup>19</sup> ]
	2200 [ <sup>38</sup> ]	2170 [ <sup>45</sup> ]
2100-2350 [ <sup>44</sup> ]		2100-2350 [ <sup>44</sup> ]

Tabela 4.4. Posição e largura dos picos deconvoluídos.

Tipo de ligação	Posição ( $\text{cm}^{-1}$ )	FWHM ( $\text{cm}^{-1}$ )
C≡N	$2185 \pm 3$	$29 \pm 2$
-N=C=O ou -N=C=N-	$2235 \pm 5$	$20 \pm 3$

INSTITUTO DE FÍSICA

Serviço de Biblioteca e Informação

Tombo: 3752

ex. 1

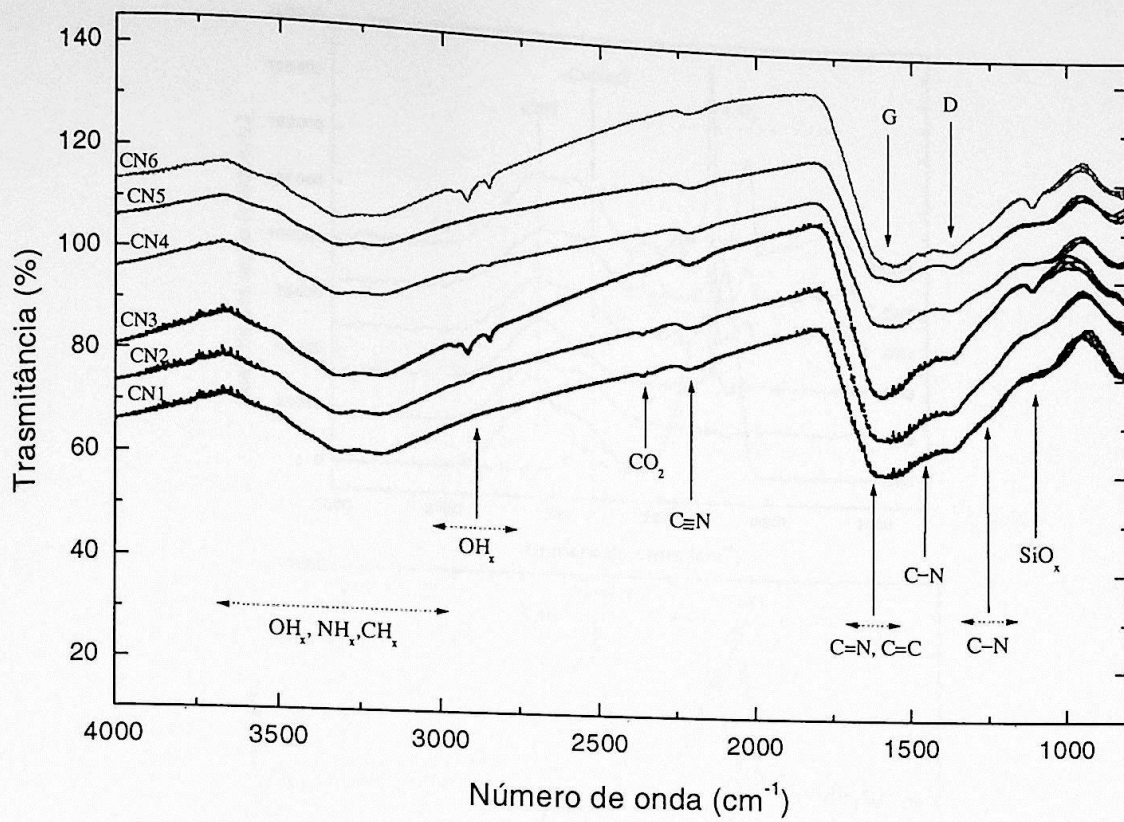


Figura 4.2. Espectros de FTIR para os filmes de nitreto de carbono.

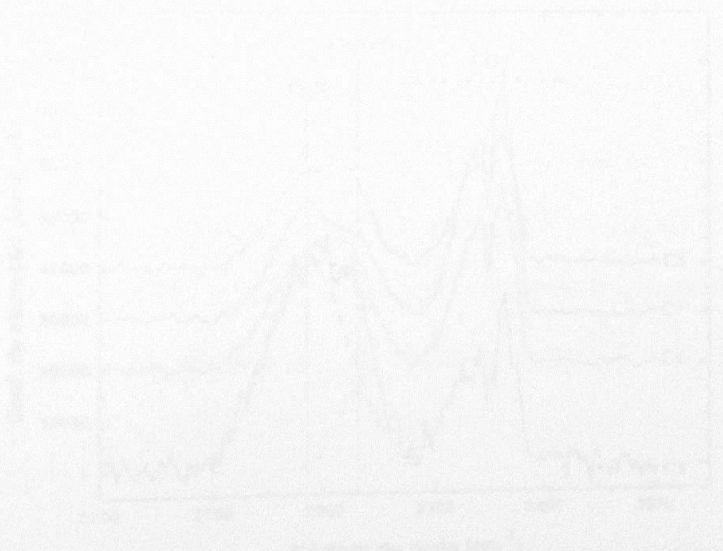


Figura 4.3. Espectros de FTIR dos filmes nanométricos de 2000-2500 cm<sup>-1</sup>.

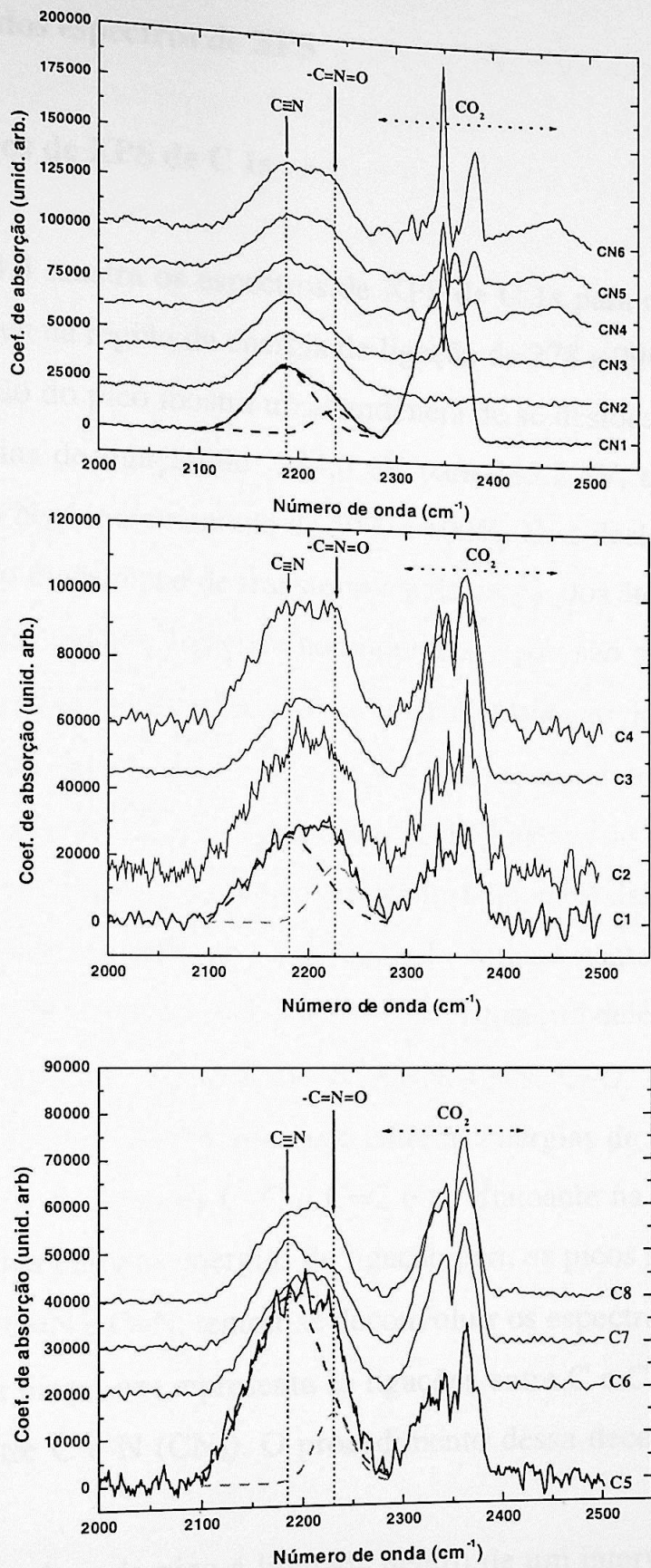


Figura 4.3. Espectros de FTIR dos filmes na região de 2000–2500  $\text{cm}^{-1}$ .

### 4.3. Estudos dos espectros de XPS

#### 4.3.1. Espectros de XPS de C 1s

A Fig. 4.4 mostra os espectros de XPS de C 1s para os filmes CN1-CN6 observados na região da energia de ligação de 278 a 296 eV. Observa-se que a posição do pico mostra uma tendência de se deslocar para a região de altas energias de ligação de 284,0 eV para 285,2 eV, quando o fluxo relativo do gás N<sub>2</sub> é incrementado de 50% a 100%. Esse deslocamento pode ser atribuído ao mecanismo de transferência de carga dos átomos de C para os átomos de N, quando ligações homopolares C-C são substituídos por ligações heteropolares C-N. Pois, o valor de eletronegatividade de N ( $\chi = 3,0$ ) é mais alto que o de C ( $\chi = 2,5$ ). Este decréscimo na densidade eletrônica nos átomos de C conduz a um deslocamento de todos os níveis eletrônicos de caroço do C para energias de ligação mais altas [47, 48].

Os espectros de XPS de C 1s têm sido extensamente estudados por diversos grupos de pesquisa (ver Tabela 4.5) e a maioria deles atribui o pico C 1s às ligações de C-C, C=C, C-N, C=N, C≡N, C-O, e ao diamante. Considerando-se que: não há diferença entre as energias de ligação para os picos associados às ligações C-C e C=C e ao diamante na Tabela 4.5; há diferença mínima entre as energias de ligação para os picos relacionados às ligações C-N, C=N e C≡N, tentou-se deconvoluir os espectros de XPS de C 1s usando dois picos; um representa às ligações entre C e C (C<sub>x</sub>) e o outro, às ligações entre C e N (CN<sub>x</sub>). O procedimento dessa deconvolução foi a seguir:

- a posição de cada pico é limitada dentro de um intervalo da energia de ligação que foi determinado pelos valores da energia de ligação indicados na Tabela 4.5 para cada pico;

- a forma de cada pico é gaussiana, e a FWHM e a altura do pico foram ajustadas pelo método de mínimos quadrados.

Na Fig. 4.4 é mostrado um exemplo dos resultados dessa deconvolução. Os valores dos parâmetros de ajuste são mostrados na Tabela 4.6.

A Fig. 4.5 mostra uma relação entre a área do pico associado às ligações  $CN_x$  e a razão de composição N/C determinada a partir da área do espectro de XPS de N 1s em relação à do espectro de XPS de C 1s, indicando uma boa correlação. A Fig. 4.6 indica a área do pico associado às ligações  $CN_x$  em função do fluxo relativo do gás  $N_2$ , mostrando que essa área máxima ocorre quando o fluxo relativo do gás  $N_2$  é igual a 80%.

Tabela 4.5. Picos contribuídos ao espectro de XPS de C 1s relatados por alguns pesquisadores.

Ref.	C-C	C=C	Diamante	C-N	C=N	C≡N	C-O
Malek <i>et al.</i> [ <sup>49</sup> ]	284,6			287,0	285,8		288,2
Lehmann <i>et al.</i> [ <sup>50</sup> ]		284,6		287,0	285,8		288,9
Chen <i>et al.</i> [ <sup>51</sup> ]	284,8			287,2	285,8		
Marton <i>et al.</i> [ <sup>52</sup> ]	284,6			287,7	285,9		289,5
Ronning <i>et al.</i> [ <sup>53</sup> ]	284,7	284,7	284,9	286,8	285,6	288	
Jang [ <sup>54</sup> ]	284,8	284,8		286,4	286,4	286,4	288,5
Cheng [ <sup>55</sup> ]	284,9			286,4	285,6	287,6	289,0
Lu <i>et al.</i> [ <sup>56</sup> ]	284,6			287,8	286,2		288,9
Quirós <i>et al.</i> [ <sup>45</sup> ]	284,6			287,3	286,6	286,3	290

Tabela 4.6. Posição e largura dos picos deconvoluídos.

Pico	Posição (eV)	FWHM (eV)
$C_x$	$284,4 \pm 0,6$	$2,2 \pm 0,2$
$CN_x$	$287,2 \pm 0,8$	$2,0 \pm 0,2$

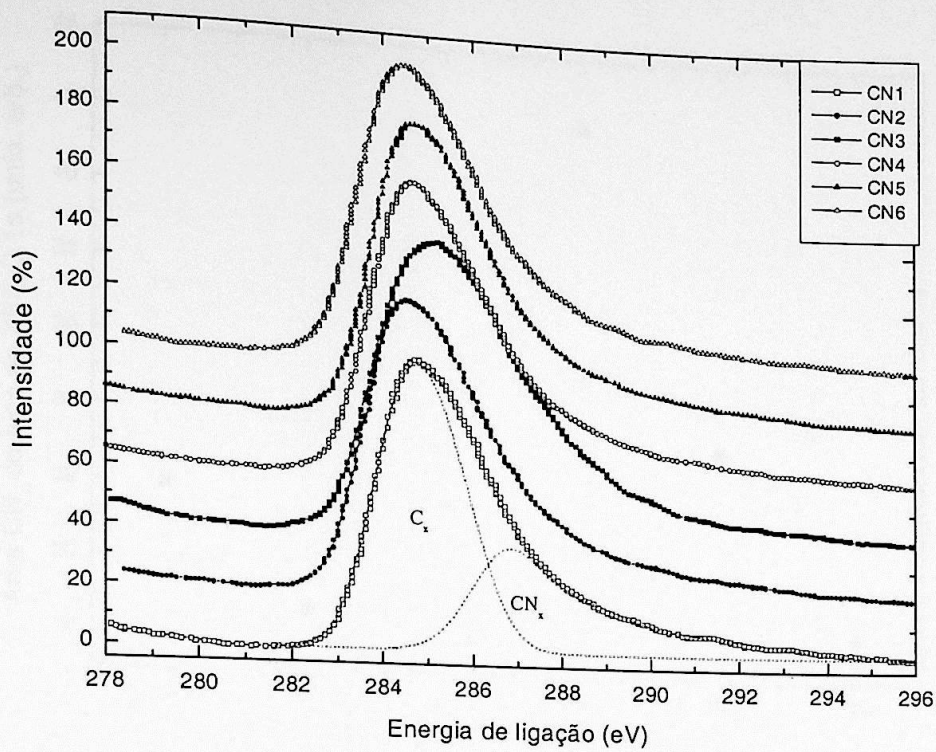


Figura 4.4. Espectros de XPS de C 1s para filmes finos depositados à pressão de trabalho de 0,4 Pa.

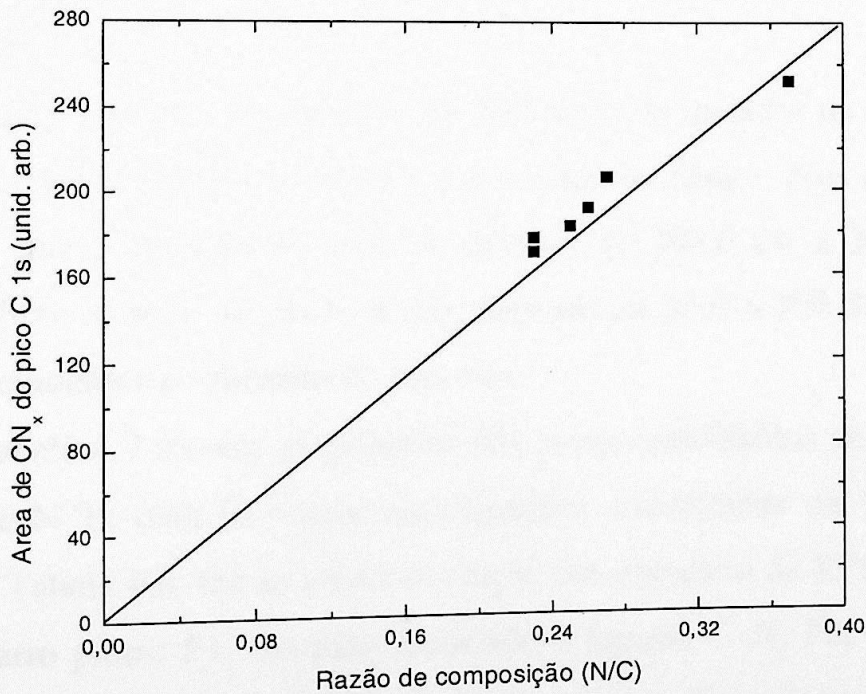


Figura 4.5. Área do pico associado às ligações  $CN_x$  em função da razão de composição N/C.

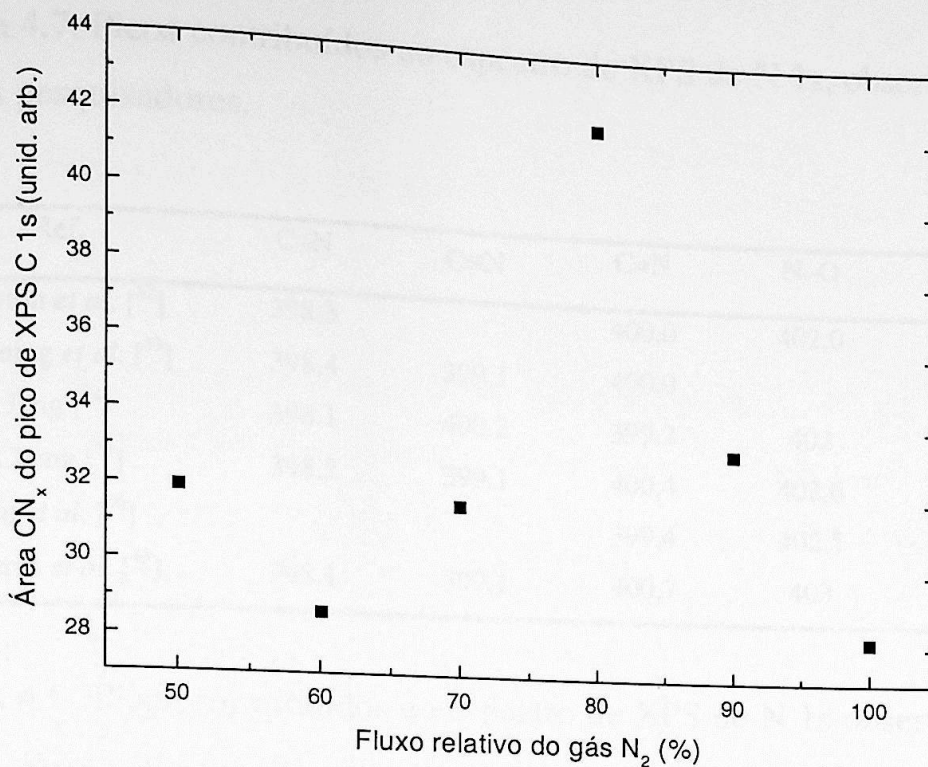


Figura 4.6. Área correspondente ao CN<sub>x</sub> em função do fluxo relativo do gás N<sub>2</sub>.

#### 4.3.2. Espectros de XPS de N 1s

A Fig. 4.7 mostra os espectros de XPS de N 1s medidas na região da energia de ligação de 392 a 410 eV para todos os filmes. Nos espectros observa-se que a posição do pico se desloca de 398,0 eV a 399,5 eV, quando o fluxo relativo do gás N<sub>2</sub> é incrementado de 50 % a 100 % e que há mudanças evidentes no formato do espectro.

A Tabela 4.7 mostra as posições dos picos contribuídos ao espectro de XPS de N 1s com as respectivas ligações encontradas na literatura. Segundo a Tabela 4.6, fez-se a deconvolução dos espectros de XPS de N 1s usando quatro picos: P1, um pico associado à ligação C–N; P2, à ligação C≡N; P3, à ligação C=N; P4, à ligação N–O ou N–N. Essas deconvoluções do pico N 1s foram executadas seguindo o mesmo procedimento feito para o espectro de XPS de C 1s.

Tabela 4.7. Picos contribuídos ao espectro de XPS de N 1s, observados por alguns pesquisadores.

Ref.	C-N	C≡N	C=N	N-O	N-N
Marton <i>et al.</i> [ <sup>52</sup> ]	398,3		400,0	402,0	402,0
Ronning <i>et al.</i> [ <sup>53</sup> ]	398,4	399,1	400,0		
Jang [ <sup>54</sup> ]	398,1	400,2	399,2	402	402
Cheng [ <sup>55</sup> ]	398,2	399,1	400,4	402,6	402,6
Lu <i>et al.</i> [ <sup>56</sup> ]			399,4	402,5	400,6
Quirós <i>et al.</i> [ <sup>45</sup> ]	398,1	399,1	400,7	403	403

Tabela 4.8. Picos contribuídos ao espectro de XPS de N 1s observados por alguns pesquisadores.

Picos	Posição (eV)	FWHM (eV)
P1	398,2 ± 0,1	0,77 ± 0,03
P2	399,2 ± 0,2	0,71 ± 0,06
P3	400,3 ± 0,2	0,94 ± 0,05
P4	402,6 ± 0,4	2,2 ± 0,1

Os valores da energia de ligação obtidos para os picos deconvoluídos P1, P2, P3, P4 são listados na Tabela 4.8, mostrando uma boa coerência com os valores obtidos por alguns autores (Tabela 4.7).

Para verificar-se os procedimentos das deconvoluções dos espectros de XPS de N 1s e de C 1s, construíram-se dois gráficos. A Fig. 4.8 mostra a relação entre a área do pico deconvoluído nos espectros de FTIR em 2185  $\text{cm}^{-1}$  associado a ligação C≡N e a área do pico P2 relacionado, também, à ligação C≡N, indicando uma boa correlação entre as duas áreas. A Fig. 4.9 mostra a área do pico associado às ligações  $\text{CN}_x$  no espectro de XPS de C

1s e a área total dos picos P1-P3 no espectro de XPS de N 1s, apresentando, também, uma boa correlação.

A Fig. 4.10 indica a relação entre a área total dos picos P1-P3 no espectro de XPS de N 1s e o fluxo relativo do gás  $N_2$ , mostrando uma similaridade com a Fig. 4.6.

A Fig. 4.11 indica as áreas dos respectivos picos P1-P3 em função da razão de composição. É interessante observar-se na figura que a área do pico P2 cresce com o aumento da razão de composição N/C, mostrando o seu máximo quando a razão de composição é de 0,37; o valor dessa razão foi obtido no filme CN3 depositado na pressão de trabalho de 0,4 Pa e a um fluxo relativo do gás de  $N_2$  de 80%.

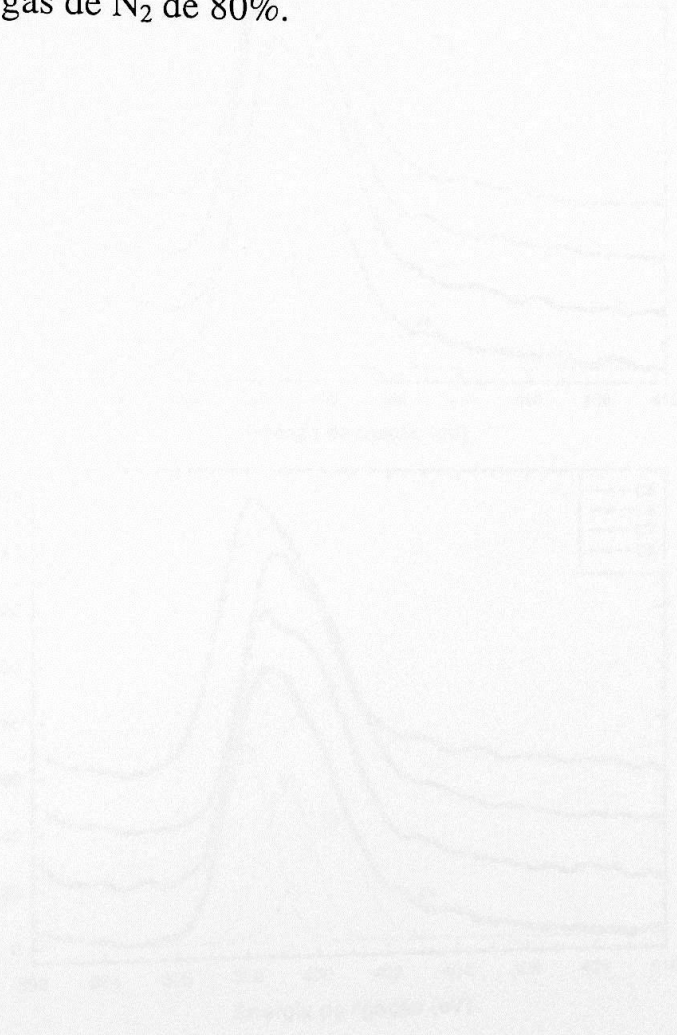


Figura 4.7. Espectros N 1s de XPS para filmes finos depositados à pressão de trabalho de 0,4, 1,3 e 2,0 Pa.

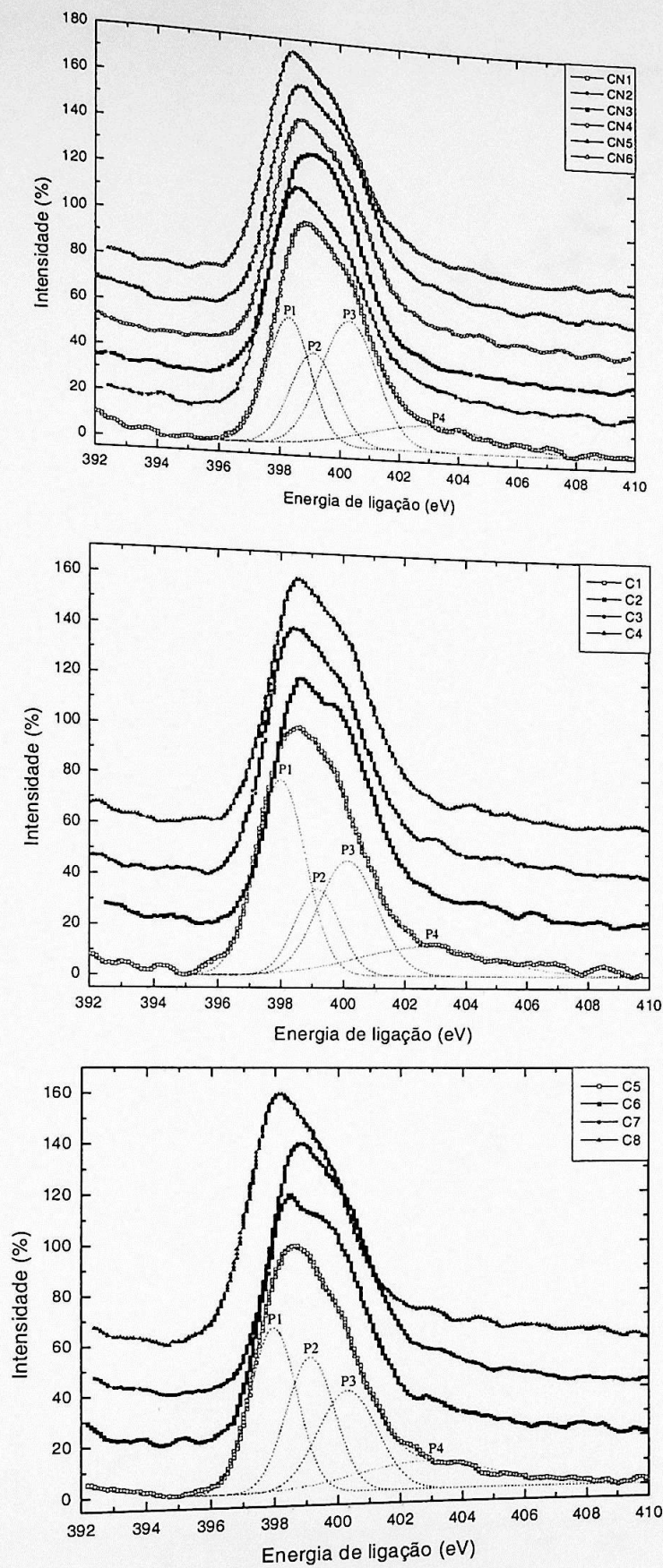


Figura 4.7. Espectros N 1s de XPS para filmes finos depositados à pressão de trabalho de 0,4, 1,3 e 2,0 Pa.

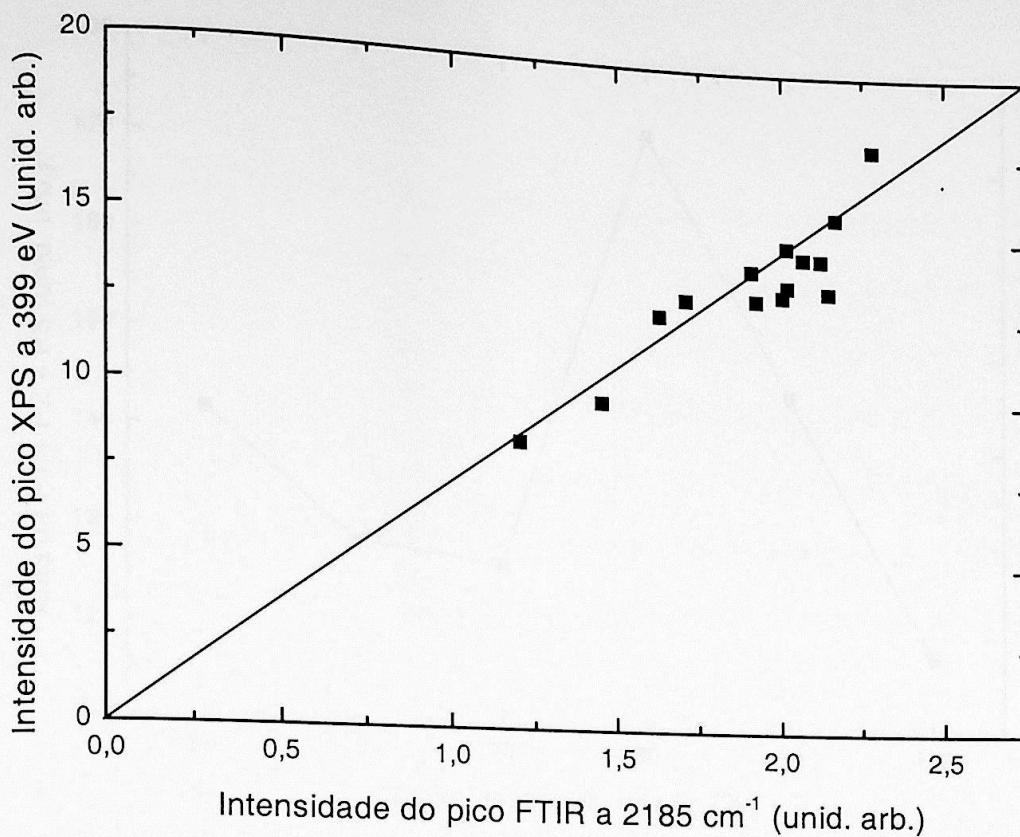


Figura 4.8. Relação entre as intensidades dos picos de XPS a 399 eV e a de FTIR a 2185 cm<sup>-1</sup>.

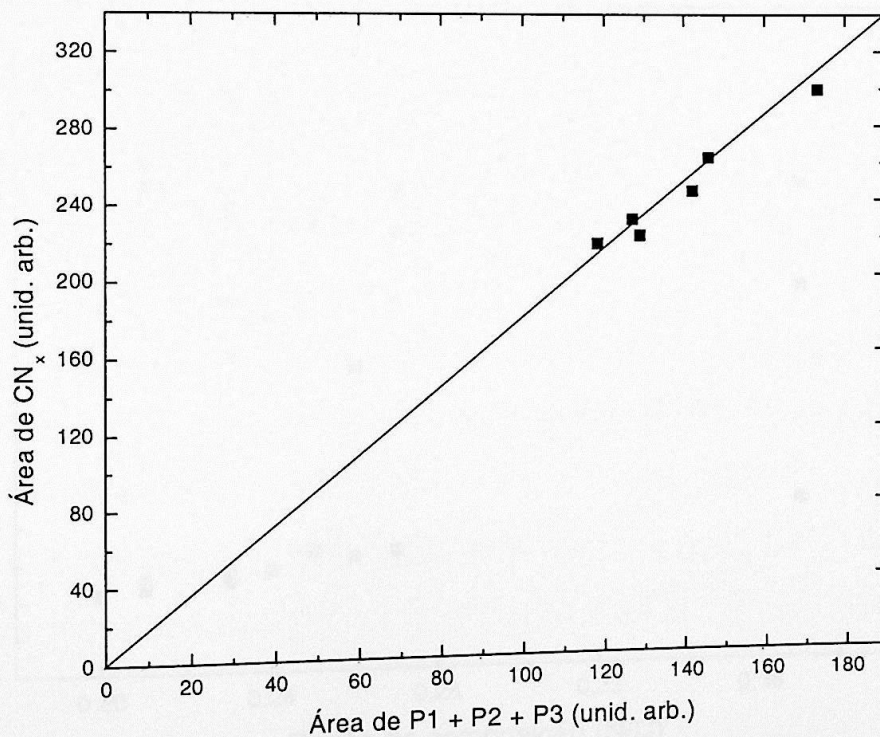


Figura 4.9. Área do pico de CN<sub>x</sub> obtida do espectro de XPS de C 1s em relação à soma dos picos P1, P2 e P3.

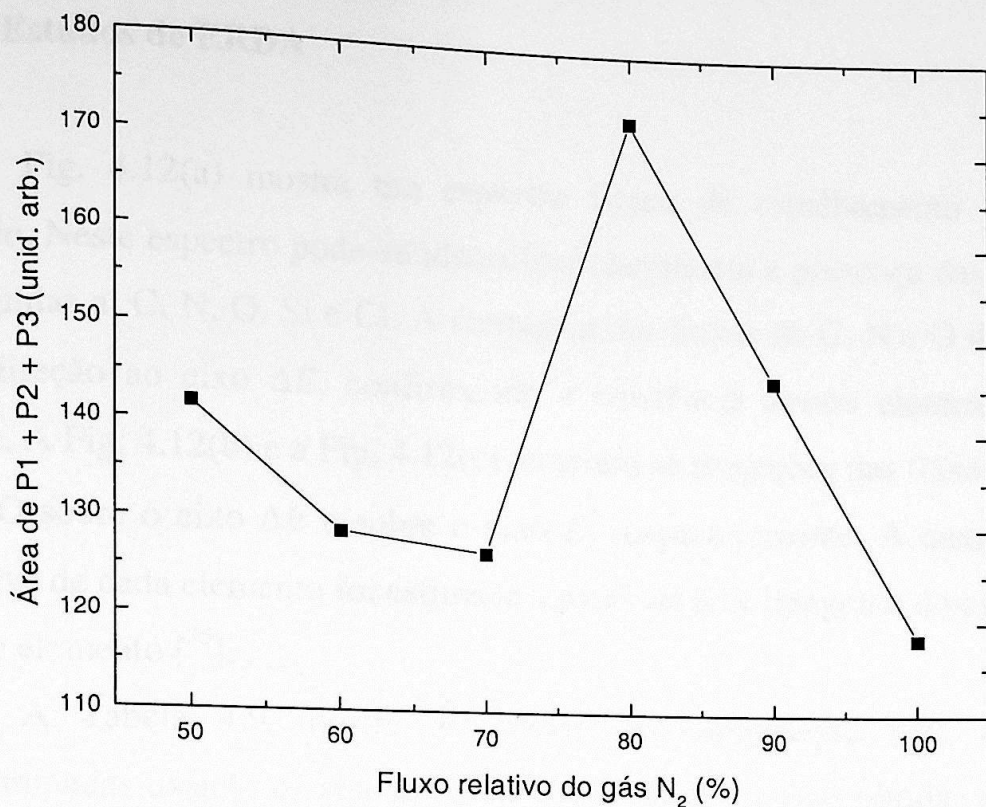


Figura 4.10. Área correspondente à soma dos picos P1, P2 e P3 em função do fluxo relativo do gás N<sub>2</sub>.

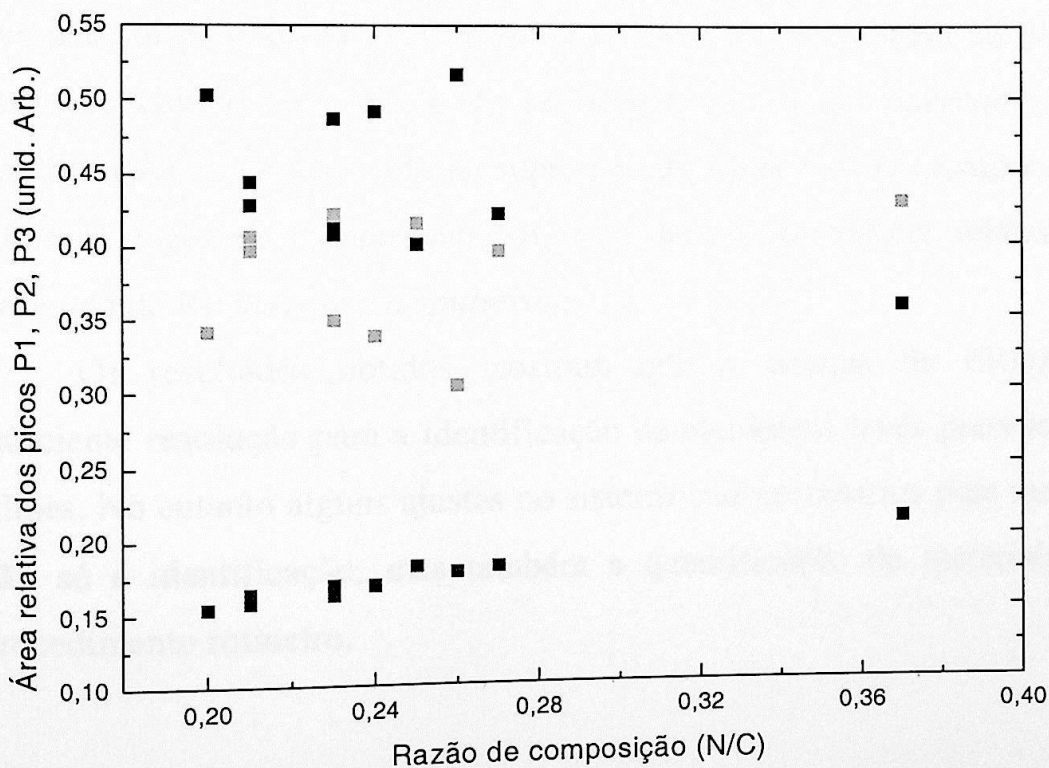


Figura 4.11. Comportamento dos picos P1, P2 e P3 do espectro de XPS de N 1s em relação à razão de composição.

#### 4.4. Estudos de ERDA

A Fig. 4.12(a) mostra um espectro típico de espalhamento ERDA obtido. Neste espectro pode-se identificar claramente a presença das faixas atribuídas a: C, N, O, Si e Cl. A contagem das faixas de C, N e O diminui em direção ao eixo  $\Delta E$ , confirmando a existência desses elementos no filme. A Fig. 4.12(b) e a Fig. 4.12(c) mostram as projeções das faixas de C, N e O sobre o eixo  $\Delta E$  e sobre o eixo  $E$ , respectivamente. A quantidade relativa de cada elemento foi estimada a partir da área integrada do espectro desse elemento [<sup>35</sup>].

A Tabela 4.9 mostra as razões de composição N/C e O/C determinadas usando os resultados de ERDA junto com as obtidas a partir dos resultados de XPS e os valores determinados da dureza *Knoop*. (1) e (2) na coluna da dureza *Knoop* indicam os valores de dureza obtidos para duas posições distintas na superfície do filme; os campos vazios significam que não foi possível fazer a medida por causa da descolagem do filme. A razão de composição O/C pode ser superestimada por consequência da contribuição de O adsorvido na superfície do filme e/ou O incorporado no filme. A razão de composição N/C está dentro dos valores relatados no processo de RF *magnetron sputtering*.

Os resultados obtidos mostram que o sistema de ERDA tem suficiente resolução para a identificação de elementos leves presentes nos filmes. No entanto alguns ajustes no sistema são necessários para melhorar não só a identificação, mas também a quantificação de materiais num procedimento rotineiro.

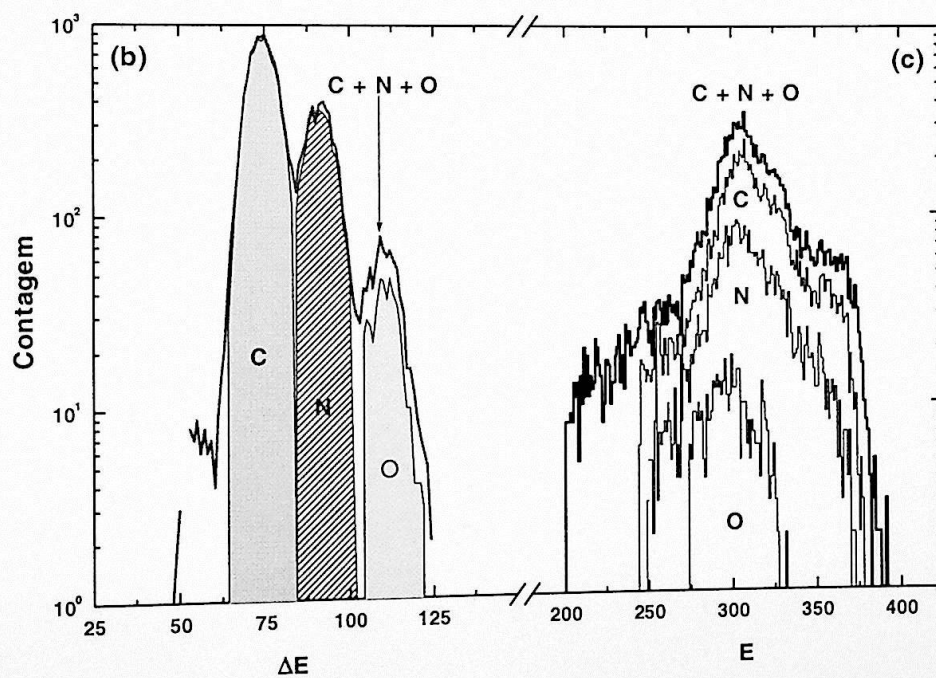
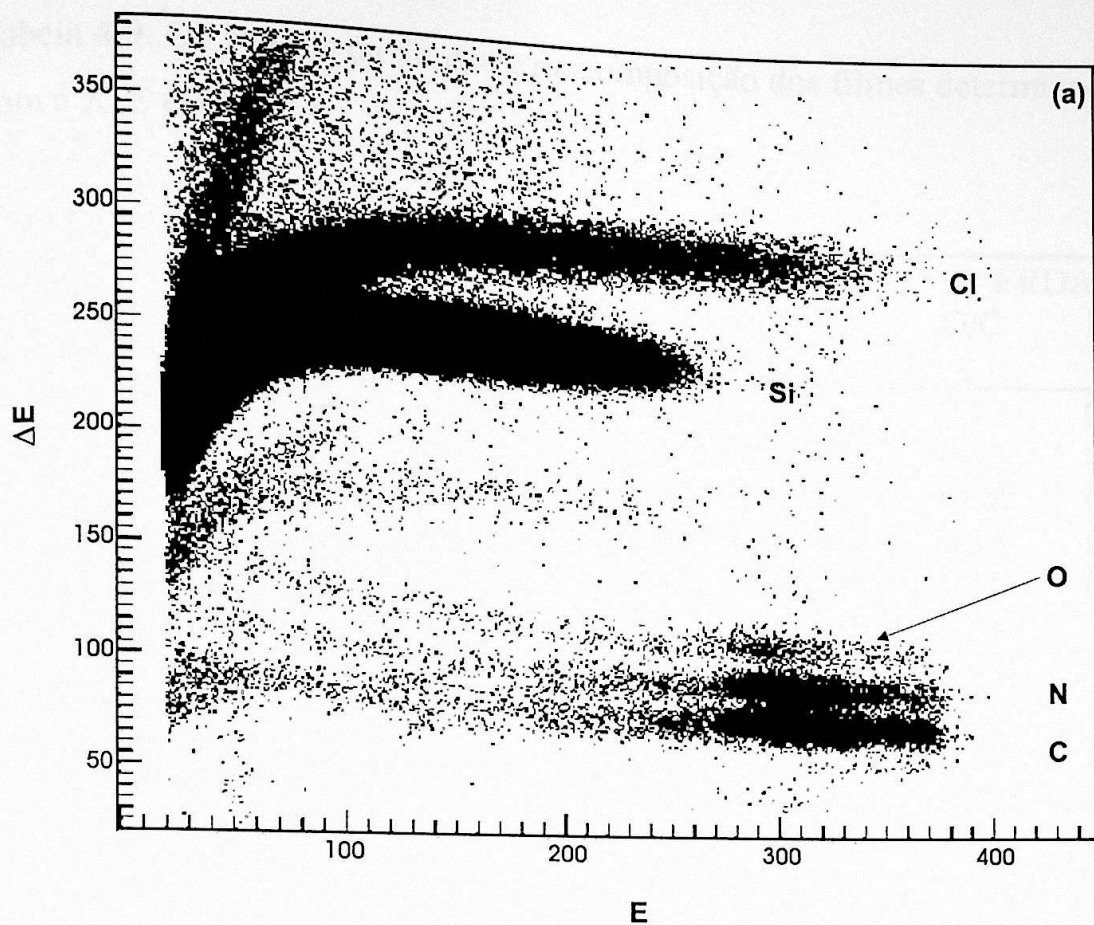


Figura 4.12. (a) Espectro de ERDA do filme. Espectros de ERDA obtidos pela projeção dos dados sobre o eixo  $\Delta E$  (b) e  $E$  (c).

Tabela 4.9. Os valores da dureza e da composição dos filmes determinados com a XPS e a ERDA.

Amostra	Dureza <i>Knoop</i> (KH)		XPS		ERDA	
	(1)	(2)	O/C	N/C	O/C	N/C
CN1	268	478	0,04	0,23	0,12	0,52
CN2	486	408	0,03	0,27	0,13	0,33
CN3	1455	1335	0,07	0,37	0,18	0,52
CN4	557	823	0,04	0,25	0,14	0,63
CN5	557	805	0,02	0,23	0,15	0,70
CN6	633	502	0,03	0,26		
C1			0,04	0,20	-	-
C2		-	0,03	0,21		
C3	919	898	0,03	0,22	0,23	0,65
C4			0,03	0,21	0,11	0,45
C5		-	0,06	0,23	0,11	0,56
C6			0,04	0,22		
C7	741	498	0,02	0,25	-	-
C8			0,04	0,24		

#### 4.5. Estudos dos ensaios de dureza *Knoop*

A Fig. 4.13 indica o comportamento da dureza em relação ao fluxo relativo do gás  $N_2$ . Segundo essa figura, a dureza máxima do filme ocorre quando o fluxo relativo do gás  $N_2$  é igual a 80% (filme CN3) e esse valor do fluxo relativo do gás  $N_2$  de 80% corresponde à incorporação maior de N no filme. (Ver Fig. 4.6 e a razão de composição N/C determinada com a XPS na Tabela 4.9)

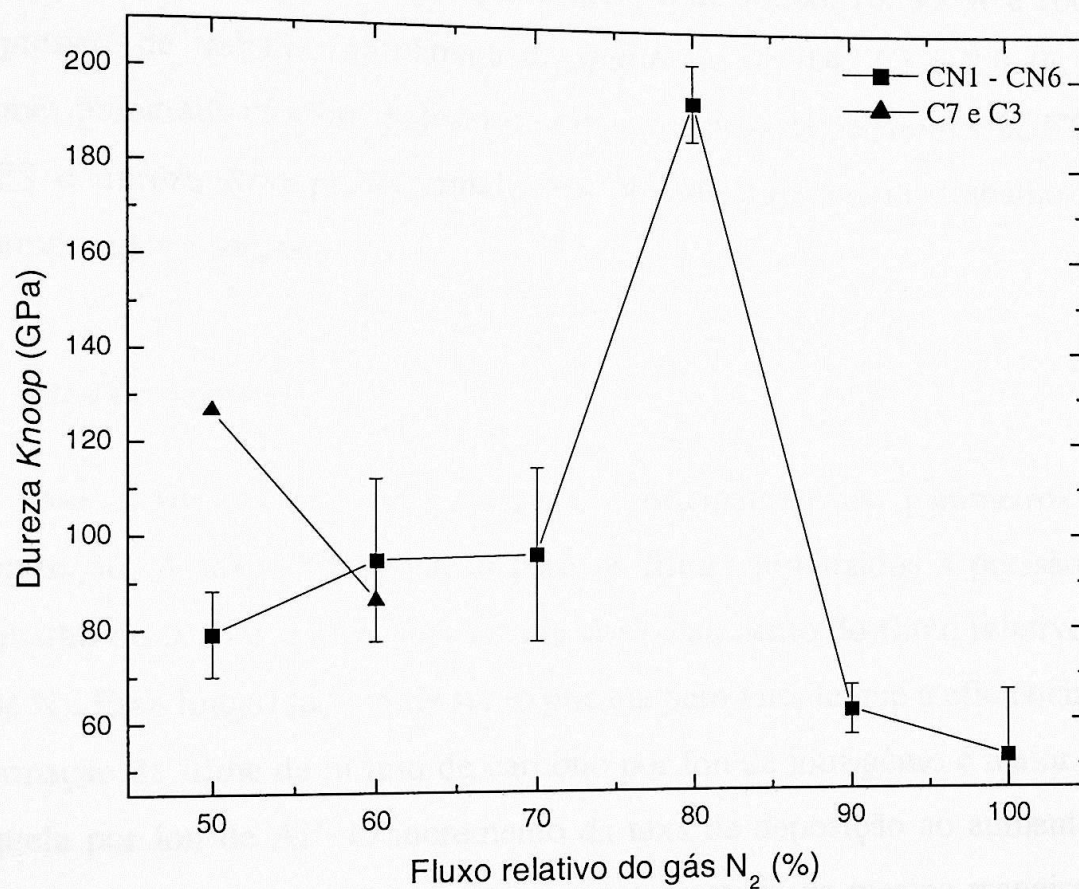


Figura 4.13. Relação entre a dureza e o fluxo relativo do gás  $N_2$ .

# CAPÍTULO 5

## CONCLUSÕES

---

Foram produzidos os filmes de nitreto de carbono com o método RF *magnetron sputtering* reativo. Esse filme foi depositado sobre um substrato de Si(100) mantido em 90°C com os seguintes parâmetros de deposição: o fluxo relativo do gás N<sub>2</sub> em relação ao gás Ar de 50, 60, 70, 80, 90 e 100%; a pressão de trabalho na câmara de *sputtering* de 0,4, 1,3 e 2,0 Pa. Os filmes preparados foram analisados com as técnicas de perfilometria, FTIR, XPS e dureza *Knoop*. As conclusões obtidas no presente trabalho são apresentadas a seguir:

### 1. Taxa de deposição

Essa taxa de deposição depende fortemente dos parâmetros de deposição. A taxa de deposição para os filmes produzidos à pressão de trabalho de 0,4 Pa cresce linearmente com o aumento do fluxo relativo do gás N<sub>2</sub>. Essa linearidade pode ser explicada pelo fato de que a eficiência da formação de filme de nitreto de carbono por íon de nitrogênio é maior que aquela por íon de Ar<sup>+</sup>. O incremento da taxa de deposição ao aumentar a pressão de trabalho, também, pode ser interpretado da mesma maneira. A variação na tensão DC de polarização do plasma afeta o fluxo e a energia dos íons incidentes no alvo de grafite, resultando na variação no rendimento de *sputtering* do alvo e, conseqüentemente, na variação na taxa de deposição.

## 2. FTIR

Observam-se nos espectros de FTIR uma banda composta, em 2100-2300  $\text{cm}^{-1}$ , devida a ligações entre C e N e uma outra, em 2300-2400  $\text{cm}^{-1}$ , relacionada à presença de  $\text{CO}_2$ , além de: uma banda larga, em 900-1800  $\text{cm}^{-1}$ , atribuída às bandas G e D, e aos picos associados a: grafite, carbono amorfo, diamante e várias formas de ligações de  $\text{CN}_x$ , e uma outra, em 2900 – 3600  $\text{cm}^{-1}$ , que indica a contaminação dos filmes com  $\text{H}_2\text{O}$ . Estes resultados confirmam a existência de ligações entre C e N nos filmes preparados no presente trabalho.

A banda composta em 2100 – 2300  $\text{cm}^{-1}$  foi deconvoluída com dois picos associados às ligações de  $\text{C}\equiv\text{N}$  (2185  $\text{cm}^{-1}$ ) e de  $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$  ou  $-\text{N}=\text{C}=\text{N}-$  (2232  $\text{cm}^{-1}$ ).

## 3. Composição química

A razão de composição N/C do filme foi determinada com duas maneiras: a razão da área do espectro de XPS de N 1s em relação à área do espectro de XPS de C 1s; a contagem total na faixa referente ao N em relação à na faixa referente a C no espectro de ERDA. Os valores da razão de composição dos filmes obtidos a partir de ERDA é sempre maior que os determinados com a XPS, por consequência do fato de que o sistema ERDA está ainda em fase de implementação. Essa razão obtida com a XPS mostra sua máxima de 0,37, quando o fluxo relativo do gás  $\text{N}_2$  é de 80% e a pressão de trabalho, de 0,4 Pa.

#### 4. XPS

O espectro de XPS de N 1s foi deconvoluído com quatro picos associados às ligações de C–N (398,2 eV, P1), C≡N (399,2 eV, P2), C=N (400,3 eV, P3), e N–O ou N–N (402,6 eV, P4). O espectro de XPS de C 1s, também, foi deconvoluído com dois picos relacionados às ligações entre C e C (284,4 eV) e às ligações de CN<sub>x</sub> (287,2 eV).

#### 5. Correlação

Para verificar-se a consistência dos procedimentos das deconvoluções dos espectros de FTIR e de XPS, foram construídos três gráficos que mostram as relações entre: a área do pico deconvoluído no espectro de FTIR em 2184 cm<sup>-1</sup> associado à ligação de C≡N e a área do pico P2 relacionado, também, à ligação de C≡N; a área do pico associado às ligações de CN<sub>x</sub> e a área total dos picos P1–P3; a área do pico relacionado às ligações do CN<sub>x</sub> e a razão de composição obtida com a XPS. Todos os gráficos construídos mostram boas correlações, indicando a consistência dos procedimentos das deconvoluções.

#### 6. Dureza *Knoop*

Os valores determinados da dureza dos filmes são superiores aos relatados na literatura (90 GPa em média) para os filmes preparados com outros métodos. A dureza máxima do filme presente trabalho ocorre quando a razão de composição é máxima (N/C = 0,37; o fluxo relativo do gás N<sub>2</sub> = 80% e a pressão de trabalho = 0,4 Pa), isto é, quando a fração da ligação de C≡N em relação de todas as ligações de C–N, C=N e C≡N é máxima.

Espera-se que alguns problemas levantados no presente trabalho possam ser resolvidos em futuros trabalhos. Ao concluir este capítulo, sugere-se a realização de: (1) medidas dos espectros de ERDA, aperfeiçoando o sistema ERDA; (2) medidas dos filmes com a técnica de microscópio eletrônico de transmissão (*Transmission Electron Microscope* : TEM) para obter informações da estrutura microscópica de cristalitos nos filmes.

1. J. H. Van Turnhout, D. H. J. Cleyn, *J. Chem. Phys.*, **34**, 911 (1954).

2. J. H. Van Turnhout, *J. Phys. Chem.*, **66**, 207 (1962).

3. J. H. Van Turnhout, *J. Phys. Chem.*, **66**, 212 (1962).

4. J. H. Van Turnhout, *J. Phys. Chem.*, **66**, 217 (1962).

5. J. H. Van Turnhout, *J. Phys. Chem.*, **66**, 222 (1962).

6. J. H. Van Turnhout, *J. Phys. Chem.*, **66**, 227 (1962).

7. J. H. Van Turnhout, *J. Phys. Chem.*, **66**, 232 (1962).

8. J. H. Van Turnhout, *J. Phys. Chem.*, **66**, 237 (1962).

9. J. H. Van Turnhout, *J. Phys. Chem.*, **66**, 242 (1962).

10. J. H. Van Turnhout, *J. Phys. Chem.*, **66**, 247 (1962).

11. J. H. Van Turnhout, *J. Phys. Chem.*, **66**, 252 (1962).

12. J. H. Van Turnhout, *J. Phys. Chem.*, **66**, 257 (1962).

13. J. H. Van Turnhout, *J. Phys. Chem.*, **66**, 262 (1962).

14. J. H. Van Turnhout, *J. Phys. Chem.*, **66**, 267 (1962).

15. J. H. Van Turnhout, *J. Phys. Chem.*, **66**, 272 (1962).

16. J. H. Van Turnhout, *J. Phys. Chem.*, **66**, 277 (1962).

17. J. H. Van Turnhout, *J. Phys. Chem.*, **66**, 282 (1962).

18. J. H. Van Turnhout, *J. Phys. Chem.*, **66**, 287 (1962).

19. J. H. Van Turnhout, *J. Phys. Chem.*, **66**, 292 (1962).

20. J. H. Van Turnhout, *J. Phys. Chem.*, **66**, 297 (1962).

21. J. H. Van Turnhout, *J. Phys. Chem.*, **66**, 302 (1962).

22. J. H. Van Turnhout, *J. Phys. Chem.*, **66**, 307 (1962).

23. J. H. Van Turnhout, *J. Phys. Chem.*, **66**, 312 (1962).

24. J. H. Van Turnhout, *J. Phys. Chem.*, **66**, 317 (1962).

25. J. H. Van Turnhout, *J. Phys. Chem.*, **66**, 322 (1962).

26. J. H. Van Turnhout, *J. Phys. Chem.*, **66**, 327 (1962).

27. J. H. Van Turnhout, *J. Phys. Chem.*, **66**, 332 (1962).

## Referências Bibliográficas

- [1] Brauman, J. I., Szuromi, P., *Science*, **273**, 855 (1996).
- [2] Lussac, G., *Annalen*, **53**, 139 (1816).
- [3] Brotherton, T. K., Lynn, J. W., *Chem. Rev.*, **59**, 841 (1960).
- [4] Cuomo, J. J. *et al.*, *J. Vac. Sci. Technol.*, **16**, 299 (1979).
- [5] Bircumshaw, L. L., Tyler, F. M., Whiffen, D. H., *J. Chem. Soc.* **54**, 931 (1954).
- [6] Jones, D. I., Steward, A. D., *Philos. Mag. B*, **46**, 423 (1982).
- [7] Han, H. X., Feldman, B., *J. Solid State Común.*, **65**, 921 (1988).
- [8] Cohen, M. L., *Phys. Rev. B*, **32**, 7988 (1985).
- [9] Liu, A. Y., Cohen, M. L., *Science*, **245**, 841 (1989).
- [10] Liu, A. Y., Cohen, M. L., *Phys. Rev. B*, **41**, 10727 (1990).
- [11] Wigner, E., *Phys. Rev.*, **46**, 1002 (1934).
- [12] Ogata, K., Diniz Chubaci, J. F., Fujimoto, F., *J. Appl. Phys.*, **76**, 3791 (1994).
- [13] Yu, K. M. *et al.*, *Phys. Rev. B*, **49**, 5034 (1994).
- [14] Maya, L., Cole, D. R., Hagaman, E. W., *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, 1686 (1991).
- [15] Wixom, M. R., *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, 1973 (1990).
- [16] Sekine, T. *et al.*, *J. Mater. Sci. Lett.*, **9**, 1376 (1990).
- [17] Tong, J. *et al.*, *J. Mater. Res.*, **5**, 2490 (1990).
- [18] Niu, C., Lu, Y. Z., Lieber, C. M., *Science*, **261**, 334 (1993).
- [19] Muhl, S., and Mendez, J. M., *Diamond Relat. Mater.* **8** 1809 (1999).
- [20] Sjöström, H, Stafström, S., Boman, M., Sundgren, J. E., *Phys. Rev. Lett.*, **75**, 1336 (1995).
- [21] Yeh, Y. A., *et al.*, *J. Magn. Mater.* **120** 314 (1993).
- [22] Holloway, B. C., *et al.*, *Thin Solid Films* **290-291** 94 (1996).
- [23] Kumar, S., Tansley, T. L., and Wielunski, L.S., *J. Phys. D: Appl. Phys.* **28** 2335 (1995).
- [24] Lacerda, M. M., *et al.*, *J. Vac. Sci. Technol. A* **15**, 1970 (1997).
- [25] Aldea, E., *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **36**, 4686 (1997).
- [26] Acquaviva, S., *et al.*, *Appl. Surf. Sci.* **109/110**, 408 (1997).
- [27] Xu, N., *et al.*, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **30**, 1370 (1997).

- [28] Chubaci, J. F. D., Sakai, T., Yamamoto, T., Ogata, K., Ebe, A., Fujimoto, F., *Nucl. Instrum. Meth. B*, **80/81**, 463 (1993).
- [29] Chubaci, J. F. D., Ogata, K., Fujimoto, F., Watanabe, S., Biersack, J. P., *Nucl. Instrum. Meth. B*, **116**, 452 (1996).
- [30] Grove, W. R., *Philos. Trans. R. Soc. A*, **148**, 87 (1852).
- [31] Faraday, M., *Philos. Trans.*, **147**, 145 (1857).
- [32] Ohring, M., *The Materials Science of Thin Films*, Academic Press, USA (1992).
- [33] Kaufman, J. H., et al., *Phys. Rev. B*, **39**, 13053 (1989).
- [34] Siegbahn, K., et al., ESCA: Atomic, Molecular and Solid State Structure Studied by means of Electron Spectroscopy.
- [35] Added, N., et al., *Nucl. Instrum. Meth. B*, **175**, 787 (2001).
- [36] Cohen, M.L, *Sc. Eng. A*, **105/106**, 11 (1988).
- [37] P. Sigmund, *Phys. Rev.* **184**, 383 (1969).
- [38] Kusano, Y., et al., *Thin Solid Films* **332**, 56 (1998).
- [39] Laskarakis, A., et al., *Phys. Rev. B*, **64**, 125419 (2001).
- [40] Yap, Y. K., et al., *Appl. Phys. Lett*, **73**, 915 (1998).
- [41] W.T. Zheng et al., *J. Vac. Sci. Technol. A*, **14**, 2696 (1996).
- [42] Zhang, M., and Nakayama, Y., *J. Appl. Phys.* **82**, 4912 (1997).
- [43] Fu, Q., et al., *Phys. Rev. B*, **59**, 1693 (1999).
- [44] Kulisch, W., et al., *Diamond Relat. Mater.* **8**, 1039 (1999).
- [45] Quirós, C., et al., *J. Vac. Sci. Technol. A*, **18**, 515 (1999).
- [46] Bellamy, L.J., *The Infrared Spectra of Complex Molecules* Chapman and Hall, London (1975).
- [47] Pauling, L., *The Nature of Chemical Bond*, Cornell University Press, New York, (1960).
- [48] Kim, J. H., et al., *J. Appl. Phys.* **82**, 658 (1997).
- [49] Malek, T., et al., *Appl. Phys. Lett*, **69**, 1698 (1996).
- [50] Lehmann, G., et al., *Phys. Rev. B*, **64**, 165305 (2001).
- [51] Chen, L. C., et al., *Int. J. Mod. Phys. B*, **14**, 333 (2000).
- [52] Marton, D., et al., *Phys. Rev. Lett.*, **73**, 118 (1994).
- [53] Ronning, C., et al., *Phys. Rev. B*, **58**, 2207 (1998).
- [54] Jang, H. K., et al., *J. Vac. Sci. Technol. A*, **17**, 2607 (1999).
- [55] Cheng, Y. H., et al., *Diamond Relat. Mater*, **9**, 2010 (2000).
- [56] Lu, Y. F., et al., *J. Appl. Phys.*, **84**, 2909 (1998).

- [57] <http://dirac.ms.virginia.edu/~emb3t/eos/html/beta1/beta1.html>
- [58] Zhang, M., *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36**, 4897 (1997).
- [59] Tanaka, D., *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **35**, L1452 (1996).