

# **Estudo das Propriedades Termomecânicas e Estruturais de filmes finos amorfos de Carbono e Nitretos de Carbono.**

Ana Melva Champi Farfán

Orientador: Francisco Das Chagas Marques.

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Francisco Das Chagas Marques (Orientador).

Prof. Dr. Peter Alexander Bleinroth Schulz (IFGW/UNICAMP)

Prof. Dr. Johny Vilcarromero Lopez (FB/UNIVAP)

Prof. Dr. José Humberto Dias da Silva (DF/UNESP-Bauru)

Prof. Dr. Peter Hammer (DFQ/UNESP-Araraquara)

Tese apresentada no Instituto de Física  
"Gleb Wataghin" - Universidade Estadual  
de Campinas-UNICAMP, para obtenção  
do título de Doutor em Física.

Dezembro 2004.

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA**  
*BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP*

C358e	<p style="text-align: center;">Champi Farfán, Ana Melva</p> <p style="text-align: center;">Estudo das propriedades termomecânicas e estruturais de filmes finos amorfos de carbono e nitretos de carbono / Ana Melva Champi Farfán. – Campinas, SP : [s.n.], 2004.</p> <p style="text-align: center;">Orientador: Francisco das Chagas Marques. Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física “Gleb Wataghin”.</p> <p style="text-align: center;">1. Carbono – Propriedades termomecânicas. 2. Semicondutores amorfos. 3. Raman, Espectroscopia de. 4. Grafite. 5. Nitrogênio. I. Marques, Francisco das Chagas. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física “Gleb Wataghin”. III. Título.</p>
-------	---

- **Título em inglês:** Study of the thermomechanical and structural properties in amorphous carbon and carbon nitride
- **Palavras-chave em inglês (Keywords):**
  - 1. Carbon – Thermomechanical properties
  - 2. Amorphous semiconductors
  - 3. Raman spectroscopy
  - 4. Graphite
  - 5. Nitrogen
- **Área de concentração:** Física da matéria condensada
- **Titulação:** Doutora em física
- **Banca examinadora:**
  - Prof. Francisco das Chagas Marques
  - Prof. Johnny Vilcarromero Lopes
  - Prof. José Humberto Dias da Silva
  - Prof. Peter Hammer
  - Prof. Peter Alexander Bleinroth Schulz
- **Data da defesa:** 21.12.2004

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE ANA MELVA CHAMPI FARFÁN – RA 984767 APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA “GLEB WATAGHIN”, DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 21 / 12 / 2004.

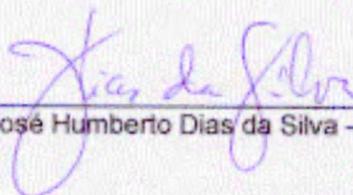
**COMISSÃO JULGADORA:**



Prof. Dr. Francisco das Chagas Marques (Orientador da Candidata) –  
DFA/IFGW/UNICAMP



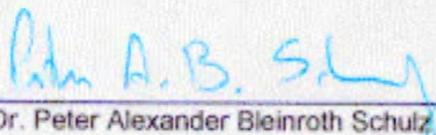
Prof. Dr. Johnny Vilcarrromero Lopez – FB/UNIVAP



Prof. Dr. José Humberto Dias da Silva – DF/UNESP - Bauru



Prof. Dr. Peter Hammer – DFQ/UNESP - Araraquara



Prof. Dr. Peter Alexander Bleinroth Schulz – DFMC/IFGW/UNICAMP

Às minhas queridas filhas Paola e Laura, por todo o amor que elas representam tanto para mim como para Michel.

## **Agradecimentos**

Ao meu orientador Prof. Francisco Das Chagas Marques pelas lições importantes que durante todo o Doutorado ele me tem passado, pela orientação, pela amizade que foi desenvolvida, pela paciência, dedicação e estímulo à criatividade.

Ao meu colega e esposo Dr. Michel Mendoza pelas variadas discussões, e paciência que ele teve comigo desde a graduação.

Ao Prof. Peter Schultz, quem me deu a oportunidade de continuar a minha formação acadêmica aqui na UNICAMP, e pela amizade que foi desenvolvida.

Ao meu ex-orientador de Mestrado Prof. David Comedi, pelo incentivo e a força necessária para poder seguir com meus estudos de pós-graduação.

Aos meus colegas e antigos companheiros da sala 50.1, Fabio Dondeo Origo, Mauricio M. de Lima Jr., Rodrigo Gribel Lacerda e Roosevelt Droppa Jr., os quais me ensinaram muitas coisas durante estes anos desde o Mestrado. Aos colegas e amigos de grupo, Paulo, Myriano, Gustavo, Daniel, Carla, Carlos, Érika, pela ajuda e amizade que foi desenvolvida.

Aos professores do departamento da Física Aplicada, Ivan Chambouleyron, Fernando Alvarez, Mário Bica Moraes e Sérgio Gama, pela ajuda com os equipamentos para o crescimento de minhas amostras e caracterizações, assim como também pelas discussões e amizade.

Ao Prof. Fernando Iikawa, pela ajuda com os equipamentos de Raman e pela amizade.

Ao Prof. Fernando Lazaro, da PUC-RJ, pelas medidas de Reação Nuclear e pela amizade.

A grupo do Departamento de Engenharia Eletrônica da universidade de Cambridge, UK.

Ao Prof. J. Robertson, Dr. Andréa Ferrari e Cinzia Casiraghi, pelas lições importantes que me passaram com as medidas de Raman e por fazer da minha estadia de um mês no seu grupo muito agradável.

À Isabel por me ajudar em muitas coisas como o rf-sputtering e fazer do laboratório 44 um ambiente muito agradável para trabalhar.

A meus grandes amigos, Ana Luiza, Sebastian Ujevic, Augusto Alcalde, Walter, Juan Carlos, Robinson, e a toda a galera peruana do IFGW e da UNICAMP.

A IFGW-UNICAMP e ao Brasil, por me dar esta oportunidade para poder complementar minha formação cientista, como também á CNPq e CAPES pelo auxilio financeiro.

Por ultimo e não menos importantes, a meus pais Pascuala e Luis, sogros Susana e César, irmãos David e Jorge, e a minha cunhada Mercedes, por ter me ajudado muito para fazer possível a conclusão da minha graduação e Pós-graduação.

**A todos vocês muito obrigada!!!**

## Resumo

Nesta tese estudamos a influência da incorporação de nitrogênio nas propriedades termomecânicas e estruturais em matrizes de carbono amorfo hidrogenado (a-C:H) e não hidrogenado (a-C). Duas técnicas de deposição foram utilizadas para o crescimento dos filmes. Os filmes hidrogenados foram preparados utilizando um sistema de *glow discharge* e as não hidrogenadas foram preparadas por IBAD. Um estudo preliminar foi feito em função do *bias* e a pressão do metano CH<sub>4</sub>, com o objetivo de escolher duas condições para a incorporação de nitrogênio. Deste primeiro estudo foi observado um aumento do coeficiente de dilatação térmica dos filmes de a-C:H com o aumento das ligações sp<sup>2</sup>. A partir desta série, uma segunda série de amostras com matriz tipo *diamond-like* e *graphite-like* de a-C:H foram estudadas, nas quais observamos que independente da matriz, a incorporação de nitrogênio produz um aumento no coeficiente de dilatação térmica (CTE) de até 9X10<sup>-6</sup> C<sup>-1</sup> para cerca de 6% de nitrogênio, próximo do valor do CTE do grafite (8X10<sup>-6</sup>C<sup>-1</sup>). A influência do nitrogênio no carbono amorfo aumenta a geração das hibridizações sp e sp<sup>2</sup>, o qual facilita a formação de clusters grafíticos dentro dos filmes de a-C:H:N<sub>x</sub>. O empilhamento dos clusters e a influência destes no CTE dos filmes são amplamente discutidos, para o qual técnicas espectroscópicas como Raman, infravermelho e perda de energia dos elétrons (EELS) são estudadas nesta tese.

Por outro lado, para ter uma visão mais clara da influência do N, amostras com matrizes não hidrogenadas de a-C foram preparadas pela técnica de IBAD. Com nesta técnica temos filmes de a-C:N<sub>x</sub> com altas concentrações de nitrogênio (até ~30%). Foi observado que mesmo com altas concentrações de N, o CTE dos filmes de a-C:N<sub>x</sub> não consegue atingir valores acima de 5X10<sup>-6</sup> C<sup>-1</sup>. Este fato, faz pensar que o hidrogênio cumpre um papel muito importante no empilhamento dos clusters grafíticos.

A partir das medidas feitas pela técnica de TIB (o qual foi desenvolvido em nosso laboratório e utilizado para medir o stress, CTE e módulo biaxial dos filmes) e a Nanoindentação obtivemos separadamente o módulo de Young (E) e a razão de Poisson (ν), nas três séries de amostras estudadas. Os resultados são discutidos como uma função dos tipos de hibridizações dos filmes de a-C:H, a-C:H:N<sub>x</sub> e a-C:N<sub>x</sub>.

## Abstract

In this work, we studied thermomechanical and structural properties of hydrogenated amorphous carbon (a-C:H), hydrogenated carbon nitride (a-C:H:N<sub>x</sub>) and carbon nitride (a-C:N<sub>x</sub>) thin films. Two techniques were used to prepare the samples: glow discharge for depositing hydrogenated amorphous carbon (a-C:H) and carbon nitride (a-C:H:N<sub>x</sub>) and ion beam assisting deposition (IBAD) for unhydrogenated amorphous carbon nitride (a-C:N<sub>x</sub>) films.

The curvature of the film/substrate composites was measured using the *thermally induced bending* (TIB) technique in order to determine the stress of the films. By varying the temperature and using films deposited in several different substrates one was able to obtain the coefficient of thermal expansion (CTE) and the biaxial modulus ( $E/(1-\nu)$ ) of the films. Complementarily to this technique, we performed nanohardness measurements, which also allows to obtaining the elastic constant ( $E/(1-\nu^2)$ ) as well. Using both techniques, TIB and nanohardness, we determined, for the first time, separately the Young's modulus ( $E$ ) and the Poisson's ratio ( $\nu$ ) of a-C:H, a-C:H:N<sub>x</sub> and a-C:N<sub>x</sub>.

These thermomechanical properties were investigated as a function of sp<sup>2</sup>-bond, or graphite's cluster, concentrations, using the following techniques: EELS, infrared spectroscopy, visible and ultraviolet Raman spectroscopy. The influence of the incorporation of nitrogen in the hydrogenated and unhydrogenated matrixes is discussed.

We observed that the CTE of a-C:H depends strongly on the concentration of sp<sup>2</sup> sites approaching the value for graphite as the concentration tends to 100 %. The nitrogen incorporation increases the cluster formation in matrixes, inducing a substantial increase of the CTE of the films. On the other hand, in the matrix free of hydrogen it was observed that the CTE is not strongly influenced by the nitrogen concentration. These observations indicate that hydrogen plays an important role on the value of the CTE in amorphous carbon nitrogen films.

## Lista de Trabalhos Desenvolvidos durante o Doutorado

1. **Champi A**, Comedi D, “Study of the pinhole density in a-Ge : H and a-Ge<sub>0.9</sub>Si<sub>0.1</sub> : H thin films” *Journal of Non-crystalline Solids* **299**: 318-322 Part A APR 1 2002.
2. **Champi A**, Lacerda RG, Marques FC, “Thermal expansion coefficient of amorphous carbon nitride thin films deposited by glow discharge” *Thin Solids Films* **420**: 200-204 DEC 2 2002.
3. **Champi A**, Lacerda RG, Marques FC, “Thermomechanical properties of the amorphous carbon nitride thin films” *Microelectronics Journal* **34** (5-8): 53-555 MAY-AUG 2003.
4. Marques FC, Lacerda RG, **Champi A**, Stolojan V, Cox DC, Silva SRP “Thermal expansion coefficient of hydrogenated amorphous carbon” *Applied Physics Letters* **83** (15): 3099-3101 OCT 13 2003.
5. **Champi A**, Marques FC, Freire FL, “Effect of the bias voltage on the structure of carbon nitride films” *Diamond and Related Materials* **13**, 1538 (2004).
6. **Champi A**, Lacerda RG, Marques FC, “Thermal expansion dependence on the sp<sup>2</sup> concentration of amorphous carbon and carbon nitride” *Journal of Non-crystalline Solids* **338-340C**, 499-502 (2004).
7. Ferlauto AS, **Champi A**, Figueroa CA, Ribeiro CTM, Marques FC and Alvarez F. “Structural properties of amorphous carbon nitride films prepared by ion beam assisted deposition” *Journal of Non-crystalline Solids* 338-40, 486, (2004).
8. **Champi A**. and Marques FC. “Structural changes in amorphous carbon nitride films due to bias voltage” (in print, *Thin Solids Films*). (2005).
9. **Champi A**. and Marques FC, “Thermal expansion coefficient of amorphous carbon nitride thin films” (à ser submetido à *Applied Physics Letters*).2005.
10. **Champi A**, Casiraghi C, Ferrari AC, , Marques FC and Robertson J. “Structural evolution of carbon nitrides deposited by glow discharge” (aceito à *Diamond and Related Materials*). (2005).
11. **Champi A**, and Marques FC, “Mechanical and vibrational properties of carbon nitride alloys” (aceito no *Journal Brazilian Physics*). (2005).
12. **Champi A**, Marques FC, “Influence of hydrogen on the thermo mechanical properties in matrixes of a-C: H and a-C deposited by glow discharge and IBAD systems”. (aceito à *Journal of Non-crystalline Solids*).
13. P. F. Barbieri, M. H. de Oliveira Jr., **Champi A**. and F. C. Marques “Structural properties of amorphous silicon deposited by xenon ion beam assisted deposition” (aceito à *Journal of Non-crystalline Solids*).

14. G. Viana, **Champi A.**, F.C. Marques, “Magnetic changes dependence on the nitrogen chemical environment in amorphous carbon nitride”. (em fase de elaboração para ser submetido à *Applied Physics Letters*).

15. **Champi A.**, Marques FC, “*influence of stress on the cleaved in Silicon*” (em fase de elaboração para ser submetido à *Applied Physics Letters*).

### **Participação em Congressos internacionais e estágios:**

1. 19th International Conference on Amorphous & Microcrystalline Semiconductors: Science & Technology (France) (27 a 31 de agosto de 2001). (poster).
2. The Fourth International Conference on Low Dimensional Structures and Devices (LDSD). (Brazil) 2002. (poster).
3. 20th International Conference on Amorphous & Microcrystalline Semiconductors: Science & Technology (Brazil) 2003. (oral).
4. 14th European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes, Nitrides & Silicon Carbide (Austria) 2003 (poster).
5. 3<sup>rd</sup>. International Conference on Hot-wire CVD (Cat-CVD) Process, August 23-27, 2004 Utrecht University, The Netherlands. (poster).
6. 15th European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes, Nitrides & Silicon Carbide, à ser realizado na França em setembro 2005 (poster).
7. Aperfeiçoamento da técnica de espectroscopia Raman visível e ultravioleta realizado no Laboratório de filmes finos de carbono amorfo no Departamento de Engenharia Eletrônica da **Universidade de Cambridge (Inglaterra)** a cargo do Dr. Andréa Ferrari, durante um mês junho/2004. Produto deste estágio dois trabalhos para divulgação em revistas internacionais estão sendo elaborados como uma cooperação com dito laboratório.

# ÍNDICE

<b>INTRODUÇÃO</b>	03
Referências	05
<b>1.- Capítulo 1. Os Nitretos de Carbono</b>	
1.1 - O carbono e suas formas	07
1.2 - O Nitrogênio na matriz de Carbono	09
Referências	12
<b>2.- Capítulo 2. Propriedades Termomecânicas e Estruturais de Filmes Finos</b>	
<b>2.1 Propriedades Termomecânicas</b>	
Introdução	13
2.1.1 <i>Stress</i> Intrínseco	14
2.1.2 Cálculo de stress em filmes finos	18
2.1.3 Constantes elásticas	19
2.1.4 Coeficiente de Dilatação Térmica	20
2.1.4 Dureza	21
2.1.5 Técnicas de caracterização	
2.1.5 a) Curvatura Induzida Termicamente (TIB)	22
2.1.5 b) Nanoindentação	24
<b>2.2 Propriedades Estruturais de filmes finos</b>	
2.2.1 Espectroscopia Raman	27
2.2.2 Estrutura atômica e eletrônica do carbono desordenado	27
2.2.3 Espalhamento Raman em carbono amorfo	31
2.2.4 Análise dos espectros Raman	33
2.2.5 Espectroscopia de Infravermelho	36
2.2.6 Espectroscopia por perda de energia de elétrons (EELS)	39
2.2.7 Reação Nuclear	41
2.2.8 Ressonância Paramagnética	42
Referências	44
<b>3.- Capítulo 3. Preparação das amostras</b>	
3.1 Glow Discharge	45
3.1.1 Preparação das amostras de a-C:H em função do <i>bias</i>	46
3.1.2 Preparação das amostras de a-C: N <sub>x</sub> : H	49
a) Filmes de a-C:H:N <sub>x</sub> - baixo <i>bias</i>	49

b) Filmes de a-C:H:N <sub>x</sub> - alto <i>bias</i>	51
3.2 Deposição assistida por feixe de ions (IBAD).	53
3.2.1 Preparação das amostras a-C:N <sub>x</sub>	54

#### 4.- Capítulo 4. Propriedades Termomecânicas e Estruturais de a-C:H e a-C:N<sub>x</sub>:H

4.1 a-C:H em função do <i>bias</i>	59
4.1.1 Influência do <i>bias</i> nas propriedades ópticas de a-C:H	62
4.1.2 Influência do <i>bias</i> nas propriedades estruturais de a-C:H	62
4.1.3 Influência do <i>bias</i> nas propriedades mecânicas de a-C:H.	64
4.1.4 Coeficiente de dilatação térmica de a-C:H em função da concentração das ligações sp <sup>2</sup>	66
4.1.5 Constantes elásticas de a-C:H em função da concentração das ligações sp <sup>2</sup> .	70
4.1.6 Súmula.	72
4.2 Estudo dos a-C:N <sub>x</sub> :H em função do <i>bias</i>	73
4.2.1 Propriedades Ópticas de a-C:N <sub>x</sub> :H	73
4.2.2 Propriedades estruturais de a-C:N <sub>x</sub> :H	75
4.2.2.1 Raman visível ( $\lambda = 515.5\text{nm}$ )	75
4.2.2.2 Raman Ultravioleta (uv) ( $\lambda = 214\text{nm}$ )	78
4.2.2.3 Estudo comparativo dos espectros Raman visível e ultravioleta para filmes diamond-like e graphite-like de a-C:H:N <sub>x</sub> em função da concentração de N	80
4.2.3 Espectroscopia de Infravermelho em matrizes a-C:H:N graphite-like e diamond-like como uma função do N	85
4.2.4 Ressonância Paramagnética	87
4.2.5 Influência do N na concentração das ligações sp <sup>2</sup> na matriz tipo diamante	88
4.3 Influência do N nas propriedades mecânicas : em matrizes <i>diamond-like</i> e <i>graphite-like</i> de a-C:N <sub>x</sub> :H	89
4.3.1 Influência do N no coeficiente de dilatação térmica em matrizes <i>diamond-like</i> e <i>graphite-like</i> de a-C:N <sub>x</sub> : H	90
4.3.2 Determinação das constantes elásticas	93
4.3.3 Súmula	95
Referências	96

#### 5.- Capítulo 5 – Propriedades Termomecânicas e Estruturais de a-CN<sub>x</sub>

5.1 Estudo comparativo dos espectros Raman visível e ultravioleta para filmes a-C:N <sub>x</sub> em função da concentração de N	97
5.2 Propriedades Mecânicas de a-C:N <sub>x</sub>	102
5.3 Coeficiente de dilatação térmica de a-C:N <sub>x</sub>	104
5.4 Determinação das constantes elásticas de a-C:N <sub>x</sub>	107
5.5 Súmula	109
Referências	110

#### 6.- Capítulo 6 – Discussão

CONCLUSÕES	115
------------	-----

## ***Introdução***

As ligas de nitretos de carbono amorfo ( $a\text{-CN}_x$ ) têm sido motivo de estudo nestas últimas duas décadas. O interesse destes materiais radica principalmente em três fatores: o estudo da dopagem do carbono amorfo com o Nitrogênio [1]; a incorporação de pouco nitrogênio na matriz de carbono amorfo para relaxar a rede de carbono, que é altamente estressada [2]; e a predição teórica de Liu e Cohen [3], sobre a fase  $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ , que teria uma dureza comparável ou maior do que a do diamante. Vários métodos vêm sendo aplicados tentando reproduzir esta fase cristalina [4-7]. As primeiras evidências experimentais foram reportadas em 1996 por Su et. al. [8] e Zhong-Min et. al. [9]. Ambos grupos identificaram nanocristais  $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$  em filmes de CN depositados por *ion beam assisting deposition*. Futuras evidências experimentais confirmaram a existência de materiais policristalinos  $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ , encontrados por Chen [10], utilizando altas temperaturas (850°C) pelo método de *hot-filament chemical vapor deposition*. No entanto, nestes trabalhos não foram reportados a informação das propriedades mecânicas dos filmes, provavelmente devido à rápida delaminação dos filmes. Pesquisas feitas estudando as propriedades estruturais de filmes finos de  $a\text{-CN:H}$  feitos por rf-sputtering crescidos a baixas temperaturas têm mostrado que a inclusão de H gera ligações C-H e N-H favorecendo a formação de estruturas poliméricas nos filmes [11,12]. Estes resultados indicam que o H não favorece a formação da fase  $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ . A diversidade de hibridizações da matriz de carbono amorfo torna interessante o estudo de estruturas formadas pela misturas das ligações  $sp^3$ ,  $sp^2$  e  $sp$  e sobretudo relacionar estas com suas propriedades termomecânicas devido a influência do nitrogênio na rede do carbono amorfo. O conhecimento destas propriedades, como, por exemplo, o coeficiente de expansão térmica e o stress dos filmes, são importantes, pois uma boa aderência do filme com o substrato depende destas propriedades.

Este trabalho tem por objetivo o estudo das propriedades termomecânicas e estruturais de filmes finos de carbono e nitretos de carbono amorfo em função da concentração de nitrogênio. Dois tipos de estruturas foram investigados: (1) amostras de  $a\text{-C:H}$  e  $a\text{-CN:H}$  foram feitas utilizando o sistema de deposição *dc-glow discharge*. O uso desta técnica

implica na incorporação de hidrogênio por utilizar metano ( $\text{CH}_4$ ) para o crescimento dos filmes. Por outro lado o gás de nitrogênio é incorporado gradualmente aumentando a pressão de  $\text{N}_2$  o qual é incorporado na câmara durante o processo de crescimento de a-C:H. Desta forma obtemos séries de amostras mudando a pressão de  $\text{CH}_4$  e a voltagem bias durante o crescimento dos filmes de a-C:H e a-C: $\text{N}_x$ :H. No caso das amostras livres de nitrogênio, a partir da série de a-C:H duas condições foram escolhidas para depositar filmes com nitrogênio e estudar a influência da incorporação deste. Dependendo da voltagem *bias* obtemos dois tipos de amostras: (1) *diamond-like* (baixo *bias*) e (2) *graphite-like* (alto *bias*). O comportamento do coeficiente de dilatação térmica (CTE), stress, constantes elásticas e dureza dos filmes foram estudado e correlacionados com as propriedades estruturais, dos filmes relacionados com as concentrações de ligações  $\text{sp}$ ,  $\text{sp}^2$  e  $\text{sp}^3$ . Em ambos casos foi observado um aumento do coeficiente de dilatação térmica até valores próximos do grafite ( $8 \times 10^{-6} \text{ C}^{-1}$ ), devido à incorporação do nitrogênio nas matrizes de a-C:H estudadas. No caso, da série livre de nitrogênio foi observada uma relação direta do aumento do CTE com o aumento das ligações  $\text{sp}^2$ , indicando que a formação de clusters grafíticos favorece o aumento do CTE dos filmes.

Outro grupo de amostras foi feito utilizando um sistema de deposição assistida por feixe de íons (IBAD). Utilizando este sistema foram feitas amostras com altas concentrações de nitrogênio (de 0 até 30%). Neste sistema é utilizado um alvo de grafite para obter a matriz de carbono amorfo e a incorporação de nitrogênio é feita por bombardeamento durante o crescimento do filme. Aqui também foi observado um aumento do coeficiente de dilatação térmica como uma função do nitrogênio, mas não tão significativa como no caso das amostras hidrogenadas.

Assim, nesta tese, estes resultados são discutidos e comparados, com as propriedades ópticas, mecânicas e estruturais dos filmes de a-C:H, a-C:H: $\text{N}_x$  e a-C: $\text{N}_x$ , como também uma forma diferente de encontrar os valores das constantes elásticas dos filmes é apresentado.

**Referências:**

1. S. R.P. Silva et. al. J Appl. Phys. **81** ,2626 (1997)
2. D. F. Franceschini, C. A. Achete and F. Freire Jr., Appl. Phys. Lett. **60** 3229 (1992).
3. A.M. Liu, M. Cohen , Science **245**, 841 (1989)
4. M. Y. Chen, X. Liu, V. B. Dravid, Y. W. Chung, M. S. Wong, and W. D. Sproul, Surf. Coat. Technol. **54/55**, 360 (1992).
5. C. Niu, Y. Z. Lu, and C. M. Lieber, Science **261**, 334 (1993).
6. F. Rossi, B. Andre, A. van Veen, P. E. Mijnders, H. Shut, F. Labohom, M. P. Delplancke, H. Dunlop, and E. Anger, Thin Solid Films **253**, 85 (1994).
7. D. Marton, K. J. Boyd, and J. W. Rabalais, Int. J. Mod. Phys. B **9**, 3527 (1995).
8. X. W. Su, H. W. Song, Q. Y. Zhang, and F. Z. Cui, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B **111**, 59 (1996).
9. R. Zhong-Min, D. Yuan-Cheng, Y. Zi-Feng, L. Fu-Ming, R. Yun-Zhu, and Z. Xiang-Fu, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B **117**, 249 (1996).
10. Y. Chen, L. Guo, and E. G. Wang, Philos. Mag. Lett. **75**, 155 (1997).
11. S. Souto and F. Alvarez, Appl. Phys. Lett. **70**, 1539 (1997).
12. P. Hammer, N. M. Victoria, and F. Alvarez, J. Vac. Sci. Technol. A **16**, 2941 (1998).



## Capítulo 1 - Os Nitretos de Carbono

### 1.1 - O carbono amorfo e suas formas

O estudo do carbono amorfo é de grande interesse, devido ao fato de que ele pode formar diferentes estruturas como grafite e diamante, dependendo das condições de deposição e das técnicas utilizadas para o crescimento do mesmo.

O carbono possui três tipos de hibridizações possíveis,  $sp^3$ ,  $sp^2$  e  $sp$  (figura 1.1). Além disso, nesta figura observamos as distribuições dos planos com estas hibridizações para o caso cristalino e para seu correspondente amorfo. As hibridizações  $sp^3$  chamadas também de  $\sigma$  é constituída por combinações lineares das funções de onda dos átomos isolados ( $s, p_x, p_y, p_z$ ), sendo bem localizadas e bem determinadas. O diamante considerado o material mais duro, tem natureza covalente sendo a distância entre seus átomos de 1.54 Å e o ângulo entre elas de 108°. Além disso, a banda proibida do diamante é de 5.5 eV, sendo um material isolante, transparente mas com alta condutividade térmica.

No caso das ligações  $sp^2$ , o carbono faz três tipos de ligações  $\sigma$  no plano, resultantes de uma combinação linear dos estados  $s, p_x, p_y$  com ângulos de 120° entre cada ligação. Como o carbono é covalente, ou seja, possui quatro elétrons de valência para se ligar com outros átomos de carbonos, no caso do grafite está sobrando um elétron o qual fica no orbital  $p_z$  perpendicular ao plano formado pelas ligações  $\sigma$ . Este orbital forma as ligações fracas  $\pi$ , com os orbitais vizinhos. Os elétrons  $\pi$  mais fracamente ligados dominam o topo e o fundo da banda de valência do grafite, tornando-o um semi-metal, sem banda proibida.

É interessante lembrar que a distância entre os C-C ( $\sigma$ ) no plano grafitico é 1.42 Å, significando que no plano grafitico as ligações  $\sigma$  são ainda mais fortes que no caso do diamante. Aqui o grafite pode se apresentar formando anéis benzênicos ou anéis aromáticos (tipo folhas), sendo a distância entre as folhas de 3.54 Å ligados por forças de Van der Waals. São estas ligações fracas que dão a característica mole do grafite, fazendo com que estes planos deslizem facilmente um em relação ao outro gerando as boas propriedades lubrificantes do grafite. No caso das ligações  $sp$  elas são usualmente observada em cadeias poliméricas.

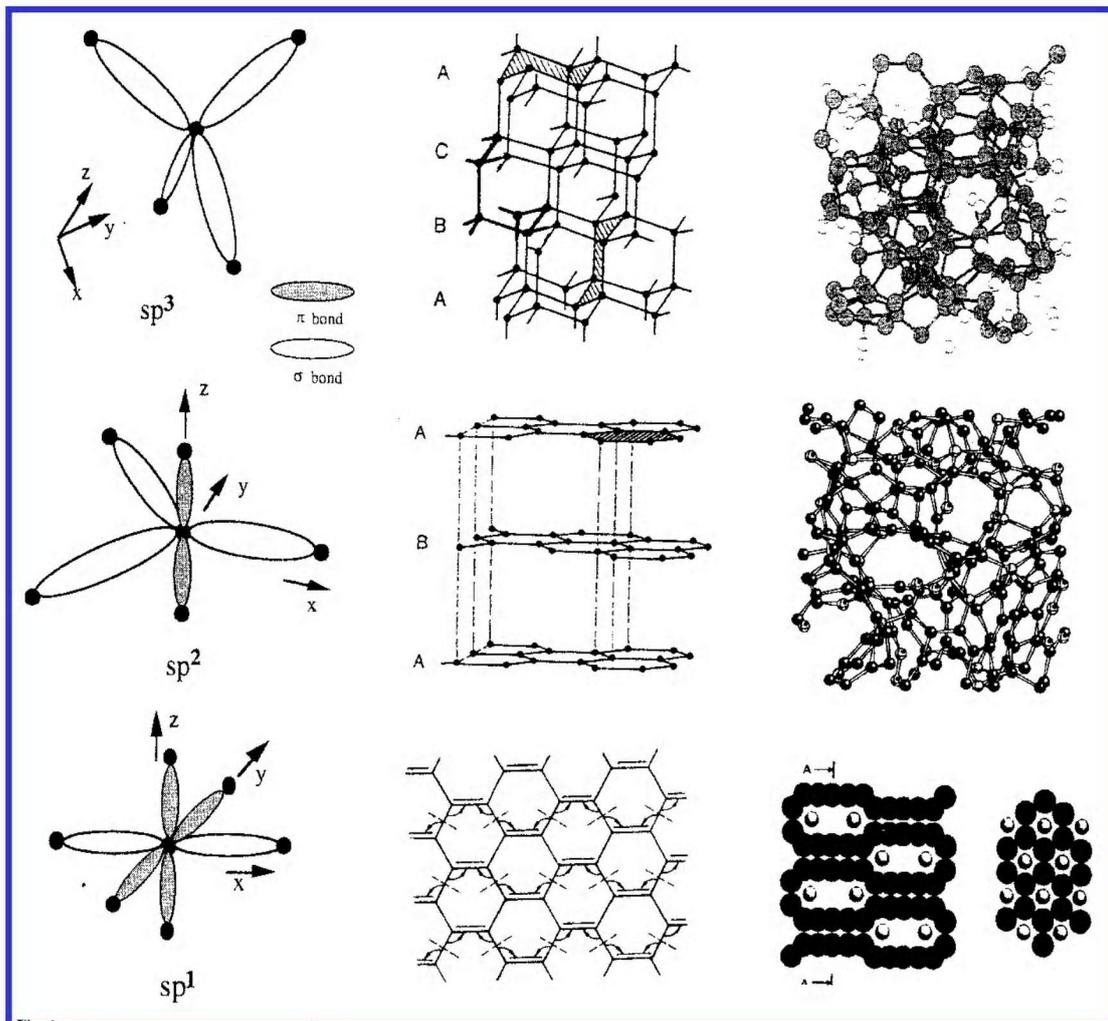


Figura 1.1. Representação pictórica das hibridizações  $sp$ ,  $sp^2$  e  $sp^3$  e as estruturas cristalinas e amorfas do carbono [1].

A configuração  $sp$  é constituída por duas ligações  $\pi$  formadas por elétrons nos  $p_y$ ,  $p_z$ .

Os filmes de carbono amorfo podem ser obtidos de suas formas dependendo da técnica de deposição utilizada: como filmes hidrogenados e não hidrogenados. Esta classificação pode ser representada na tabela 1.1.

Tabela 1.1 Classificação do carbono amorfo [1].

Tipo	Dureza (GPa)	sp <sup>3</sup>	Gap(eV)	Densidade (g.cm <sup>-3</sup> )	H (at.%)
PAC	mole	60-80	2.0-5.0	0.6-1.2	40-65
GAC	mole	0-30	0.0-0.6	1.2-2.0	0-40
DAC	20-40	40-60	0.8-4.0	1.5-3.0	20-40
TAC	40-65	65-90	1.6-2.6	2.5-3.5	0-30
NAC	20-40	30-80	0.8-2.6	2.0-3.2	0-30

Onde PAC: filmes de carbono amorfo polimérico, GAC: filmes de a-C puro e com alta concentração de ligações sp<sup>2</sup>, DAC: filmes de a-C:H hidrogenados com baixa concentração de ligações sp<sup>3</sup> C-C, TAC: filmes de a-C altamente tetraédrico (ta-C) com alta concentração de ligações sp<sup>3</sup> e NAC: filmes de a-C:H que apresentam nanoestruturas como fulerenos C<sub>60</sub>, nanocristais, nanotubos.

## 1.2 - O Nitrogênio na matriz de Carbono

O nitrogênio (N) tem 5 elétrons de valência. Assim, ao ser introduzido na matriz de carbono ele pode se ligar de varias formas, (vide figura 2):

Na configuração trivalente comum N<sub>3</sub><sup>o</sup>, o nitrogênio está formando 3 ligações σ com seus dois elétrons de valência formando um único par (figura 2a). Numa outra forma o nitrogênio forma um N<sub>4</sub><sup>+</sup>, usando 4 elétrons em ligações σ e sobrando um elétron disponível para dopagem, (figura 2b). Outro efeito do N é favorecer as ligações intercadas. O nitrogênio também pode entrar numa estrutura sp<sup>2</sup> C-C, quebrando uma ligação π e deixando um elétron livre do C para dar forma a uma ligação σ para um átomo similar sobre uma camada adjacente, figura 2c. As configurações restantes correspondem às ligações π. Por exemplo, figura 2d, o nitrogênio pode substituir um C num anel benzênico para dar uma configuração de dopagem. N pode formar um anel de cinco folhas como em um *pyrrole*, figura 2f, onde o N utiliza seus três elétrons em ligações σ e os outros dois são usados para completar o sexteto aromático. Estes anéis de 5 folhas produzem um

entortamento em uma camada grafitica. As outras ligações  $\pi$  variantes são de nitrogênio oleofênico. Na figura 2g, o Nitrogênio usa dois elétrons nas ligações  $\sigma$  e um elétron em uma ligação  $\pi$ , levando um só par. Na figura 2h, o nitrogênio usa três elétrons em ligações  $\sigma$ , um numa ligação  $\pi$  e o restante fica num estado antiligante  $\pi^*$ , disponível para dopagem. Finalmente, figuras 2i, têm o grupo nitrile, um  $sp^1$  N formando uma ligação tripla e só par. Na prática, a incorporação de nitrogênio começa desde baixas concentrações de nitrogênio (~1%), com o qual o N tende a introduzir ligações tipo  $\pi$  e clusters de  $sp^2$  na matriz de carbono. A partir das formas estudadas do carbono amorfo, seja tipo PAC, GAC, DAC ou TAC podemos obter quatro tipos de nitretos de carbono amorfo.

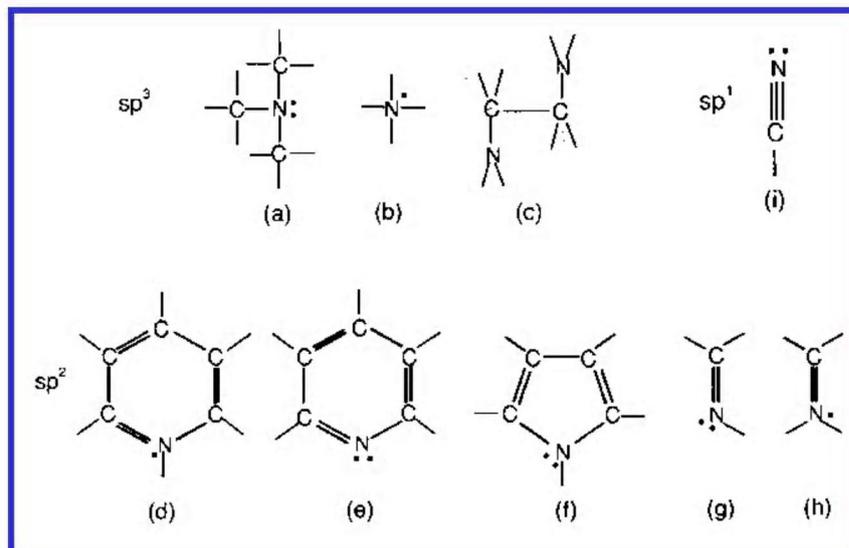


Figura 1.2. Principais configurações do nitrogênio dentro da matriz do carbono. Um ponto significa um elétron não parelhado e dois pontos seriam um par de elétrons não ligados [2].

**(1) a-C:N** este tipo de filmes contém uma alta concentração de ligações  $sp^2$  e são produzidos utilizando as técnicas de *r-f sputtering* ou *magnetron sputtering*. A incorporação de N neste tipo de filmes produz um incremento das ligações  $sp^3$  e um *crosslinking* entre os planos grafiticos. Neste tipo de filmes é utilizado temperaturas de até

200°C, observando-se nanoestruturas, com um forte *crosslinking* entre os planos grafiticos os quais dão um aumento na dureza e uma grande recuperação elástica [3-6].

**(2) ta-C:N** - este grupo exclui filmes depositados por *mass selected ion beam* (MSIBD) [7], deposição por laser pulsado [8-12] numa atmosfera de N<sub>2</sub> o por feixe de nitrogênio [13]. Uma baixa pressão de deposição e um alto grau de ionização asseguram que o crescimento dos filmes seja controlado por íons. A resistividade e o gap decrescem em comparação com os filmes puros de ta-C. Os sítios sp<sup>2</sup> formam clusters para baixos conteúdos de N (1%), antes da transição de sp<sup>3</sup> para sp<sup>2</sup>, isto faz com que o gap diminua.

**(3) a-C:N:H** - Estes filmes são geralmente crescidos por *enhanced chemical vapor deposition* (PECVD) [14-16]. Os filmes de a-C:N:H são depositados utilizando gases de metano, acetileno, benzeno e N<sub>2</sub> ou NH<sub>3</sub>. A incorporação de nitrogênio é dificultada para uma alta fração de N ou para altas temperaturas do substrato. Neste caso consegue-se incorporar até uns 20% de nitrogênio para misturas de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, as melhores condições de deposição correspondem para uma baixa incorporação de gás de H [17]. As propriedades dos filmes de a-C:N:H são similares às de a-C:H, isto devido à baixa incorporação de N. Em contraste com os filmes de a-C:N, a dureza em a-C:N:H diminui com o N, devido à formação de vários grupos, como NH<sub>2</sub> e grupos de nitrile.

**(4) ta-C:N:H** Estes tipos de materiais são preparados por uma fonte de plasma alto, tal como um *electron cyclotron resonance* (ECR) [18,19], ou outras fontes [20]. Ta-C:H tem muito mais ligações sp<sup>3</sup> C-C em comparação com seu similar a-C:H. Introduzindo N em ta-C:H induz-se a formação de clusters sp<sup>2</sup> para mais de 20% de N, com um incremento da condutividade e diminuição da banda proibida do material. Nestas condições, altas concentrações de nitrogênio produzem uma transição de uma baixa fração de sp<sup>3</sup> gerando filmes similares aos poliméricos de a-C:H:N [17,21].

**Referências**

1. S.R.P. Silva, J. D. Carey, R. U.A. Khan, E. G. Gerstner, J.V. Anguita, Handbook of thin films materials, chapter 9, Vol. 4: Semiconductors and Superconductor Thin Films, 2002.
2. A.C. Ferarri, S.E. Rodil e J. Robertson, Phys. Rev. B 67, 1153xx-1, 2003.
3. N. Hellgren, M. P. Johansson, E. Broitman, L. Hultman, and J. E. Sundgren, Phys. Rev. B **59**, 5162 (1999)
4. H. Sjostrom, L. Hultman, J. E. Sundgren, S. V. Hainsworth, T. F. Page, and G. S. A. M. Theunissen, J. Vac. Sci. Technol. A **14**, 56 (1996).
5. N. Hellgren, K. Macak, E. Broitman, M. P. Johansson, L. Hultman, and J. E. Sundgren, J. Appl. Phys. **88**, 524 (2000).
6. H. Sjostrom, S. Stafstrom, M. Boman, and J. E. Sundgren, Phys. Rev. Lett. **75**, 1336 (1995).
7. K. J. Boyd, D. Marton, S. S. Todorov, A. H. Al-Bayati, J. Kulok, R. A. Zuhr, and J. W. Rabalais, J. Vac. Sci. Technol. A **13**, 2110 (1995).
8. S. R. P. Silva, J. Robertson, G. A. J. Amaratunga, B. Rafferty, L. M. Brown, D. F. Franceschini, and G. Mariotto, J. Appl. Phys. **81**, 2626 (1997).
9. C. A. Davis, D. R. McKenzie, Y. Yin, Kravtchinskaia, G. A. J. Amaratunga, and V. J. Veerasamy, Philos. Mag. B **69**, 1133 (1994).
10. V. S. Veerasamy, J. Yuan, G. A. J. Amaratunga, W. I. Milne, K. W. R. Gilkes, M. Weiler, and L. M. Brown, Phys. Rev. B **48**, 17 954 (1993).
11. C. Spaeth, M. Kuhn, U. Kreissig, and F. Richter, Diamond Relat. Mater. **6**, 626 (1997).
12. B. Kleinsorge, A. C. Ferrari, J. Robertson, and W. I. Milne, J. Appl. Phys. **88**, 1149 (2000).
13. S. E. Rodil, W. I. Milne, J. Robertson, and L. M. Brown, Appl. Phys. Lett. **77**, 1458 (2000).
14. P. Hammer, N. M. Victoria, and F. Alvarez, J. Vac. Sci. Technol. A **16**, 2941 (1998). [ISI]
15. S. R. P. Silva, J. Robertson, G. A. J. Amaratunga, B. Rafferty, L. M. Brown, D. F. Franceschini, and G. Mariotto, J. Appl. Phys. **81**, 2626 (1997).
16. J. Schwan, V. Batori, S. Ulrich, H. Ehrhardt, and S. R. P. Silva, J. Appl. Phys. **84**, 2071 (1998).
17. S. E. Rodil, N. A. Morrison, J. Roberston, and W. I. Milne, Phys. Status Solidi A **175**, 25 (1999).
18. M. Zhang, L. Pan, T. Miyazaki, and Y. Nakayama, Jpn. J. Appl. Phys. **36**, 4897 (1997).
19. S. Bhattacharyya, C. Cardinaud, and G. Turban, J. Appl. Phys. **83**, 4491 (1998)
20. J. Q. Zhang, Y. Setsuhara, S. Miyake, and B. Kyoh, Jpn. J. Appl. Phys. **36**, 6894 (1997).
21. S. E. Rodil, A. C. Ferrari, J. Robertson, and W. I. Milne, J. Appl. Phys. **89**, 5425 (2001)

## Capítulo 2 - Propriedades Termomecânicas e Estruturais de filmes finos

### 2.1 Propriedades Termomecânicas

#### Introdução

Em geral, a estabilidade e uma boa aderência entre o filme e o substrato são importantes para a produção de dispositivos, em nosso caso baseados em filmes de carbono e nitretos de carbono amorfo. Assim, o conhecimento destas propriedades é muito importante para a fabricação e a engenharia dos dispositivos.

Um bom casamento entre o filme e o substrato depende de suas propriedades térmicas como, o stress térmico, coeficiente de dilatação térmica, difusividade e a condutividade térmica. No entanto, o estudo destas propriedades térmicas no carbono e nos nitretos de carbono amorfo são escassos na literatura. A principal razão é o alto stress que desenvolvem estes filmes durante seu crescimento, o qual limita a preparação de filmes de carbono amorfo com alta concentração de ligações  $sp^3$  e com espessuras maiores do que 100nm. Por outro lado, pequenas espessuras limitam o estudo das propriedades térmicas como o coeficiente de dilatação térmica dos filmes de a-C. Assim, nesta tese apresentamos um estudo destas propriedades e sua relação com suas propriedades estruturais e ópticas. No entanto, estes estudos têm sido focalizados principalmente em filmes com baixos conteúdos de  $sp^3$ , os quais podem ser feitos com espessuras razoáveis e estáveis de algumas centenas de nanômetros. Além disto, a grande variedade das estruturas faz destas pesquisas ainda mais complexas, uma vez que estas propriedades são controladas pelas concentrações de sítios  $sp^3$ ,  $sp^2$  e  $sp$ , a presença de anéis fechados, estruturas heterogêneas e a concentração de hidrogênio.

Na maioria das aplicações os filmes de carbono amorfo e nitretos de carbono são utilizados em temperaturas diferentes da temperatura de deposição. Estas diferenças induzem o aparecimento de stress térmico, causado pela diferença entre os coeficientes de dilatação térmica (CTE) do filme e do substrato, criando defeitos como delaminação, rachaduras e formação de bolhas. Este stress térmico é adicionado ao stress interno do filme e pode aumentar ou diminuir o stress total do filme dependendo do CTE do filme e do substrato.

### 2.1.1 *Stress* Intrínseco

Todos os materiais apresentam um tipo de deformação quando são submetidos a tensões, o qual gera um *stress* no material. O *stress* pode ser observado em filmes finos após o seu crescimento. Durante o processo de deposição os átomos se reordenam gerando um *stress* intrínseco. A boa aderência entre o filme e o substrato dependem de um bom casamento entre os coeficientes de dilatação térmica, os quais devem ter valores que sejam próximos, melhorando assim a aderência e a estabilidade entre filme e substrato. No entanto, as condições de deposição como temperatura, pressão, potência de plasma, etc., influem diretamente no valor do *stress* intrínseco. Na literatura, temos um grande número de trabalhos tentando explicar várias características do *stress* intrínseco observado nos filmes [1-12]. A ampla gama de resultados experimentais, muitas vezes limitados aos detalhes estruturais dos filmes, tem dificultado a formulação de uma teoria aceitável do *stress* intrínseco. Entre alguns dos modelos propostos para explicar o *stress* intrínseco em filmes finos temos:

- (1) **Efeito Térmico** - Murbach e Wilman [1], sugerem que a temperatura usada durante o crescimento do filme produz uma diferença de temperaturas entre a superfície do filme e do substrato, esta diferença termina gerando um *stress* térmico. Esta hipótese basea-se na observação quase linear do decréscimo do *stress* com o incremento da temperatura do substrato. Hoffman [2,3], questionou esta hipótese baseado no fato de que os processos de relaxação térmica na superfície são rápidos para manter a temperatura do substrato próxima à temperatura da superfície e a observação de variações de *stress* irreversíveis num processo típico de *annealing*, após o crescimento do filme, parecem não ir de acordo com a tese de uma alta temperatura efetiva de deposição.
- (2) **Varição no volume** - Processos como transições de fase, transformações polimórficas e variações na estequiometria, os quais geram uma mudança no volume atômico, podem gerar *stress*, se a deformação (*constraint*) está presente. Isto é observado em alguns filmes como o Sb o qual mostra um rápido aumento do *stress* com o aumento da espessura até cerca de 1000Å onde se produz uma mudança de fase de amorfo para cristal. Similarmente no caso do Ga, o *stress* é

compressivo quando a-Ga é depositado a baixas temperaturas, devido também ao resfriamento da sua fase líquida para sólida. No caso de materiais de estrutura fcc com um volume atômico grande, é observado que as constantes modificações de fase produzem quebra ou rachadura do filme.

**(3) Interfaces entre as Camadas** - os óxidos formados entre as interfaces ou sobre a superfície do filme influem no stress intrínseco em filmes metálicos. Por exemplo, é observado que o stress tensivo dos filmes de Cu, Fe e Al passa para um stress compressivo quando estes materiais são oxidados. Jaccodine e Schlegel [4], mediram o stress de interfaces de Si-SiO<sub>2</sub> induzidos por oxidação térmica da superfície de Si (111) e (100). O stress aqui é atribuído a diferenças térmicas das interfaces do Si e do SiO<sub>2</sub>.

**(4) Tensão superficial** - Muitos trabalhos [5,6,7], sugerem que a tensão na superfície pode ter uma importante contribuição do stress em filmes finos. Se a tensão superficial é  $\sigma_1$  para a interface filme-vácuo e  $\sigma_2$  para a interface do filme-substrato, então o filme com uma espessura  $d_f$  está ante um stress total dado por:  $\sigma_T = (\sigma_1 + \sigma_2)/d_f$ .

**(5) Efeitos eletrostáticos** - a presença de pequenas cargas eletrostáticas no filme devido a microcristais influe na energia total [8], o qual pode ser comparável à energia da tensão superficial. No caso da Ag, por exemplo, isto pode produzir uma distorção apreciável na geometria, influenciando no valor do stress intrínseco.

**(6) Modelo da acomodação do casamento da rede (*lattice-misfit*).**

Uma teoria da acomodação do casamento da rede entre o substrato e as monocamadas de crescimento pela deformação elástica para filmes crescidos epitaxialmente, a qual foi sugerida por Frank e Van Der Merwe [9] e logo mais desenvolvido por Van Der Merwe [10].

**(7) Modelo de subimplatação (para os filmes de carbono amorfo).**

Filmes de a-C duros e com uma alta concentração de ligações  $sp^3$  só são obtidos como resultado de um intenso bombardeio (geralmente átomos de C<sup>+</sup>) durante o crescimento do filme. Esse bombardeio é um dos parâmetros mais importantes na preparação de filmes de a-C. Os filmes de a-C geralmente são crescidos à

temperatura ambiente e a baixas pressões (1 – 10 Pa). Por isto é preciso que exista um fator externo que propicie aos átomos de C condições ideais para a formação de ligações  $sp^3$  C-C. Variando a energia de bombardeamento pode ser obtido este aumento nas ligações  $sp^3$  como podemos observar na figura 2.1(b). Simultaneamente a este aumento nas ligações  $sp^3$  podemos observar também um aumento significativo do stress intrínseco, vide figura 2.1(a) [11].

O conceito de subimplantação foi introduzido pela primeira vez por Lifshitz et. al. [12,13] para explicar o crescimento de diamante a partir dos átomos de  $C^+$ .

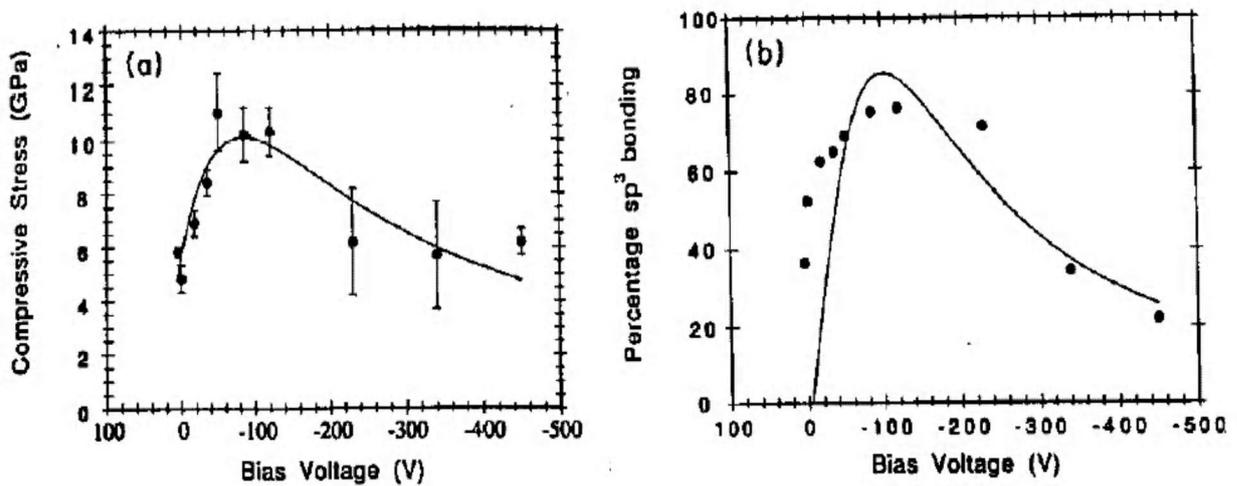


Figura 2.1 (a) stress intrínseco dos filmes de a-C duros e o (b) Relação entre a concentração de ligações  $sp^3$  como uma função da energia de bombardeamento [11].

Neste modelo é sugerido que o processo de formação dos filmes de carbono amorfo duros (os quais são altamente estressados) fosse controlado pela implantação dos átomos de  $C^+$  abaixo da energia do filme em crescimento [14,15]. Essa implantação abaixo de algumas camadas, juntamente com o aparecimento de um alto stress intrínseco, seria os dois fatores fundamentais para a formação do filme altamente tetraédrico. A subimplantação pode ocorrer em duas formas: com uma entrada direta dos íons incidentes (figura 2b), ou como um *knock-on* (figura 2a), no qual o

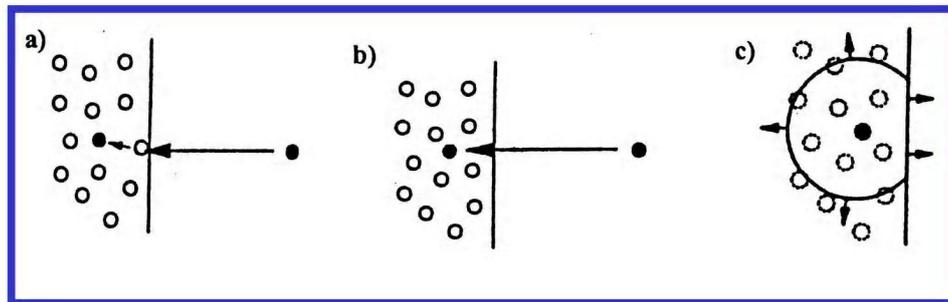


Figura 2.2 Esquema dos processos de subimplantação : a) *knock-on* b) entrada direta c) *thermal spike*

íon incidente desloca um íon da superfície para dentro do filme. CA Davis.[16] e J Robertson. [17], baseados no trabalho anterior desenvolveram o modelo de subimplantação, para explicar o processo de formação das ligações  $sp^3$  C-C utilizando a densidade e o stress dos filmes. Neste modelo íons com altas energias são implantados em posições intersticiais, como é esquematizado na figura 2.2 a . Estes íons aumentam a densidade local ligando-se na forma  $sp^3$  C-C. Esse processo de formação aumenta o volume do filme e, conseqüentemente, pode estar gerando o alto valor do stress encontrado nos filmes tetraédricos. McKenzie et. al. [18], propuseram que o stress da matriz induziria a formação das ligações  $sp^3$ , condições como pressão e temperatura da matriz favorecem este tipo de ligação e não as ligações  $sp^2$ . O debate sobre causa e efeito entre stress e ligações  $sp^3$  ainda é uma assunto em aberto na literatura. O modelo também propõe que aqueles íons de menor energia se liguem na superfície do filme (da forma  $sp^2$ ) e aqueles com muita energia troquem calor com a rede por um processo de relaxação chamado de *thermal spike*, favorecendo a configuração  $sp^2$  (figura 2.2c).

### 2.1.2 Cálculo de stress em filmes finos

A partir da curvatura do filme-substrato ( $1/R$ ), o stress pode ser determinado utilizando a equação de Stoney [2,19]:

$$\sigma_f = \frac{E_s}{1 - \nu_s} \frac{d_s^2}{6d_f} \frac{1}{R} \quad (2.1)$$

Onde:

$E_s$  : módulo de Young do substrato;

$\nu_s$ : razão de Poisson do substrato,

$[E_s/(1-\nu_s)]$ : é chamada de módulo biaxial;

$d_s$  e  $d_f$  : espessuras do substrato e do filme, respectivamente.

Dependendo da forma da curvatura os filmes podem evidenciar dois tipos de *stress*:

**a) *stress* tensivo** : o sistema filme-substrato se encontra curvado em forma côncava, em função do filme estar sob uma tensão provocada pela tendência de se contrair. No caso de um filme de a-Ge:H com este tipo de *stress* (ver figura 2.3a), o filme se apresenta com grande quantidade de defeitos, *voids*, estruturas colunares e poros. Tais filmes não possuem boas propriedades optoeletrônicas [20]. Convencionalmente o valor do *stress* tensivo possui um sinal (+).

**b) *stress* compressivo**: neste caso a curvatura do sistema filme-substrato tem uma forma convexa; o filme está sob uma força compressiva proveniente do substrato, devido à tendência do filme se expandir paralelamente à superfície. Os filmes de a-Ge:H que apresentam *stress* compressivo (ver figura 2.3b) possuem boas propriedades optoeletrônicas, pelo fato de serem bem mais compactos e com pouca quantidade de defeitos estruturais. A magnitude do *stress* compressivo possui um sinal (-).

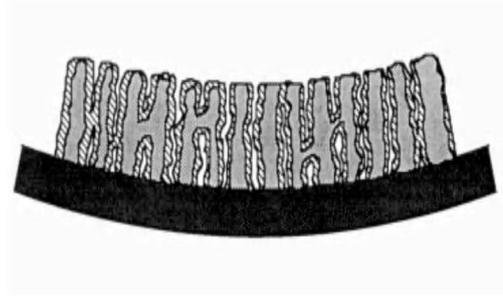


Figura 2.3a Filmes finos extremamente defeituosos apresentam *stress* tensivo.

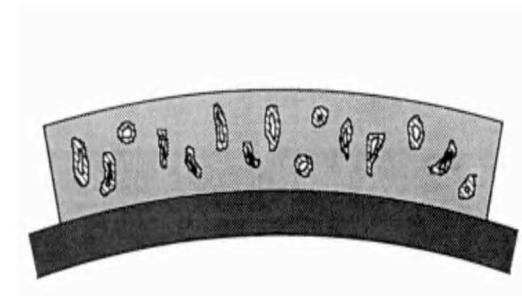


Figura 2.3b Filmes finos com poucos defeitos normalmente são compressivas.

### 2.1.3 Constantes elásticas

Para o caso dos materiais amorfos, como sabemos, este tipo de estrutura não apresentam uma orientação preferencial para a expansão de suas propriedades físicas. Portanto, as propriedades mecânicas expande-se isotropicamente. Assim, podemos visualizar as deformações sofridas num filme fino considerando a figura 2.4. Nesta figura, podemos observar uma deformação axial  $\epsilon_a$  e uma deformação radial  $\epsilon_r$  devido à uma pressão  $\sigma$ . O *stress*  $\sigma$ , é proporcional à deformação produzida no material ( $\epsilon$ ), onde a constante de proporcionalidade é denominada como módulo de Young (E).

$$\sigma = E \epsilon$$

A razão entre as deformações radial e axial é denominada como razão de Poisson ( $\nu$ ), o valor deste parâmetro tipicamente é  $<1$  e pode ser até negativo, sendo também adimensional.

$$\epsilon_a = (L_2 - L_1) / L_1 \quad \text{e} \quad \epsilon_r = (d_2 - d_1) / d_1$$

$$\Rightarrow \quad \nu = -\epsilon_r / \epsilon_a$$

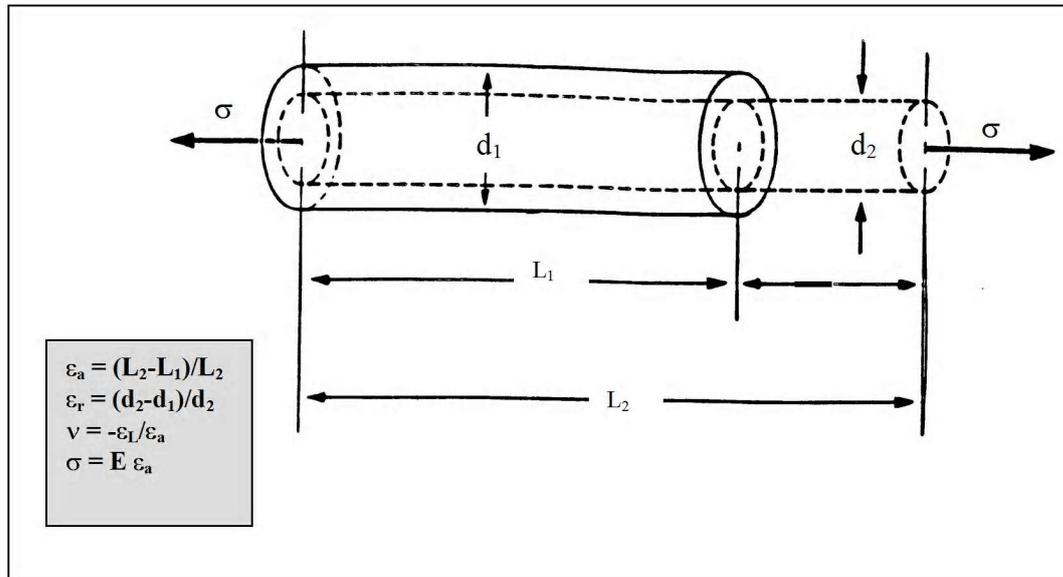


Figura 2.4 – Esquema ilustrativo das deformações provocadas pela aplicação de um *stress* em um cilindro isotrópico.

### 2.1.4 Coeficiente de Dilatação Térmica (CTE)

O coeficiente de dilatação térmica,  $\alpha$ , de um material pode ser expressado por [19]:

$$\alpha = (1/L_0)(dL/dT) \tag{2.2}$$

Onde  $L$  é o comprimento da amostra,  $T$  é a temperatura e  $L_0$  é o comprimento da amostra para uma temperatura inicial.

Para compreender este comportamento, consideramos uma deformação plástica e elástica para um filme metálico e associar este com seu stress. A deformação total devido a temperatura depende da variação no coeficiente de dilatação térmica entre o filme depositado e o substrato :

$$\epsilon_T = \Delta\alpha \cdot \Delta T \tag{2.3}$$

onde a deformação total tem duas componentes, a parte elástica e a parte plástica

$$\epsilon_T = \epsilon_E + \epsilon_P \tag{2.4}$$

Podemos expressar a variação da deformação com a temperatura (quando aquecemos ou esfriamos) para alguma razão  $h$ , como:

$$d\epsilon_T/dT = d\epsilon_E/dT + d\epsilon_P/dT = \Delta\alpha \cdot h$$

Neste caso para um filme plano o stress é relacionado à deformação elástica por :

$$\sigma = \epsilon_E \cdot E/(1-\nu) \quad 2.5$$

onde  $\nu$  é a razão de Poisson ( para um filme).

Se a deformação é puramente elástico, a deformação total é igual a deformação elástica, usando (2.2) e (2.5) temos que:

$$d\sigma/dT = \Delta\alpha \cdot E/(1-\nu) \quad 2.6$$

A variação do stress do filme com a temperatura é igual ao modulo biaxial do filme, por uma constante de proporcionalidade que neste caso é a variação do coeficiente de dilatação térmica.

#### 2.1.4 Dureza.

Podemos definir a dureza como a resistência de um material a um arranhão, ou marca feita por outro material. O material que consegue arranhar o outro é considerado mais duro que o outro material. O material mais duro conhecido até hoje é o diamante, cuja dureza é de 100Gpa e possui um módulo de Young de 1000GPa. Outro material muito utilizado é o silício, cuja dureza é de 10GPa. No caso dos materiais amorfos de carbono pode-se chegar até 50GPa. Em nosso caso, as medidas de dureza em filmes finos são feitas utilizando-se um nanoindentador que o grupo possui, o qual será descrito mais adiante.

#### 2.1.5 Técnicas utilizadas

Entre as técnicas experimentais que foram utilizadas neste trabalho para medirmos as propriedades mecânicas dos filmes finos, temos o *Thermally Induced Bending* (TIB) para fazer as medidas do coeficiente de dilatação térmica. Neste sistema, variando a temperatura, podemos encontrar o stress em função da temperatura e a partir das curvas obtidas são encontradas o coeficiente de dilatação térmica (CTE) e o módulo biaxial do filme  $[E/(1-\nu)]$ . Utilizando um nanoindentador obtemos a dureza do filme e o módulo

elástico  $[E/(1-\nu^2)]$ . A partir destas duas técnicas podemos encontrar separadamente o modulo de Young ( $E_f$ ) e a razão de Poisson ( $\nu_f$ ).

### 2.1.5 (a) Curvatura Induzida Termicamente (TIB)

Através da medida do raio de curvatura do sistema filme-substrato, podemos encontrar o valor do stress intrínseco como foi descrito utilizando a equação 2.1. Para isto utilizamos um sistema que foi desenvolvido em nosso laboratório. Neste sistema utiliza-se a deflexão de um laser de He-Ne, vide figura 2.4. O laser incide perpendicularmente sobre a superfície da amostra que, devida à sua curvatura, desvia o feixe. Como realizamos as medidas em função da temperatura, o sistema possui um forno onde é colocado a amostra. Acoplado ao forno há uma bomba mecânica e outra de adsorção que nos permite realizar medidas em vácuo. O feixe do laser passa por um colimador sendo dividido em dois através de um *beam splitter* e atingindo em duas posições da amostra. Todos os espelhos utilizados são planos (planicidade de  $\lambda/8$ ) e a amostra é colocada em um forno cuja temperatura é controlada (em nosso caso variamos de 20 °C até 120 °C). A utilização de dois detectores de posição, requer a utilização de uma curvatura padrão para determinarmos o valor absoluto da curvatura dos filmes. Neste caso, utilizamos um substrato de silício cristalino como referência cuja curvatura foi determinada através de um perfilômetro. Com a posição do feixe nos dois detectores, podemos determinar a curvatura de uma amostra pela expressão:

$$1/R = 1/R_0 + \{\Delta X_1 + \Delta X_2\}/2ld \quad 2.7$$

onde  $1/R$  é a curvatura do substrato de referência,  $l$ , é o caminho percorrido pelo feixe de laser 55 (cm);  $d$ , é a distância entre os feixes (1cm);  $\Delta X$  é a diferença entre a posição do laser proveniente da referência e da posição medida pelo feixe desviado pela amostra. A dependência com a temperatura do stress térmico é originada devido a diferença dos coeficientes de dilatação térmica entre o filme e o substrato sendo descrita pela equação [22]:

$$d\sigma/dT = [E_f/(1-\nu_f)](\alpha_s - \alpha_f) \quad 2.8$$

onde  $E_f$ ,  $\nu_f$ ,  $\alpha_f$  são o módulo de Young, a razão de Poisson e o coeficiente de dilatação termica do filme e  $\alpha_s$  o coeficiente de dilatação do substrato. A expressão  $E/(1-\nu)$  é conhecida na literatura como módulo biaxial. Colocamos esta expressão em função da equação 2.4 assim, podemos observar :

$$d(1/R)/dT = 6[E_f(1-\nu_f)/E_s(1-\nu_f)](d/t^2)(\alpha_f-\alpha_s) \quad 2.9$$

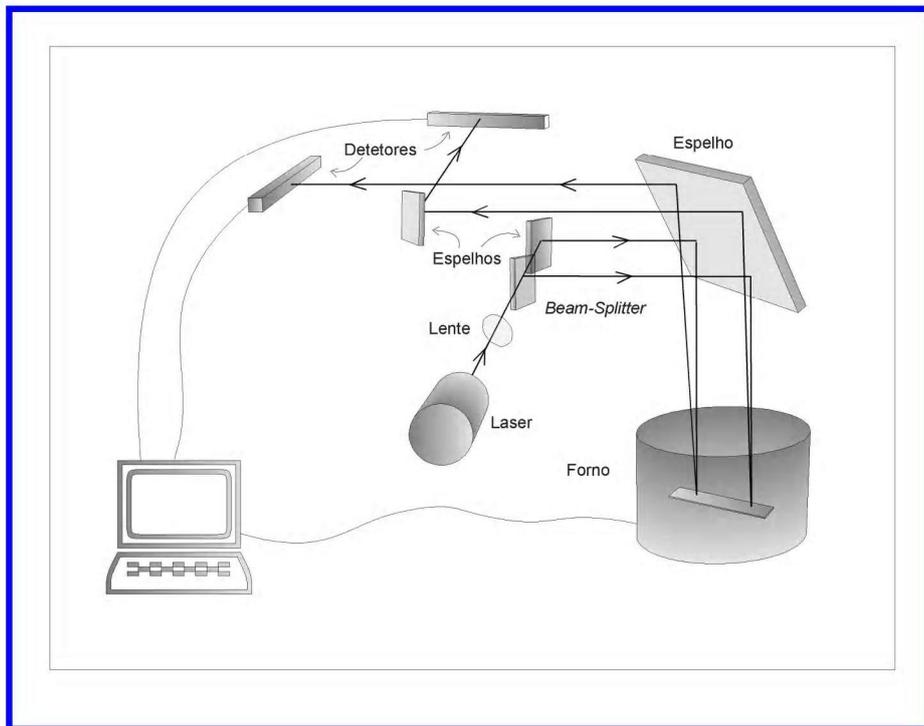


Figura 2.5 Esquema da montagem experimental para a obtenção da curvatura em função da temperatura de filmes finos.

Para encontrarmos o coeficiente de dilatação térmica e o módulo biaxial dos filmes devemos resolver esta equação depositando o material em pelo menos dois substratos com constantes elásticas e o coeficiente de dilatação térmica diferentes. Em nosso caso utilizamos 5 substratos diferentes o quais são mostrados na tabela abaixo.

Tabela 2.1 Substratos utilizados para determinar o coeficiente de dilatação térmica dos filmes com seus respectivos coeficientes de dilatação térmica  $\alpha$ , e os módulos biaxiais  $E/(1-\nu)$  dos mesmos.

Substratos	$\alpha$ ( $\times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ )	$E/(1-\nu)$ GPa
Silício (111)	2.6	229
Germânio (111)	5.98	184
Vidro 7059	4.6	95.7
Vidro 211	7.4	95.5
Safira ou alumina	8.4	570

Quando mudamos a temperatura dos filme obtemos uma medida contínua da curvatura em função da temperatura, além disto o equipamento não possui movimentação mecânica, isto diminui vibrações decorrentes de deslocamentos mecânicos havendo uma melhora na precisão e no tempo da medida. Este sistema é capaz de medir curvaturas da ordem de 0.01m.

### 2.1.5 (b) Nanoindentação

Os métodos convencionais de obtenção do valor de dureza de um material baseiam-se na medida óptica da marca residual que fica na amostra depois de se aplicar uma carga sobre ela. Esta carga é aplicada por meio de um indentador o qual é uma ponta de diamante com uma geometria piramidal (Berkovich, Vickers ou Knoop). Nosso grupo conta com um nanoindentador Berkovich, modelo Nanotest 100 fabricado por MicroMaterials Ltd (Wrexham, UK), uma foto deste equipamento é apresentado na figura 2.7. O valor da dureza é calculado dividindo-se a carga aplicada pela área da marca residual.

Uma medida de indentação se converte em nanoindentação quando o tamanho do arranhão residual é demasiado pequeno, tornando-se difícil o uso de um microscópio óptico. A partir

deste arranhão é determinado a dureza dos filmes, para o qual é usado cargas muito baixas (décimas de mN) para evitar a influência do substrato. Geralmente é adotado o critério de que o indentador não deve penetrar mais de uns 20% da espessura do filme. A medida de nanoindentação é realizada de forma contínua do deslocamento (profundidade) e da carga aplicada.

O Nanoindentador utiliza um pêndulo que gira sob um pivô sem fricção. O pêndulo têm uma bobina na parte superior que, na presença de uma corrente, é atraída por um ímã permanente, provocando o movimento da ponta de diamante na direção da amostra e uma penetração na superfície desta. O deslocamento do diamante é medido mediante um condensador de placas paralelas, um dos quais se movimenta junto com o suporte do diamante. Quando o diamante se desloca, a capacidade sofre variações. Por meio desta variação, é possível medir o deslocamento do diamante mediante uma ponte de capacitores. Como podemos visualizar na figura 2.6.

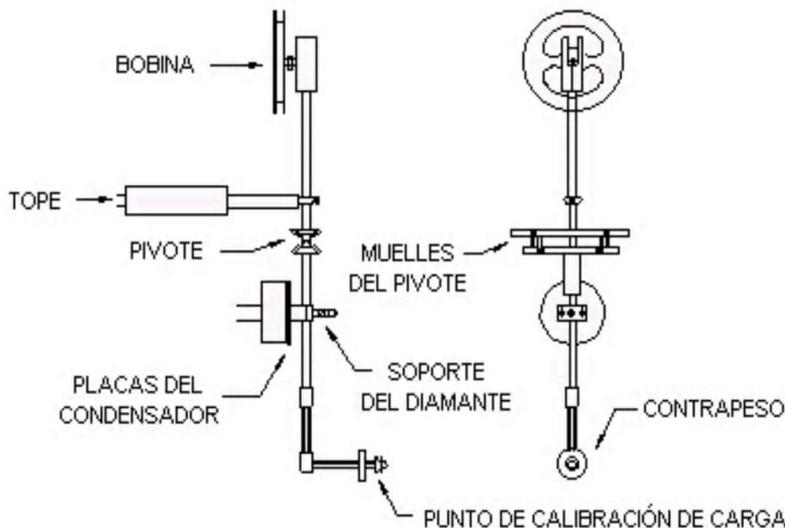


Figura 2.6 Mostrando o esquema interno de um Nano test.

Nosso Nano Test 100 está equipado com uma ponta de diamante tipo Berkovich com uma varredura de cargas de 0.5 – 200mN e profundidade de 0-1500nm, vide figura 2.7. Durante a medida a amostra é manipulada mediante um controle remoto acionado por três

micrômetros de grande precisão ( $x,y,z$ ). O processo da medida é feito de forma completamente automatizada utilizando um computador e um software permitindo a programação de todos os parâmetros de controle, calibração e impressão de resultados. As curvas obtidas são analisadas utilizando o método de Oliver and Pharr [21], a partir destas obtemos informação da dureza e do módulo elástico  $[E/(1-\nu^2)]$  dos filmes.

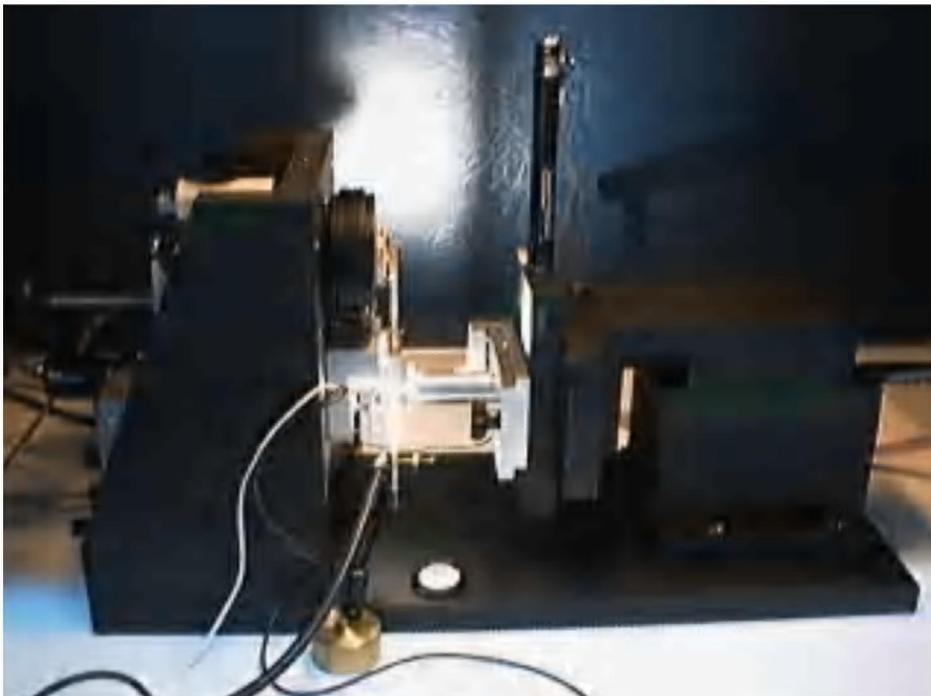


Figura 2.7. Nanotest 100, o qual possui um indentador Berkovich, e encontra-se disponível em nosso laboratório LDF/DFA.

## 2.2 Propriedades Estruturais de filmes finos

### 2.2.1 Espectroscopia Raman

#### *Introdução*

Desde décadas passadas, a espectroscopia Raman tem sido uma técnica de caracterização padrão não destrutivo muito utilizado para alguns tipos de sistemas de carbono: amorfos, nano-estruturados e carbonos tipo *diamond-like*, fulerenos, nanotubos, grafite, diamante e polímeros. Existem muitos trabalhos na literatura, teóricos e experimentais, estudando suas relações [23-35].

No caso do carbono amorfo, existem dois picos característicos muito estudados. Estes picos relacionam o grau de desordem do material em torno de  $1350\text{ cm}^{-1}$  (pico D) e o pico G em  $1535\text{ cm}^{-1}$  o qual dá informação do grau de grafitação dos filmes de carbono amorfo.

O espalhamento Raman em carbono é sempre um processo ressonante na qual a banda proibida das diferentes configurações do carbono é preferencialmente excitada pela energia incidente.

Assim, os espectros mudam quando mudamos a energia de excitação. Por exemplo, usando Raman visível (514,5nm) e Ultravioleta (244nm), temos que o pico G de dispersão pode ser derivado e correlacionado com parâmetros chaves, tais como a densidade, conteúdo de  $sp^3$ , constantes elásticas e composição química dos filmes. Nesta tese abordaremos estes dois tipos de Raman e observaremos diferenças entre elas devidas à influência do nitrogênio na matriz de carbono amorfo hidrogenado e não hidrogenado.

### 2.2.2 Estrutura atômica e eletrônica do carbono desordenado.

Como é sabido carbono desordenado tem sítios  $sp^2$  e  $sp^3$ . Os sítios  $sp^3$  tem só estados  $\sigma$  e os sítios  $sp^2$  possuem os estados  $\pi$ . Estes estados têm diferentes comportamentos. As ligações  $\sigma$  são orbitais ligados com dois centros entre átomos adjacentes. Na aproximação da ligação-orbital, algumas propriedades dos estados ocupados como a energia total, densidade de carga ou polarizabilidade podem então ser expressada como simplesmente a soma independente dos termos de curto alcance para cada ligação. Nesta aproximação não

são consideradas as forças de longo alcance e aqui a estrutura eletrônica só depende da ordem de curto alcance. No caso dos estados  $\pi$ , é diferente devido á que o orbital  $\pi$  usualmente interage com estados  $\pi$ , sob mais de um átomo para formar um sistema conjugado como o benzeno. Então, aqui não é possível definir uma única ligação orbital e

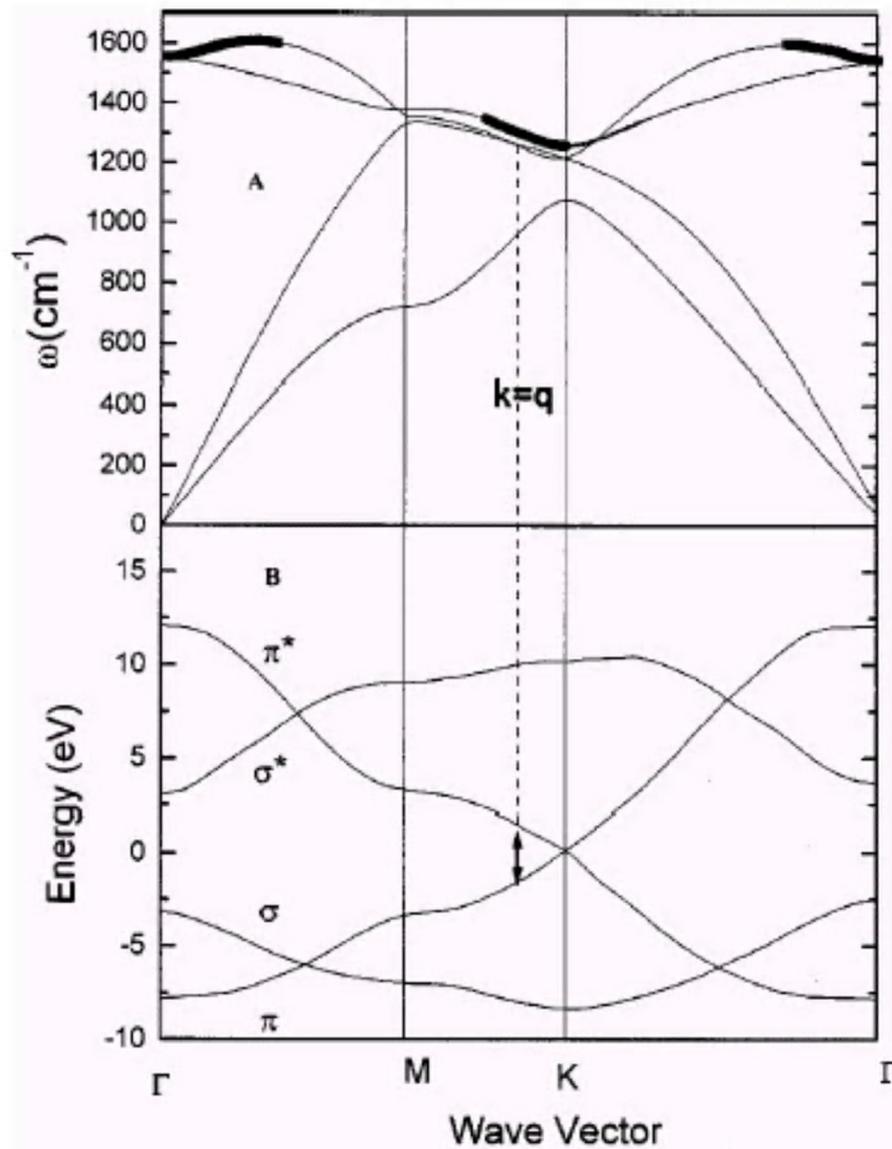


Figura 2.8 (A) Dispersão dos fônons [36] e (B) estrutura eletrônica das bandas para uma camada de grafite [37]. Similarmente é encontrado a distribuição das bandas por cálculos *ab-initio* por Kreener, Furthmuller e Hafner [38]

as ligações conjugadas agora não podem ser expressadas como uma soma independente de duas ligações. Cada ligação contém contribuições de ligações adjacentes e isto dá lugar a que as forças e polarizabilidades sejam de longo alcance.

Na figura 2.8 (b) a estrutura de bandas de uma única camada de grafite é visualizada. Os estados  $\sigma$  e  $\pi$  atuam separadamente. Os estados  $\sigma$  encontram-se bem afastados do nível de Fermi apresentando um gap de 6eV. Os estado  $\pi$  e antiligantes  $\pi^*$  formam bandas que tocam a zona de Brillouin K. As bandas de energia  $\pi$  ao longo de  $\Gamma$ KM na aproximação de *tight-binding* para os primeiros vizinhos é:

$$E = \pm\gamma|1+2\cos(ka)| \quad 2.10$$

Onde  $\gamma$  é a interação  $\pi$ ,  $a$  é a distância interplanar e  $k$  é o vetor de onda. Em clusters grafíticos, os estados  $\pi$ , têm seus mínimos na banda de energia em:

$$E_g \approx 2\gamma/M^{0.5} \approx 2\gamma(a/L_a) \quad 2.11$$

Onde  $M$  é o número de anéis aromáticos do cluster e  $L_a$  é o diâmetro do cluster ou a distância entre os planos aromáticos. Os anéis aromáticos são considerados como parte de uma super-rede de grafite. Utilizando as equações 2.4 e 2.5 podemos mapear os estados de energia dos clusters grafíticos como:

$$1+2\cos(ka) = -a/L_a \quad 2.12$$

Por outro lado mostramos a densidade de estados vibracionais (VDOS) do grafite e do diamante vide figura 2.9. Neste caso a presença de um modo central  $T_{2g}$  para o diamante em  $1332\text{cm}^{-1}$  é observado. Da mesma forma para o caso da grafite podemos visualizar dois modos característicos: o pico G em torno de  $1580 - 1600 \text{ cm}^{-1}$  e o pico D em  $1350 \text{ cm}^{-1}$ , usualmente assinados para fônons da zona de simetria  $E_{2g}$  os fônons do ponto K de simetria  $A_{1g}$ ,

As mudanças das intensidades, largura e posição nos dão informação da estrutura do carbono amorfo e nanocristais, assim como do ordenamento dos planos grafíticos.

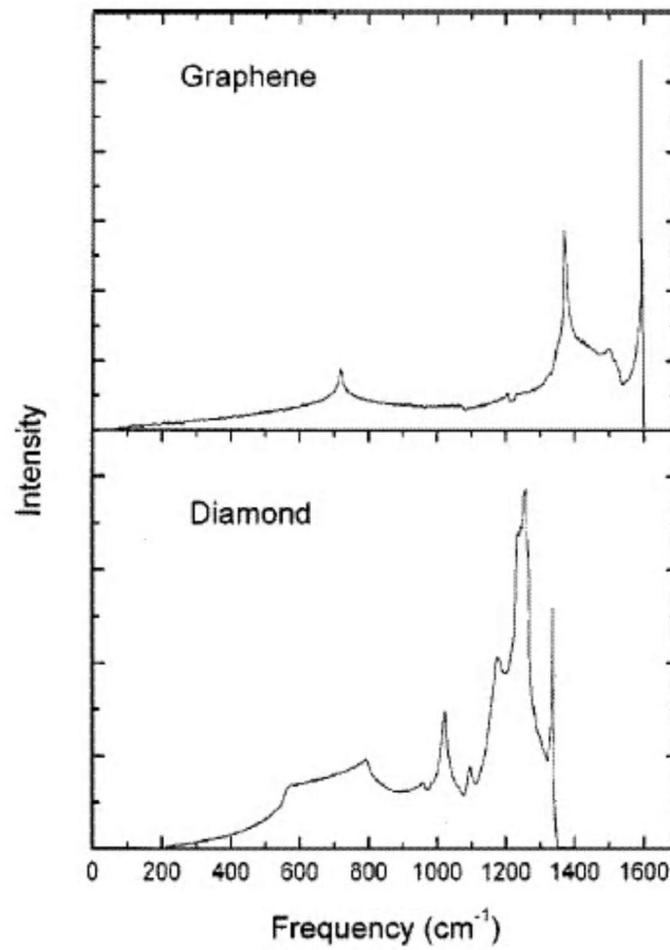


Figura 2.9 Espectro Raman do grafite [36] e do diamante [39].

### 2.2.3 Espalhamento Raman em carbono amorfo

Os modos Raman num cristal único obedecem à régua de seleção  $q \approx 0$ , onde  $q$  é o vetor de onda do fônon dispersado. Num tamanho finito, a regra de seleção é relaxada para permitir a participação dos fônons perto de  $\Gamma$  com um  $\Delta q \approx 2\pi/d$ , onde  $d$  é a dimensão do cristal (domínio). Nemanich, Solin e Martin [26], mostraram que a intensidade do espalhamento Raman de um cristal finito é:

$$I(\omega) = \frac{n(\omega)+1}{\omega} \sum_{q,j} C(q, \omega_j(q)) \langle F(q) \rangle^2 X \frac{\Gamma / 2\pi}{[\omega - \omega_j(q)]^2 + \Gamma^2 / 4} \quad 2.12$$

Onde  $C(q, \omega_j(q))$  é o acoplamento do coeficiente Raman para um fônon de vetor de onda  $q$  e filial  $j$ , e  $|F(q)|^2$  é a incerteza do vetor de onda envolvido no espalhamento da luz.  $n(\omega)+1$  é o fator de ocupação do bóson, e  $\Gamma$  é o tempo de vida do fônon. Em materiais amorfos, a incerteza do vetor de onda é  $\Delta q \approx 1/a$ , onde  $a$  é a distância das ligações e assim todos os modos dos fônons podem participar no espectro Raman. A intensidade agora é dado pelo elemento de matriz da densidade de estados vibracionais de acordo com a fórmula [27]:

$$I(\omega) = \frac{n(\omega)+1}{\omega} C(\omega) G(\omega) \quad 2.13$$

Onde  $G(\omega)$  é a densidade de estados da rede desordenada. Esta equação descreve muito bem o espectro Raman de a-Si e do a-Ge, os quais só possuem ligações  $sp^3$ .

Em contraste, o espectro Raman de todos os carbonos desordenados é descrito pelas formas e larguras relativas das bandas G e D dos sítios  $sp^2$ .

O modo G do grafite em  $1581 \text{ cm}^{-1}$  tem simetria  $E_{2g}$ . Seus autovetores mostrados na figura 2.8 (a) envolve o movimento no plano das ligações *stretching* do movimento dos pares de átomos de C  $sp^2$ . Este modo não requer a presença de anéis de 6 folhas e ocorre para todos os sítios  $sp^2$ . Isto sempre acontece entre  $1500 - 1630 \text{ cm}^{-1}$  em moléculas aromáticas e oleofênicas [28].

O pico D em  $1355 \text{ cm}^{-1}$  com um modo *breathing* de simetria  $A_{1g}$  como é visualizado na figura 2.7 (b) envolvendo fônons perto dos limites da zona K. Este modo é proibido em um

grafite perfeito e só é ativo na presença de desordem. O modo D é dispersivo e este varia com a energia de excitação do fóton, por outro lado o pico G é não dispersivo [29,30].

Veremos mais adiante que, a intensidade destes picos está estritamente relacionada com a presença de anéis aromáticos. Tuinstra e Koenig (TK) observaram que a razão da suas intensidades do pico G e D variam inversamente com  $L_a$ :

$$\frac{I(D)}{I(G)} = \frac{C(\lambda)}{L_a} \quad 2.14$$

Onde C: energia de excitação do laser incidente. Na região do visível é 515.5 nm [30-32].

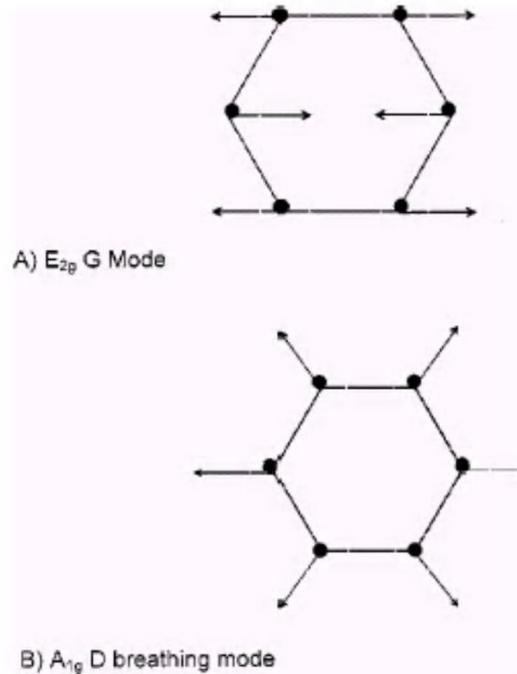


Figura 2.10 Os modos vibracionais do carbono (A) o modo G e (B) o modo D. Notem que os modos G é apenas devido aos movimentos relativos dos átomos de carbono  $sp^2$  e pode ser encontrados na forma de cadeias.

### 2.2.4 Análise dos espectros Raman

Empiricamente, o espectro Raman de carbono amorfo mostra um ou dois picos característicos (picos D e G), como podem ser visualizados na figura 2.11. Um simples *fitting* consiste de duas gaussianas ou lorentzianas. Um *fitting* lorentziano é geralmente usado para cristais. Por outro lado, uma forma gaussiana é esperado para uma distribuição randômica de um tempo de vida de fônons em materiais desordenados. O *fitting* mais usado e o qual é utilizado nesta tese é da linha de Breit-Wigner–Fano (BWF) para o pico G e uma lorentziana para o pico D [33,34].

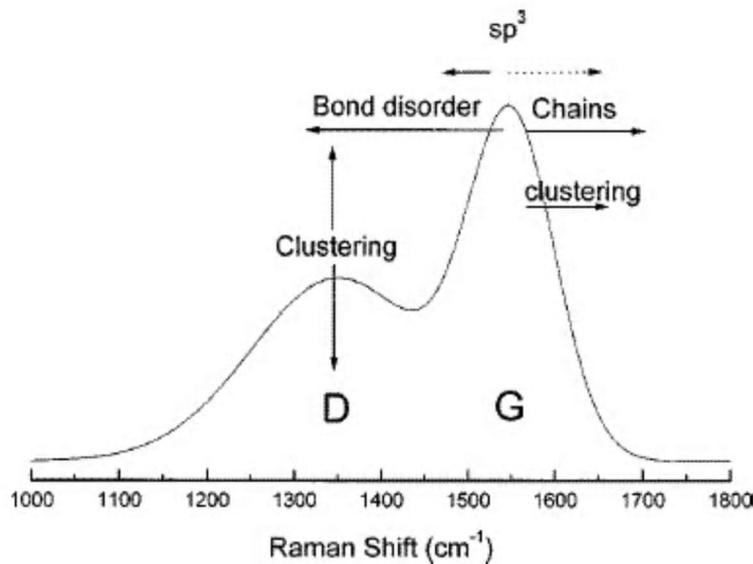


Figura 2.11 Espectro Raman em carbono amorfo indicando a influência dos clusters de cadeias  $sp^2$  no pico G e o pico D o qual tem a ver com o grau de desordem que apresenta o filme. A razão entre estes picos dá informação da razão de  $sp^2/sp^3$ .

A linha BWF tem uma forma assimétrica, o qual dá lugar a um acoplamento de um modo discreto a um contínuo. A forma de línea BWF é dado por:

$$I(\omega) = \frac{I_0 [1 + 2(\omega - \omega_0)/Q\Gamma]^2}{1 + [2(\omega - \omega_0)/\Gamma]^2}$$

Onde  $I_0$  é a intensidade do pico,  $\omega_0$  é a posição do pico,  $\Gamma$  é a largura do pico na metade máxima (FWHM) e  $Q^{-1}$  é o coeficiente de acoplamento do BWF. Estes parâmetros dão informações importantes sobre a estrutura dos filmes de carbono amorfo. O FWHM dá informação da ordem dos anéis  $sp^2$ . Quando o FWHM do pico G diminui indica um aumento da ordem dos anéis  $sp^2$  e vice-versa, como será melhor visualizado na seção de resultados.

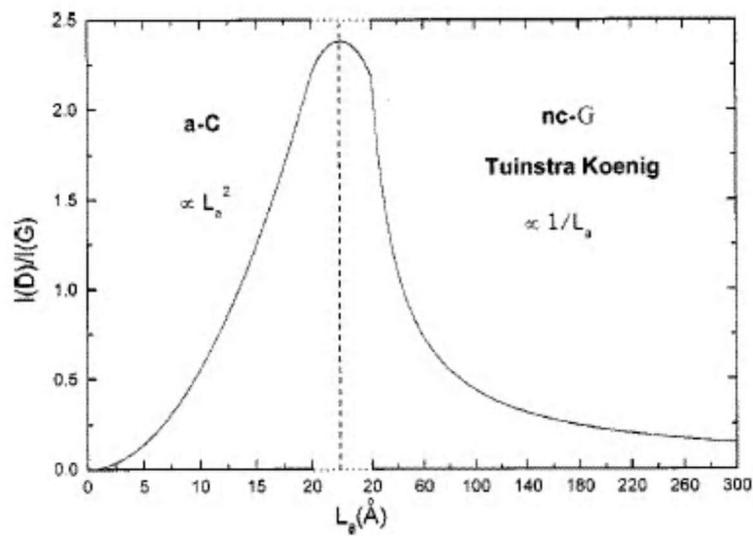


Figura 2.12 a razão de intensidades dos picos D e G como uma função do diâmetro dos clusters grafíticos. De acordo com o este modelo, observa-se uma relação direta com a razão  $I(D)/I(G)$ , o qual mostra que seu comportamento depende do tamanho dos clusters, no caso do carbono amorfo.

Nesta tese são feitos estudos de espectroscopia Raman utilizando Raman visível (para a qual utilizamos um laser de 514nm) e ultravioleta (com um laser de 244nm). Desta forma, podemos comparar os espectros e observar mudanças a partir destas duas excitações. A posição dos picos depende do comprimento de onda da fonte de luz incidente. Esta diferença é representada pelo chamado parâmetro de dispersão ou *G dispersion*, definido como [25,40]:

$$G \text{ disp} \left( \frac{\text{cm}^{-1}}{\text{nm}} \right) = \frac{G\text{Pos}(244 \text{ nm}) - G\text{Pos}(514.5 \text{ nm})}{(514.5 - 244) \text{ nm}}. \quad (2.16)$$

Onde  $G\text{Pos}(244\text{nm})$  é a posição do pico G para uma excitação de 244nm,  $G\text{Pos}(514.5\text{nm})$  é a posição do pico G para 514.5nm. Este parâmetro para a grafite é 0, para um filme com cerca de 90% de ligações  $sp^2$  é aproximadamente 0.1. O valor máximo de  $G\text{disp}$  reportado é de 0.45 para os filmes ta-C. Assim, o uso deste parâmetro também fornece informações a respeito da hibridização da estrutura do carbono amorfo.

### **Raman Visível ( $\lambda = 514.5\text{nm}$ )**

Os espectros de Raman visível de carbono amorfo são usualmente dominados pelas características do carbono grafitico, com as bandas G e D localizados em  $\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$  e  $\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$  respectivamente. O Raman visível é 50 à 240 vezes mais sensível à sítios  $sp^2$  que aos sítios  $sp^3$  [25], uma vez que os fótons visíveis preferencialmente excitam seus estados  $\pi$ , mesmo que a-C com alta concentração de  $sp^3$  tem um 10% de sítios  $sp^2$ . Assim, o Raman visível é principalmente sensível ao grau de ordem dos sítios  $sp^2$  e menos sensível à fração de ligações  $sp^3$ .

### **Raman Ultravioleta ( $\lambda = 244\text{nm}$ )**

Raman uv com sua alta energia do fóton de 5.1 eV, consegue excitar os estados  $\pi$  e  $\sigma$ , podendo assim dar informações das ligações  $sp^2$  e  $sp^3$ . Apesar disto, a espectroscopia Raman visível ainda é extensamente usado no estudo de filmes de carbono amorfo duros.

Nas medidas de Raman visível e ultravioleta foram feitas utilizando um espectrômetro 1000 para 514.5 nm e 244nm de excitação, estas medidas foram realizadas na universidade de Cambridge na Inglaterra. Algumas das medidas de Raman visível forma realizadas aqui em nosso instituto.

### 2.2.5 Espectroscopia de Infravermelho

Neste trabalho a espectroscopia de infravermelho é utilizada para caracterizar as ligações em a-C:H e observar também as ligações produzidas pela incorporação de nitrogênio. O espectro de infravermelho reflete as vibrações entre átomos dentro da molécula. Assim também, nos dá informação das pequenas mudanças na geometria ou energia de enlace entre átomos (ou de fato vizinho não ligado). Isto produz um notável deslocamento no padrão de absorção infravermelho, o qual pode ser visualizado em um espectro de infravermelho. Um espectro típico de a-C:N<sub>x</sub>:H pode ser observado na figura 2.13. Nesta figura claramente são observados bandas de absorção correspondentes as ligações N-H, C-H, C-C e C-N, formando as diversas hibridizações sp, sp<sup>2</sup> e sp<sup>3</sup>.

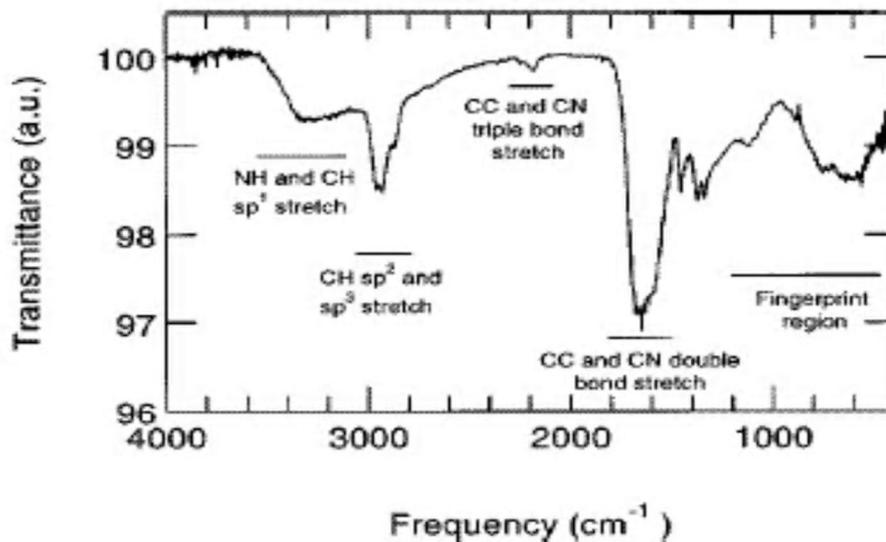


Figura 2.13 Espectro de FTIR de um filme de a-C:H:N [42].

Na região do espectro com energias maiores temos as bandas *stretching* as quais relacionam oscilações que envolvem variação no comprimento de ligação e formam geralmente um dubleto como pode ser observado na figura 2.13. Temos também outras vibrações com energias menores do tipo *wagging*, onde há variação no ângulo de ligação. Para as nossas medidas utilizamos um Espectrofotômetro de infravermelho de Transformada de Fourier (*Fourier Transform Infra Red*) da marca *Nicolet 850*. Após ter coletado os espectros de transmissão, como da figura 2.13, determinamos o coeficiente de absorção dos filmes a-C:H, a-CHN e a-CN.

Para isto, primeiramente fazemos uma “simulação” do espectro de transmitância  $S$  utilizando-nos da equação:

$$S = \frac{1}{P_1 - P_2 \sin(P_3\omega - P_4)} + P_5\omega + P_6 \quad 2.17$$

O primeiro termo da equação 2.8 é a formula de *Swanepoel* [43], deduzida para a transmitância de filmes que, por hipótese, são homogêneos para o caso em que o filme é transparente. Os filmes amorfos podem apresentar inomogeneidades de forma que a equação de reta, envolvendo  $P_5$  e  $P_6$ , é adicional para levar isto em conta.

Com uma boa aproximação o valor de  $\alpha$  para uma dada banda pode ser obtida pela expressão:

$$r(\omega) \propto e^{-\alpha(\omega)d} \quad (d \text{ é a espessura do filme}) \quad \text{e} \quad r(\omega) = T(\omega)/S(\omega).$$

Um espectro de absorção típico para os diversos tipos de nitretos de carbono é mostrado na figura 2.14 [41]. Rodil et. al. Classifica os espectros de infravermelho em quatro formas características :

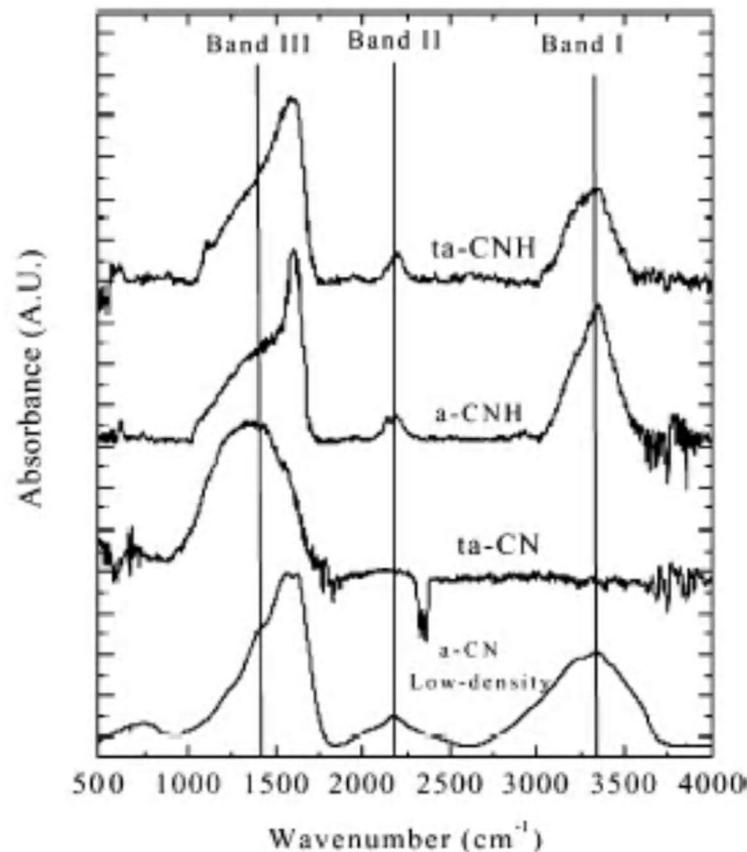


Figura 2.14 Espectro infravermelho de absorção para a-CN, ta-CN, a-CNH e ta-CNH [41]

O espectro de  $a-C:N_x:H$  pode ser dividido em dois grupos. Um de  $ta-a-C:N_x:H$  que inclui todas as amostras hidrogenadas depositadas por bombardeamento de íons utilizando um sistema de PECVD onde o substrato é sujeito a um *bias* [44,45]. As amostras de  $ta-C:N:H$  foram depositadas a partir de uma mistura de gases como acetileno e nitrogênio[46].

O segundo grupo de a-CNH consiste de amostras com altas concentrações de nitrogênio (>30%) depositadas a baixas energias [47,48] como resultado de uma mistura de metano e nitrogênio. Um terceiro tipo corresponde as amostras de a-CN preparados com técnicas de PVD e com bombardeamento de íons, livres de hidrogênio. Este grupo inclui as amostras crescidas utilizando *magnetron sputtering*, que promovem um bombardeamento de íons [49]. Finalmente um quarto grupo de amostras é de a-CN simples os quais são independentes dos processos de deposição, neste espectro podemos observar uma banda entre 3000 e 3300 atribuído ao hidrogênio (se comparamos com os outros espectros que

possuem hidrogênio), mesmo que nestas amostras não temos hidrogênio. Estes espectros são divididos em três regiões espectrais, região I entre 2900 – 3600  $\text{cm}^{-1}$ , na qual encontram-se as vibrações stretching NH ou OH. Região II entre 2000-2500  $\text{cm}^{-1}$ , na qual temos os grupos  $\text{C}\equiv\text{N}$ ,  $\text{N}\equiv\text{C}$  e  $-\text{N}=\text{C}=\text{N}-$ . E na região III entre 1000 á 2000 $\text{cm}^{-1}$  observamos uma convolucao de C-N (1100-1300  $\text{cm}^{-1}$ ) e C=N (1500-1600 $\text{cm}^{-1}$ ).

### 2.2.6 Espectroscopia por Perda de elétrons (EELS)

Na espectroscopia por perda de eletrons (EELS, do ingles *electro energy loss spectroscopy*), utiliza-se um feixe de elétrons com alta energia (100-300KeV) para amplificar e formar a imagem de uma amostra com a ajuda de um microscópio de transmissão. EELS pode ser utilizada para se obter informação sobre a densidade eletrônica, composição química espessura e natureza das ligações  $\text{sp}^2$  e  $\text{sp}^3$ . Esta técnica tem sido uma das mais utilizadas na caracterização de ligações existentes nos filmes de carbono amorfo. A mistura de ambas as ligações  $\text{sp}^2$  e  $\text{sp}^3$  na estrutura dos filmes torna a sua caracterização estrutural extremamente complicada e são pouquíssimas as técnicas que conseguem obter separadamente a quantidade de ligações  $\text{sp}^2$  e  $\text{sp}^3$ . De forma geral, atualmente existem duas técnicas capazes de realizar tal feito, NMR e EELS. No caso do NMR (*nuclear magnetic ressonance*) há necessidade de uma grande quantidade de material, deixando-a bastante inviável do ponto de vista prático. Por isso o EELS toma-se até o momento a técnica mais utilizada para a obtenção da concentração de ligações  $\text{sp}^2$ .

Na figura 2.15 mostramos um espectro obtido por EELS quando consideramos a região de baixa perda de energia. O primeiro pico é chamado de *zero loss* e correspondem a aqueles elétrons que, ao atravessarem a amostra, sofreram apenas colisões elásticas e não perderam energia. O segundo pico de menor intensidade corresponde á elétrons que perderam energia (processo inelástico) excitando os elétrons de valência do material (ou plasmons). Esta região é chamada de baixas perdas.

Além de trocar energia com a rede e provocar a excitação de plasmons, também existe a possibilidade do elétron, ao atravessar a amostra, perder certa quantidade de energia suficiente para excitar um elétron de caroço. Excitações envolvem a transição de um

elétron de caroço para os estados desocupados acima do nível de Fermi (estados  $\pi^*$  e  $\sigma^*$ ). Assim pela análise deste pico podemos obter informação sobre a quantidade de átomos de carbono ligados na forma  $sp^2$ . Para obter informação deste valor absoluto temos que comparar a intensidade da banda  $\pi^*$ , existente no filme de a-C, com a intensidade de banda  $\pi^*$ , correspondente a uma referência com 100% de ligações  $sp^2$  como o grafite, vide figura 2.16.

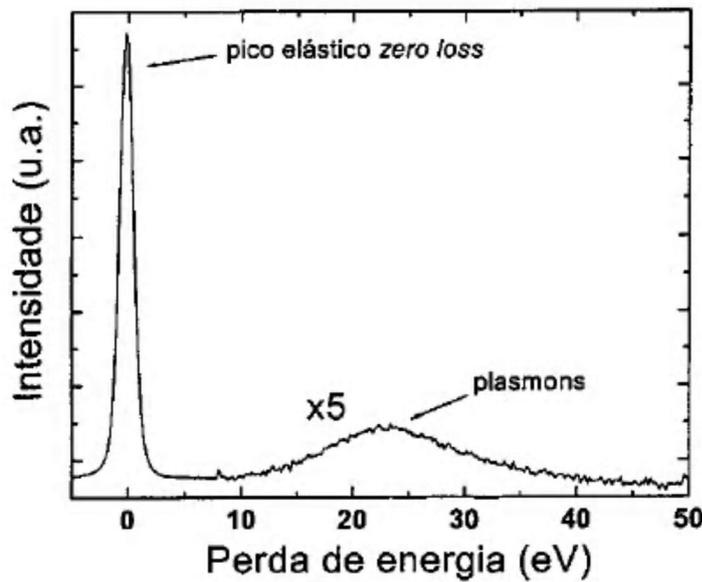


Figura 2.15 Espectro típico de EELS na região de baixas perdas.

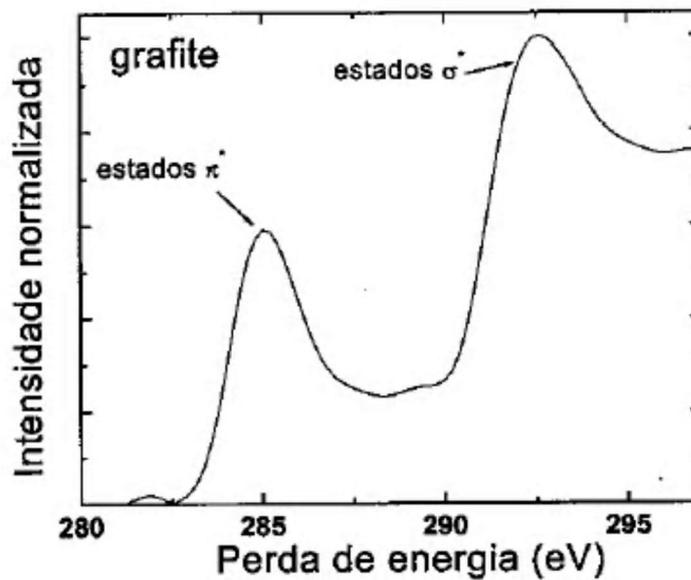


Figura 2.16 Espectro de uma medida de EELS de uma amostra de grafite.

Para se determinar a concentração de ligações  $sp^2$  é utilizado um método desenvolvido por Fallon e colaboradores [50]:

$$sp^2\% = \frac{I_{\pi}^*}{I(\Delta E_{\pi+\sigma}^*)} X \frac{I(\Delta E_{s \tan dard \pi^* + \sigma^*})}{I_{s \tan dard \pi^*}} X 100 \quad (2.17)$$

Onde  $I_{\pi}^*$  é a área integrada da banda  $\pi^*$  da amostra e da referência, respectivamente, normalizadas pela área integrada total envolvendo as ligações  $(\pi + \sigma)^*$  também da amostra e da referencia.

### 2.2.6 Reação Nuclear

As medidas de reação nuclear foram feitas para medir a concentração de nitrogênio de todas as amostras. Aqui é utilizado um reator Van Der Graff (pósitrons) com um feixe de 3.5 MeV-He para obter um perfil dos núcleos de nitrogênio presentes em uma matriz de  $a-CN_x$  e  $a-C:N_x:H$ . Nesta energia ocorre um espalhamento elástico entre os átomos de He e os núcleos de N, tendo assim, uma importante contribuição do potencial nuclear do N, o qual dá lugar a uma maior sensibilidade para a detecção do nitrogênio com respeito ao silício (que é o substrato, no qual o filme é depositado). A seção de choque para um espalhamento do N apresenta um platô para  $E_{\alpha} = 3.5$  MeV o qual permite observar o perfil do nitrogênio. As partículas retro-espalhadas são detectadas para um ângulo de  $165^\circ$  com respeito à direção do ângulo incidente [51].

### 2.2.7 Ressonância Paramagnética

No caso de materiais amorfos quando falamos de defeitos nos referimos as ligações que não foram satisfeitas as quais também são denominadas de *dangling bonds*. Estes defeitos induzem a formação de estados nas bordas das bandas de condução e de valência, como também no fundo da banda proibida. No caso do carbono amorfo, devido a que as ligações fracas são determinados pelos estados  $\pi$  espera-se que os defeitos predominantes sejam as ligações  $\pi$ . Uma forma de poder medir esta densidade de defeitos é mediante a sinal de EPR (*electron paramagnetic resonance*), devido a que estes defeitos possuem elétrons não parelhados e agem como centros paramagnéticos [52]. As medidas de EPR dão a população de *spins* mediante a densidade de *spins*,  $N_s$ . Como parte complementar desta tese realizamos medidas de EPR, para determinar a densidade de defeitos como uma função da concentração de nitrogênio. Estas medidas foram feitas à temperatura ambiente.

**Referências**

1. H.P. Murbach and H. Wilman, Proc. Roy. Soc. London, B66:905 (1953).
2. RW Hoffman. "Physics of thin films" Vol.3 p. 211 Academics Press Inc. New York , 1966.
3. RW Hoffman. RD Daniels. and EC Cittenden. Proc. Phys. Soc. London, B67: 497 (1954).
4. RJ Jaccodine. And WA Schlegal., J. Appl. Phys., 37:2429 (1966).
5. JS Halliday. TB Rymer. And KHR Wright., Proc. Phys. Soc. London, A225:548 (1954).
6. HL Caswell., JR Priest and Y Budo, J. Appl. Phys., 34:3261 (1963).
7. OS Heavens. And SD Smith. J. Opt. Soc. Am. , 47:469 (1957).
8. KL Chopra., J. Appl. Phys., 37 :2249 (1966).
9. FC Frank. And JH Van Der Merwe. Proc. Phys. Soc. London, A 198: 205 (1949).
10. JH. Van Der Merwe, Phil. Mag. 7: 1433 (1962).
11. J. Robertson, Pure & Appl. Chem. 66,1789 (1994).
12. Y. Lifshitz, SR. Kasi JW. Rabalais e W. Eckstein, Phys. Rev. B 41, 10468 (1990)
13. Y. Lifshitz, SR. Kasi JW. Rabalais, Phys. Rev. Lett. 62, 1290 (1989).
14. J.C. Angus E. F. Jansen, J. Va. Sci. Technol. A6, 3, 1778 (1988).
15. H. He e F. Thorpe, Phys, Rev. Lett. 54, 2107 (1985).
16. C.A. Davis, Thin Solid Films 226,30 (1993).
17. J. Robertson, Diamond and Relat. Mat. 2, 984 (1993).
18. J. Robertson Phys. Rev. Lett. 68, 220 (1992).
19. M.A. Tamor, W. C. Vassel, e K. Carduner, Appl. Phys. Lett. 58, 592 (1989).
20. D.R. MacKenzie, D. Muller e B.A. Pailthope, Phys. Rev. Lett. 67, 773 (1991).
21. A Paul Flinn, S. Donald Gardner and D. William Nix ,IEEE ED-34 No 3, 689 (1987).
22. P. Wickboldt, S.J. Jones, F. C Marques, D. Pang, W.A. Turner, A.E. Wetsel, W. Paul e J.H. Chen, Philosophical Mag., 64 (6), 655 (1991).
23. W. C. Oliver and G. M. Pharr, J. Mat. Res. 7, 1564 (1992).
24. F. Mary Doerner, and D. William Nix, CRC Critical Review in Solid State and Materials Science, 14,(3),288 (1988).
25. A.C. Ferrari New Diamond and Frontier Carbon Technology Vol.14 (2),2004.
26. RJ. Nemanich, SA. Solin and RM. Martin Phys. Rev. B 23,6348 (1981).
27. R. Shuker and RW. Gammon, Phys. Rev. Lett. 25, 222 (1970).
28. D. Lin-Vien, NB. Colthup and JG Grasselli. *The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules* (Academic, New York 1991).
29. R.P. Vidano, D.B. Fishbach and TM. Loehr, Solid State Commun. 39,341 (1981).
30. MJ. Mathews, MA. Pimenta and M. Endo Phys. Rev. B 59, 6585 (1999).
31. DS. Knight and WB. White, J. Mater. Res. 4, 385 (1989).
32. F. Tuinstra and JL. Koenig, J. Chem. Phys. 53, 1126 (1970)
33. DG. McCulloch, S. Praver and A. Hoffman Phys. Rev. B. 50,5905 (1994).
34. DG. McCulloch, S. Praver, J. Appl. Phys. 78, 3040 (1995).
35. S. Praver, KW. Nugent, Y. Lifshitz et. Al. Diamond. Relat. Mater. 5, 433 (1996).
36. C. Mapelli, C. Castiglioni, G. Zerbi e K. Muller, Phys. Rev. B, 60, 12710 (1999).
37. J. Robertson, e E.P. O'Relly, Phys. Rev. B, 35, 2946 (1987).
38. G.Kresse, J. Furthmuller, e J. Hafner, Europhys. Lett., 32,729 (1995).

39. P. Pavone, K. Karch, O. Shutt, W. Windl, D. Strauch, P. Gianozzi e S. Baroni, *Phys. Rev. B*, 48, 3164 (1993).
40. C. Casiraghi, AC. Ferrari and J. Robertson , *Diamond. Relat. Mater* , 13, 1480 (2004).
41. SE. Rodil, AC. Ferrari, J. Robertson , *Thin Solid Films* 420-421, 122 (2002).
42. JV Anguita, *J. Appl. Phys.* 86(11) 6276 (1999).
43. R. Swanepoel, *J. Phys. E: Sci. Instrum.* 16, 1214 (1983).
44. KJ. Clay, SP. Speakman and GAJ Amaratunga SRP. Silva *J. Appl. Phys.* 79, 7227 (1996).
45. P. Hammer NM. Victoria, F. Alvarez, J. Vacuum Sci. Tech, A 16, 2941 (1998).
46. S. Rodil, NA. Morrison , WI. Milne and J. Robertson, *Diamond Relat. Mater.* 9, 524 (2000).
47. N. Matsukura, K. Akita, *thin solid films* 349, 115 (1999).
48. M. Zhang, Y. Nakayama, et. Al. *J. Appl. Phys.* 85 , 1904 (1999).
49. N. Hellgren, K. Macak, E. Broitman, MP. Johansson, et. al. *J. Appl. Phys.* 88, 103 (2000).
50. PJ. Fallon VS. Veerasamy, CA. Davis , J. Robertson, GAJ. Amaratunga, WI. Milne, *Phys. Rev. B* 48, 4777 (1993).
51. FL. Freire Jr. ,DF. Franceschini and CA. Achete, *NIMB* 85 , 268, (1994).
52. RC. Barklie , pág 93, *Properties of Amorphous Carbon* edited by SRP. Silva.

### Capítulo 3: Preparação das amostras

Para a preparação das amostras foram utilizadas as técnicas de deposição de *glow discharge* e a deposição assistida por feixe de íons (IBAD). Assim, devido às particularidades destas técnicas foram crescidos dois grupos de amostras: as hidrogenadas e não hidrogenadas. Para as amostras hidrogenadas a-C:H e a-C:H:N<sub>x</sub> utilizamos o sistema de glow discharge onde os filmes foram depositados a temperatura ambiente. Para as amostras não hidrogenadas a-C:N<sub>x</sub> utilizamos o sistema de IBAD com o qual introduzimos o nitrogênio por bombardeamento durante o crescimento do filme, permitindo a preparação de filmes com alta concentração de N.

#### 3.1 Glow Discharge

Este é um dos métodos mais populares de deposição de filmes de carbono amorfo duros [1,2,3]. Com este sistema obtivemos nossos filmes de carbono amorfo hidrogenados (a-C:H). Em nosso trabalho foram utilizados os gases metano (CH<sub>4</sub>) e nitrogênio (N<sub>2</sub>). O sistema consiste de uma câmara com dois eletrodos, um sistema de vácuo e uma fonte de radiofrequência (rf) de 13.46 MHz, vide figura 3.1. A fonte de rf encontra-se acoplada a um dos eletrodos, enquanto o outro se encontra aterrado.

Uma diferença de potencial é criada entre os eletrodos e o gás introduzido é ionizado gerando-se um plasma, os átomos ionizados são atraídos pelo eletrodo no qual encontram-se os substratos onde o material é depositado. O impacto dos íons durante o crescimento do filme possui um papel fundamental para a preparação dos filmes duros. Neste trabalho, depositamos os filmes em substratos colocados no catodo do sistema, que é bombardeado pelos íons positivos. A energia destes íons pode ser modificada indiretamente através da tensão de bias e a pressão de CH<sub>4</sub> na câmara, para as amostras a-C:H, e a pressão do N<sub>2</sub> para as amostras de a-C:H:N<sub>x</sub>.

Os filmes preparados possuem entre 0.6 μm e 2.0 μm, e foram depositados à temperatura ambiente, sendo a pressão de base 10<sup>-6</sup> mbar. Foram preparados, 3 séries de amostras, depositados em substratos de silício (111) polido em ambas fases, germânio cristalino, alumina, quartzo e vidro *corning* 7059 e vidro *precision* 211.

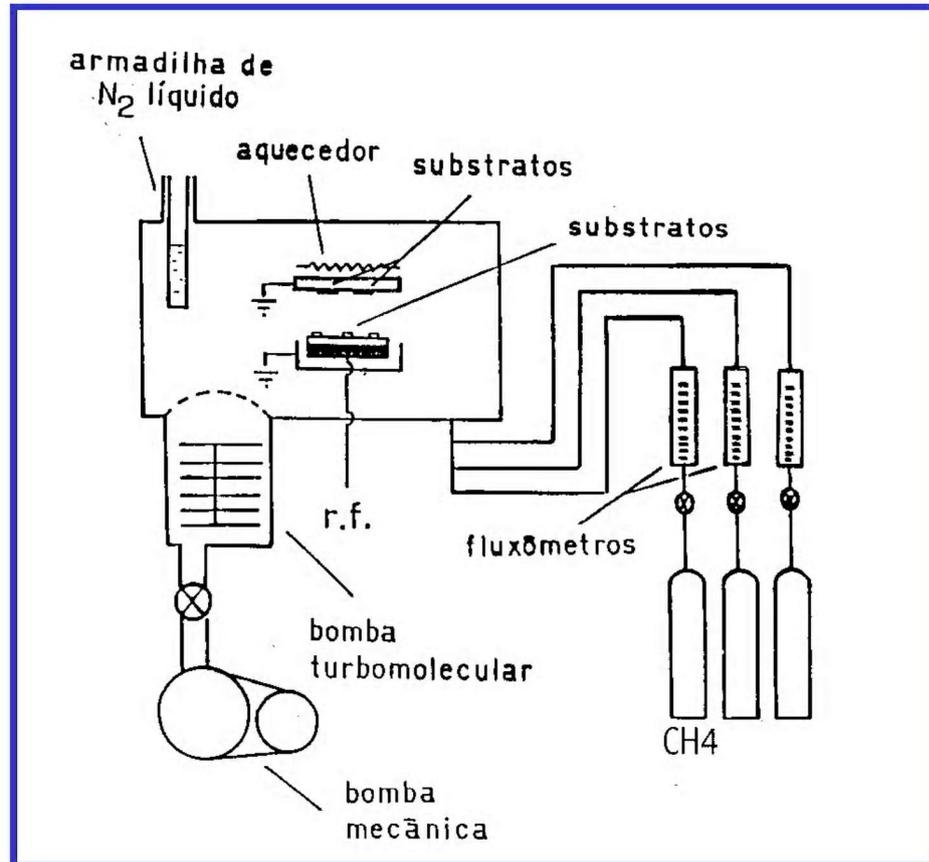


Figura 3.1 Sistema de *glow discharge* utilizados para a deposição das amostras de a-C:H e a-CN<sub>x</sub>H.

### 3.1.1 Preparação das amostras de a-C:H em função do bias

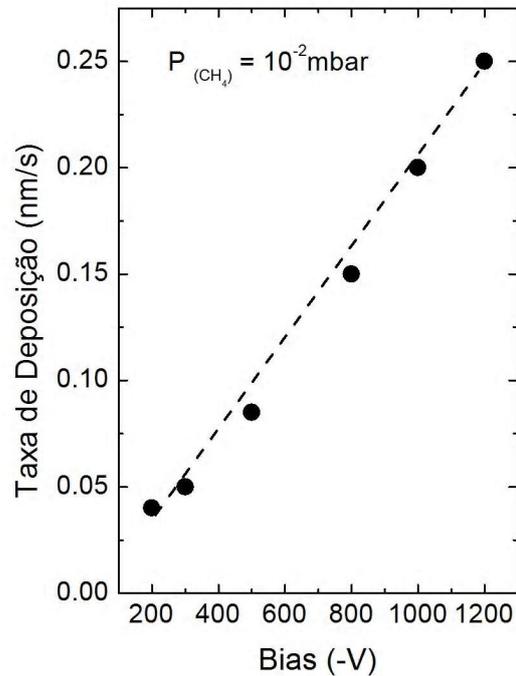
Nesta primeira série de amostras estudamos a influência da voltagem *bias* e da pressão parcial do CH<sub>4</sub>. Na tabela 3.1 mostramos a série de amostras em função do bias para uma pressão parcial de CH<sub>4</sub> fixa em 1Pa (ou 10<sup>-2</sup> mbar). Esta pressão foi escolhida de forma a evitar as colisões existentes dentro da região de aceleração dos íons ou bainha (*ion sheath*) [4]. Filmes com as condições de bias menor do que a -200V não foram preparados devido à falta de estabilidade do plasma de metano em nosso sistema.

A taxa de deposição obtida nesta série de filmes está representada na figura 3.2, onde

Tabela 3.1 condições de deposição das amostras de a-C:H em função do bias para uma pressão fixa de 1Pa de CH<sub>4</sub>.

amostras	Bias (V)	Tempo (min)	Espessuras (nm)
C30	-200	389	933.6
C35	-300	260	780
C36	-500	150	765
C34	-800	220	1980
C38c	-1000	240	2880
C40c	-1200	140	2100

podemos observar um grande aumento da taxa de deposição com o bias de 0.025 nm/s até 0.25 nm/s. Quando aumentamos a tensão entre os eletrodos estamos aumentando a taxa de criação de íons e a energia com que eles chegam no catodo.

Figura 3.2 Taxa de deposição como uma função do bias aplicado para os filmes de a-C:H com uma pressão parcial fixa de metano de 10<sup>-2</sup>mbar.

Outra série de amostras a-C:H foi feita deixando fixo o bias em  $-200\text{V}$ . Nesta série foi variado a pressão parcial de  $\text{CH}_4$ . O bias de  $-200\text{V}$  foi escolhido, pois na série anterior conseguimos obter filmes com alta dureza nestas condições. Da figura 3.3, podemos observar que o aumento da pressão na câmara aumenta a taxa de deposição. Isto sucede devido a que com o aumento da pressão de metano na câmara há um aumento do número de íons do plasma, (nesta faixa de pressão) aumentando a taxa com que estes íons atingem o catodo e conseqüentemente aumentando a taxa de deposição do filme.

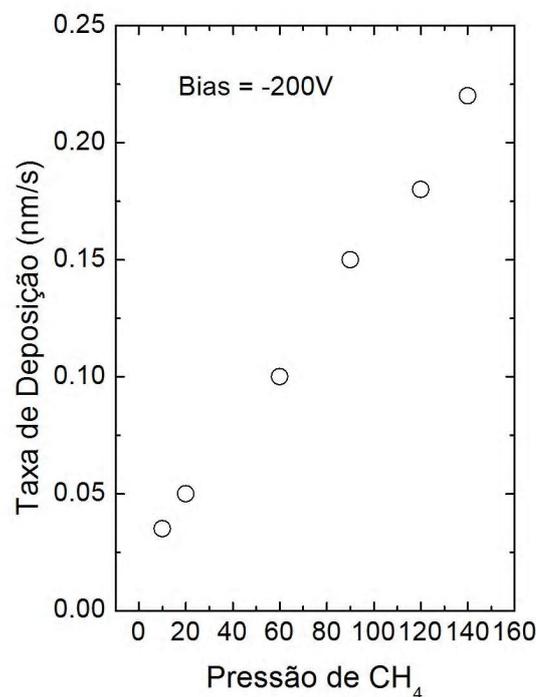


Figura 3.3 Taxa de deposição em função da pressão de  $\text{CH}_4$  para os filmes de a-C:H com um bias fixo de  $-200\text{V}$ .

Estes filmes foram feitos com o objetivo de conseguirmos condições nas quais temos altas taxas de deposição, para em seguida incorporarmos nitrogênio nestas matrizes, e obtermos também altas taxas de deposição em filmes de a-C: $\text{N}_x$ :H.

### 3.1.2 Preparação das amostras de a-C:N<sub>x</sub>:H

Nestas séries de amostras utilizamos como base a séries anteriores. Assim, escolhemos duas condições para a nossa matriz de a-C:H e assim poder começar a incorporar nitrogênio em dois tipos de matrizes: (1) uma série de baixo bias (-200V) com uma matriz a-C:H tipo diamante, e (2) outra série de alto bias (-800V) com uma matriz a-C:H tipo grafite.

#### 3.1.2 a) Filmes de a-C:N<sub>x</sub>:H baixo *bias*

Nesta série utilizamos uma pressão de metano de 1Pa e estudamos como o nitrogênio é incorporado na matriz a-C:H. As condições de nossos filmes são dados na tabela 3.1. Observamos que a concentração de nitrogênio vai até 4% , obtida pela técnica de Reação Nuclear (ver apêndice).

Tabela 3 Condições de deposição das amostras a-C:H:N<sub>x</sub> para bias de -200V.

amostras	Pressão Parcial (N <sub>2</sub> ) x 10 <sup>-2</sup>	Concentração de N (at. %)	Tempo (min)	Espessuras (nm)
Cn11	0	0	1400	1400
Cn12	0.17	0.24	1600	1600
Cn13	0.26	0.5	1400	1400
Cn14	0.38	0.37	1600	1600
Cn15	0.5	0.7	1200	1200
Cn16	0.63	1.13	1600	1600
Cn22	1.0	0.96	1000	1000
Cn18	1.5	2.11	1000	1000
Cn24	2.0	2.28	900	900
Cn25	2.5	3.38	910	910
Cn19	3.0	3.43	920	920
Cn26	3.5	3.6	940	940
Cn27	4.0	3.75	850	850
Cn21	4.5	3.99	600	600

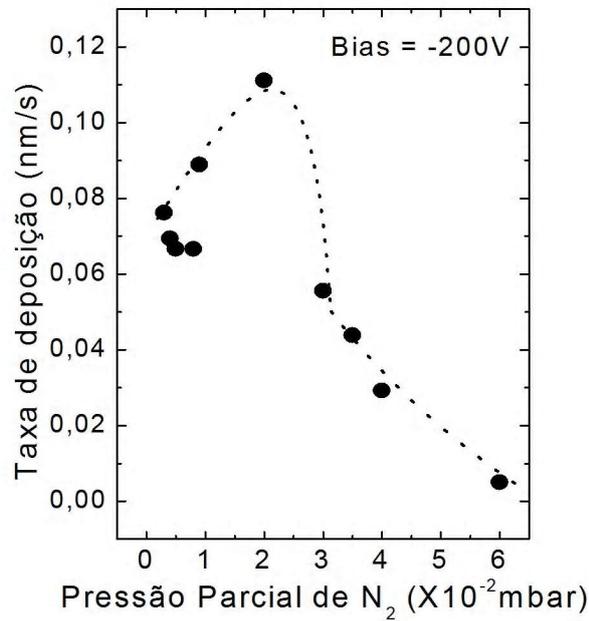


Figura 3.4 - Taxa de deposição em função da pressão parcial de N<sub>2</sub> para os filmes feitos com um bias de -200V.

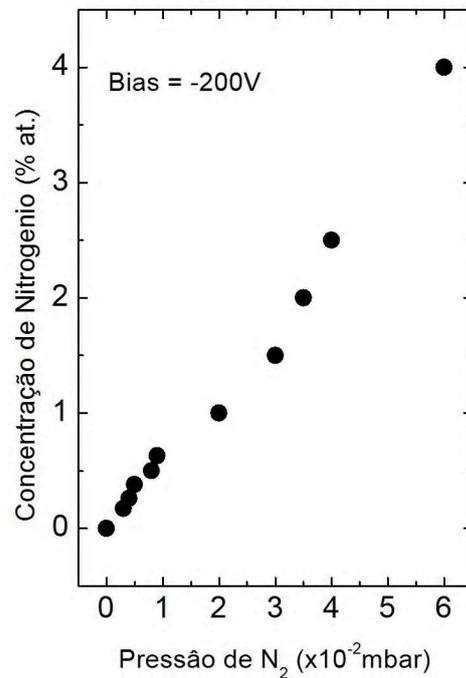


Figura 3.5 - Dependência da concentração de nitrogênio em função da pressão de N<sub>2</sub> para os filmes de -200V de bias.

Podemos observar na figura 3.4, que no início, para baixas pressões de nitrogênio, temos um aumento da taxa de deposição, e depois de  $2 \times 10^{-2}$  mbar observamos uma forte queda da taxa. Nestas condições é cada vez mais difícil depositar filmes com altas concentrações de N. Isto também diminui as chances de obtermos a fase  $\beta$ - $C_3N_4$  nestes filmes.

### 3.1.2 b) Filmes de a-C:N<sub>x</sub>:H - alto *bias*

Ao trabalhar com alto *bias*, nas condições utilizadas temos filmes que partem de uma matriz de a-C:H gráfica. Nesta matriz é incorporado o nitrogênio. Utilizamos  $-800V$  de *bias* e 12 Pa de pressão do metano. As condições da incorporação de N são mostradas na tabela 3.3. Observamos que os filmes depositados nestas condições possuem espessuras de até 3000nm, isto é devido à alta taxa de deposição como é observada na figura 3.6, e pelo fato do stress ser baixo. Nesta figura também é observado uma grande queda da taxa de deposição com a incorporação de N na matriz de a-C:H. As taxas reportadas aqui são bem maiores do que as das taxas encontradas na literatura [5,6]. Mesmo assim, não é possível, para nosso caso, obtermos filmes com concentrações maiores do que 6.5 % de N. Em ambas séries, de alto *bias* e de baixo *bias*, é observado a dependência linear da concentração de N<sub>2</sub> com a pressão de N<sub>2</sub> na câmara de deposição, vide figura 3.5 e 3.7.

Tabela 3.2 Condições de deposição para as amostras de alto *bias* ( $-800V$ ).

Amostras	Pressão Parcial N <sub>2</sub> x 10 <sup>-2</sup> mbar	Concentração de N (% at.)	Tempo de deposição (min)	Espessuras (nm)
Cn01	0	0	24	1400
Cn06	1.5	1.0	45	1600
Cn05	3.0	2.1	60	1900
Cn07	4.5	3.3	50	3000
Cn02	6.0	3.6	30	400
Cn08	7.5	4.2	150	2000
Cn09	9.0	4.9	120	900
Cn10	10.5	6.5	120	900

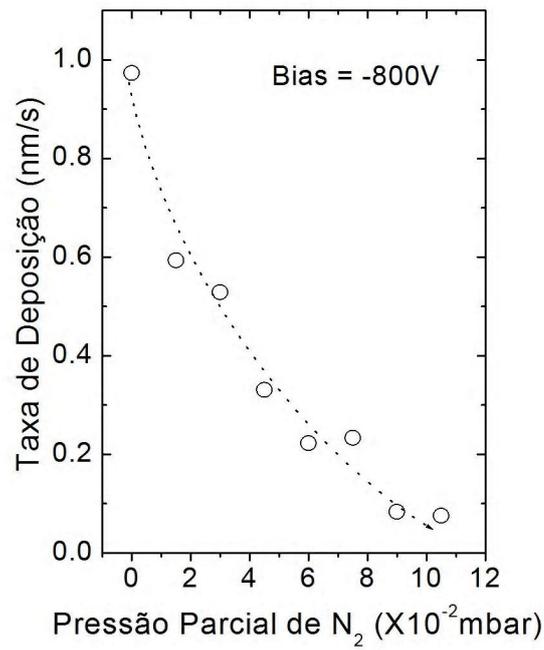


Figura 3.6 Taxa de deposição para os filmes de N<sub>2</sub> crescidos com alto bias (-800V).

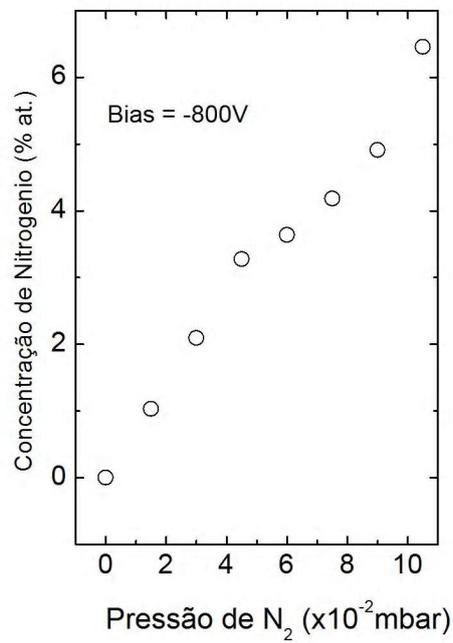


Figure 3.7 Dependência da concentração de N como uma função da pressão de N<sub>2</sub>.

### 3.2 Deposição Assistida por feixe de íons (IBAD).

Com a finalidade de obter filmes com altas concentrações de N e não hidrogenadas, utilizamos o sistema denominado de *ion beam assisting deposition*, no qual introduzimos o nitrogênio bombardeando o filme durante o seu crescimento. Dentro da câmara de deposição temos dois canhões de íons, um deles serve para fazer *sputtering* e o outro canhão serve para bombardear a amostra durante o crescimento, este canhão é denominado de canhão de *assisting*. Um diagrama do sistema é mostrada na figura 3.8.

Dentro do canhão de *sputtering*, um fluxo contínuo de gás (ou mistura de gases) passa pelo interior do mesmo, onde é parcialmente ionizado e os íons são acelerados por um campo elétrico, gerado pela diferença de potencial entre o plasma e uma grade aceleradora. O fluxo de gases que entra no canhão é controlado por fluxômetros. Em nosso caso foi utilizado o gás de argônio. O processo de ionização do gás é provocado por elétrons que são liberados de um filamento de tungstênio (que é o catodo) e que está no centro do canhão, através do qual passa uma corrente elétrica. Por efeito termiônico o filamento emite elétrons, os quais são atraídos pelo potencial positivo do anodo. Os elétrons enquanto viajam para o anodo, colidem com as moléculas de gás ionizando as mesmas. Para aumentar o caminho percorrido existe um campo magnético solenoidal no interior do canhão, fazendo com que os elétrons percorram trajetórias helicoidais. Os elétrons adicionais liberados pelo processo de colisão geram ionização de outros átomos, desta maneira temos todo um efeito em cadeia o qual mantém o plasma do canhão. A energia do feixe vai depender da diferença de potencial entre o plasma e a grade aceleradora (no nosso caso é de 1500V), enquanto que a corrente de íons ( $I_{\text{sputtering}}$ ) gerada é proporcional à corrente elétrica que passa pelo filamento. Por isso, quanto maior a corrente do filamento mais elétrons ele emite permitindo uma maior ionização dos gases. Estes dois parâmetros são independentes entre si.

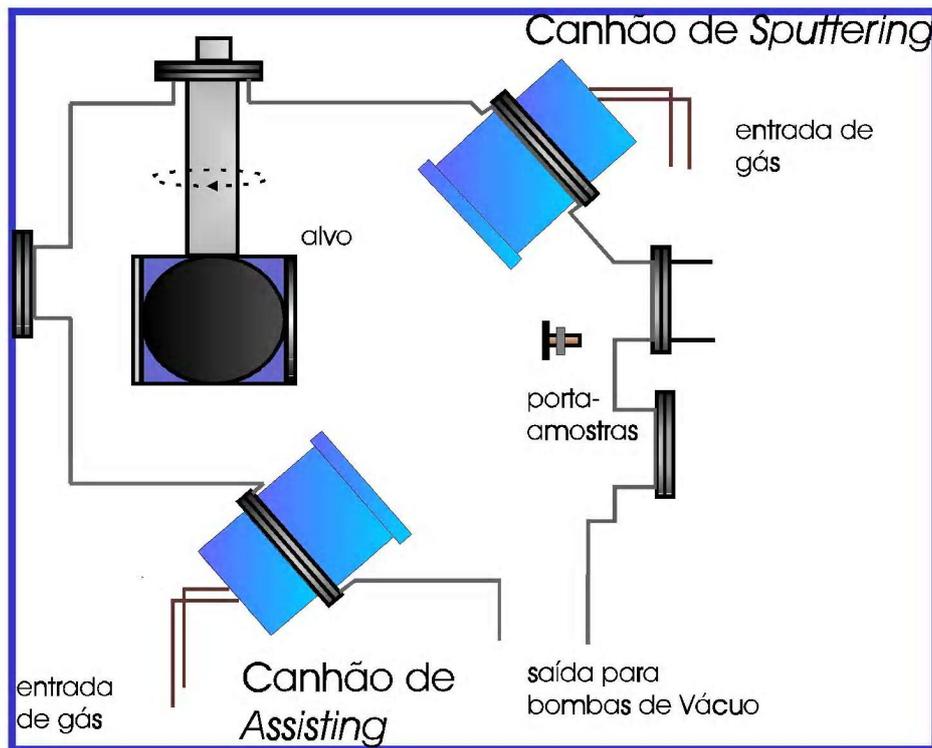


Figura 3.8 Esquema da câmara de deposição do *ion beam assisting deposition* (IBAD).

Na saída do canhão temos um filamento de tungstênio o qual serve de neutralizador para os íons que saem do canhão, já que devido à repulsão colombiana o feixe tende a se alargar e esta divergência é minimizada pelos elétrons que são emitidos do filamento (por efeito termiônico). Ocorre assim a formação de uma região de carga espacial em que os elétrons se redistribuem rapidamente para tentar anular a carga resultante do feixe de íons. Estes íons de Ar altamente energéticos colidem contra um alvo de grafite e por transferência de momento arrancam os átomos de carbono os quais são depositados nos substratos.

Os substratos encontram-se num sistema de porta-amostras de aço que possui uma resistência aquecedora para fazer o aquecimento dos substratos durante a deposição dos filmes. A temperatura é mantida constante, através de um controlador de corrente que é monitorado por um termopar instalado no porta-amostra. O controlador de corrente aumenta ou diminui a corrente que passa pela resistência para estabilizar a temperatura. O porta-amostra tem apenas 4 cm<sup>2</sup> de área para deposição, na qual pode-se realizar uma deposição uniforme.

Os substratos utilizados foram de vidro “*Precision Glass 211*”, silício 111, quartzo e silício dopado tipo n. Com o outro canhão, chamado de *assisting* o qual tem o mesmo funcionamento que o canhão de *sputtering*, bombardeia-se o filme durante seu crescimento com o  $N_2$ . Para obter amostras com diferentes concentrações de nitrogênio foi variada a corrente dos íons de N ( $I_{\text{assisting}}$ ), a energia de bombardeamento dos íons ( $E_{\text{assisting}}$ ) e a temperatura do substrato ( $T_s$ ).

### 3.2.1 Preparação das amostras a-CN<sub>x</sub>

A temperatura dos substratos utilizada para esta série foi de 150°C. As condições usadas no crescimento dos filmes foram as já utilizadas em trabalhos anteriores realizados no laboratório [7]. Com estas condições podemos obter filmes com altas concentrações de nitrogênio. A tabela 3.4 mostra as condições de deposição das amostras, onde  $I_{\text{sputtering}}$  e  $E_{\text{assisting}}$  são a corrente e a energia dos íons de Ar necessária para arrancar os átomos de C.

Tabela 3.4 Condições de deposição das amostras de a-C:N crescidas pela técnica de IBAD e alguns parâmetros importantes a serem considerados durante o processo de crescimento dos filmes.

Amostras	$I_{\text{sputtering}}$ (mA)	$E_{\text{assisting}}$ (V)	$I_{\text{assisting}} N_2^+$ (mA)	I/A	Tempo (min)	Espessura (nm)	Concentração de N (% at.)
a-cn05	90	0	0	0	180	400	0
a-cn02	70	100	8.0	1.5	360	240	31.0
a-cn03	90	100	4.0	1.0	240	350	26.6
a-cn04	90	100	2.0	0.85	180	270	23.6
a-cn07	90	100	1.2	0.5	180	240	19.5
a-cn08	90	100	1.6	0.85	180	240	22.9
a-cn10	90	100	1.2	0.65	180	240	20.3
a-cn11	90	50	1.2	0.5	180	240	18
a-cn16	90	100	1.2	0.7	120	240	21
a-cn18	90	100	0.6	0.3	120	240	15

$I_{\text{assisting}} \text{N}_2^+$  é a corrente dos íons de N os quais bombardeiam a amostra durante seu crescimento, a energia destes utilizada para todos os filmes com nitrogênio foi de 100eV. Para obter filmes com um aumento na concentração de N, a corrente de íons foi de 1 à 28 mA. Mantendo uma intensidade para os átomos de chegada para o substrato,  $A$  ( $\text{C}/\text{cm}^2 \text{ s}$ ), e com um aumento na intensidade do feixe,  $I$  ( $\text{N}_2^+/\text{cm}^2\text{s}$ ), a razão  $I/A$  é usada como um parâmetro na análise das propriedades estruturais dos filmes de  $a\text{-CN}_x$  [7].

A concentração de nitrogênio foi obtida por duas técnicas: reação nuclear e por XPS, nos dois casos obteve-se resultados similares.

Na figura 3.9 A, podemos observar o comportamento da concentração de N e em B) a taxa de deposição como uma função da razão dos íons de chegada ao substrato ( $\text{N}_2^+/\text{C}$ ). Como podemos observar nestas figuras, uma forte incorporação de nitrogênio, vai acompanhada de uma diminuição na taxa de deposição.

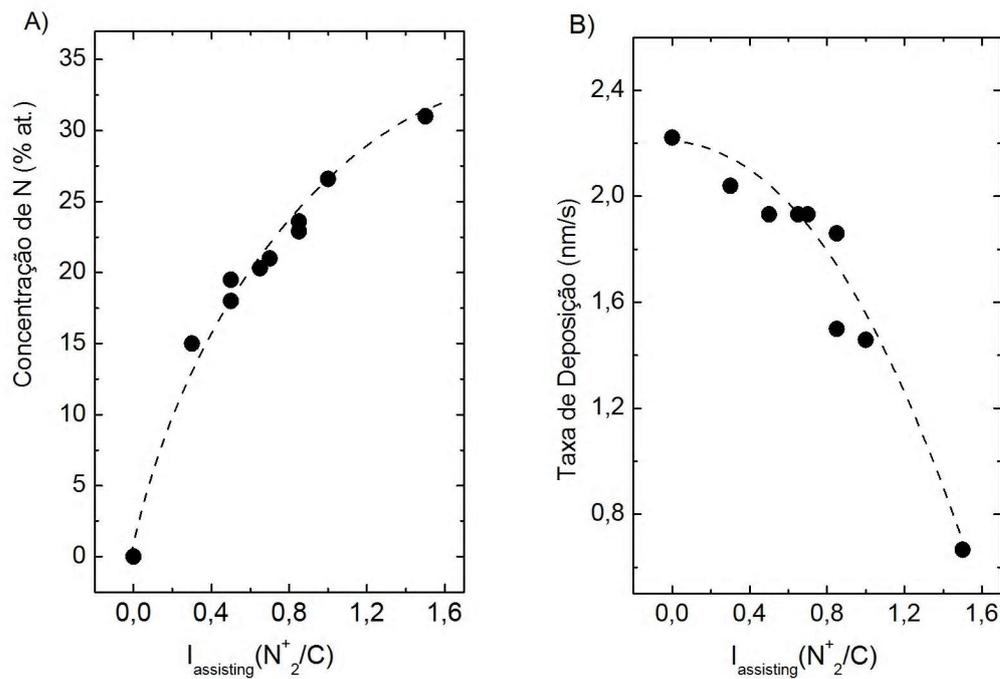


Figura 3.9. A) Concentração de Nitrogênio e B) taxa de deposição em função da razão dos íons de chegada ( $\text{N}_2^+/\text{C}$ ).

**Referências**

- 1.- J. Roberston, Prog. Solid St. Chem. **21**, 199 (1999).
- 2.- J. Robertson, Surf. Coat. Techn. **50**, 185 (1992).
- 3.- X. Jiang, K. Reichelt e B. Stritzker, J. Appl. Phys. **68**, 1018, (1990).
- 4.- W. Moller, Appl. Phys. A **56**, 527 (1993).
- 5.- F. Freire Jr, Jpn. J. Appl. Phys. **36** 4886 (1997).
- 6.- J. S. Wang, Y. Sugimura, A. G. Evans, W.K. Tredway, Thin Solid Films **325** 163 (1998).
7. P. Hammer, NM. Victoria e F. Alvarez, J. Vac. Sci. Technol. A 18 (5), 2277 (2000).



## Capítulo 4 – Propriedades Termomecânicas e Estruturais em a-C:H e a-C:H:N<sub>x</sub>

Este capítulo está dividido em duas partes. Primeiro, mostraremos os resultados experimentais encontrados nos filmes de carbono amorfo hidrogenados (a-C:H) como uma função do *bias* para obter matrizes com boas propriedades mecânicas (alta dureza e baixo stress intrínseco) além de uma alta taxa de deposição como foi observada na figura 2.2. Em seguida, partindo dos resultados anteriores, mostraremos os resultados para duas matrizes de a-C:H (uma *diamond-like* e outra *graphite-like*) para estudarmos a influência da incorporação de nitrogênio nelas. Em ambos casos as propriedades ópticas, estruturais e termomecânicas são estudados e correlacionados entre si.

### 4.1 a-C:H em função do *bias*

Nesta primeira série de amostras, como já foi comentado anteriormente no capítulo 3, utilizamos o sistema de *glow discharge* para a obtenção dos filmes de a-C:H, nos quais foi observado um aumento da taxa de deposição com o aumento da pressão de CH<sub>4</sub> e do *bias*, vide figuras 3.2 e 3.3. Assim, fixamos uma pressão de 10<sup>-2</sup>mbar e estudamos a influência da voltagem *bias* sobre suas propriedades ópticas, estruturais e termo-mecânicas dos a-C:H. A pressão foi escolhida de forma a evitar as colisões existentes dentro da região de aceleração dos íons, ou bainha (ion *sheath*) [1]. Filmes nas condições de *bias* abaixo (-200V) não foram preparadas devido à não estabilidade do plasma de metano.

#### 4.1.1 Influência do *bias* nas propriedades ópticas de a-C:H

Na figura 4.1. observamos uma diminuição do *gap* de nossos filmes de a-C:H em função do *bias*, o qual significa que nossos filmes possuem um caráter mais grafitico com o aumento do *bias*. Assim, podemos obter dois tipos importantes de filmes de a-C:H: para baixos *bias* filmes tipo diamante (*diamond-like*) e para alto *bias* filmes tipo grafite (*graphite-like*). Isto logo será verificado na parte estrutural, na qual mostraremos os resultados de Raman e EELS com os quais obtemos informação dos tipos de ligações predominantes nos filmes.

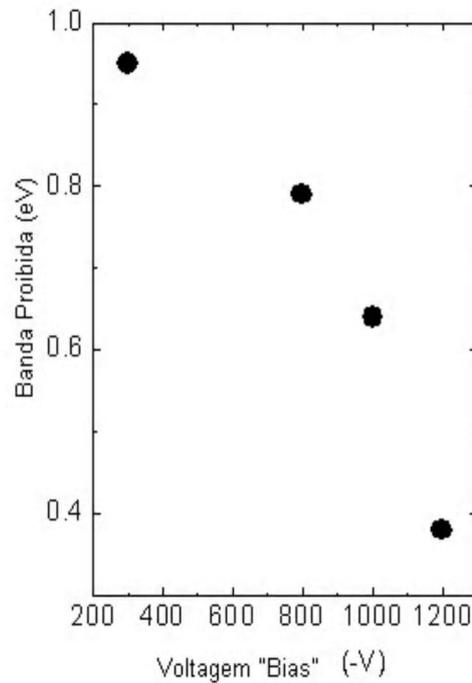


Figura 4.1- Variação da banda proibida ou *gap* dos filmes de carbono amorfo hidrogenado com respeito ao *bias* aplicado.

Nas estruturas dos filmes de carbono amorfo hidrogenados ocorre a presença de ligações forte  $\sigma$ , provenientes dos sítios  $sp^3$  e  $sp^2$ , e ligações fracas  $\pi$  também existentes nos sítios  $sp^2$ . Os estados  $\pi$  são originados por ligações mais fracas do que as ligações  $\sigma$  e se encontram em níveis de energia mais próximos do nível de Fermi controlando a banda proibida ou *gap* do material, como pode ser representado na figura 4.2.

Assim, quanto maior a densidade de estados  $\pi$  menor será a banda proibida do material. Como por exemplo, o grafite que possui 100% de ligações  $sp^2$ , faz com que ele seja um material altamente condutor e não possui *gap*.

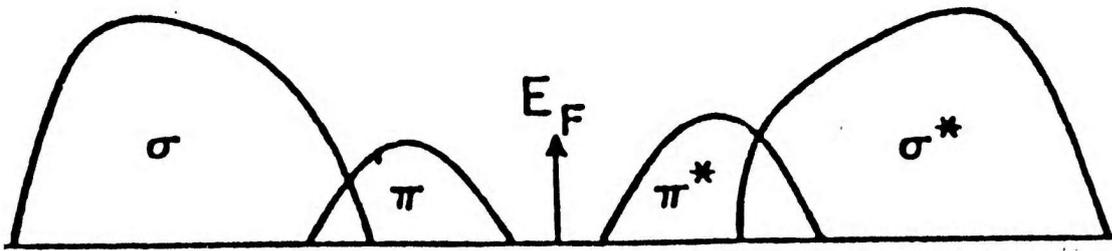


Figura 4.2 Representação pictórica da distribuição de densidades de estados no a-C:H

Existem na literatura muitos trabalhos relacionando a banda proibida dos filmes de a-C:H com o *bias* utilizado no processo de deposição. Por exemplo, O. Durand-Drouhind [2] observou que o *gap* dos filmes de a-C:H depositados por *glow discharge* diminuem com o aumento do *bias*, isto foi associado à diminuição do conteúdo de hidrogênio. Por outro lado, Robertson [3] associa uma relação teórica inversa entre a banda proibida dos filmes de a-C:H e o tamanho dos cluster grafiticos, mediante a seguinte relação:

$$E_g = 6M^{-0.5} \text{ eV}$$

Onde *M* é o número de anéis benzênicos presentes nos clusters. Este modelo de clusters consegue explicar os baixos valores da banda proibida ou *gap* obtidos para os filmes de carbono amorfo. Cada cluster existente dentro da estrutura do material possui o seu próprio *gap*. Este *gap* interno depende do tamanho de cada cluster, ou seja, do número de anéis compactados. Quanto maior o número de anéis compactados menor é o valor da banda proibida, então, a banda proibida local de cada cluster varia inversamente com o seu tamanho. Isto significa que ao realizarmos uma média de todos os valores da banda proibida locais dos clusters com diferentes tamanhos, obteremos uma banda proibida consistente com o valor da banda proibida obtida experimentalmente.

#### 4.1.2 Influência do *bias* nas propriedades estruturais de a-C:H

Fazendo uso da espectroscopia Raman (utilizando um laser de 514.5nm, região do visível) e por EELS, podemos obter informações da estrutura de nossos filmes, como já foi explicado no capítulo 2. Na figura 4.3 mostramos os espectros Raman típicos do a-C:H. Os espectros estão colocados com uma função do *bias* em forma crescente. Nesta figura podemos visualizar as duas bandas características G e D do carbono amorfo. À medida que o *bias* dos filmes aumenta é observado um deslocamento da banda G, o qual vai de 1535 cm<sup>-1</sup> para 1573 cm<sup>-1</sup>. Este deslocamento está relacionado com o aumento dos tamanhos dos clusters grafíticos que possuem os filmes de a-C:H[4,5]. Verificamos desta forma que com o aumento do *bias* (de -200V até -1200V) também aumenta o grau de grafitação dos nossos filmes de a-C:H. As medidas de EELS, dão informação quantitativa da concentração das ligações sp<sup>2</sup> como é observada na figura 4.3, sendo assim um complemento importante para a análise dos espectros Raman. A concentração de hidrogênio não sofre muita variação nesta série, ficando em torno de 19-24 % de H.

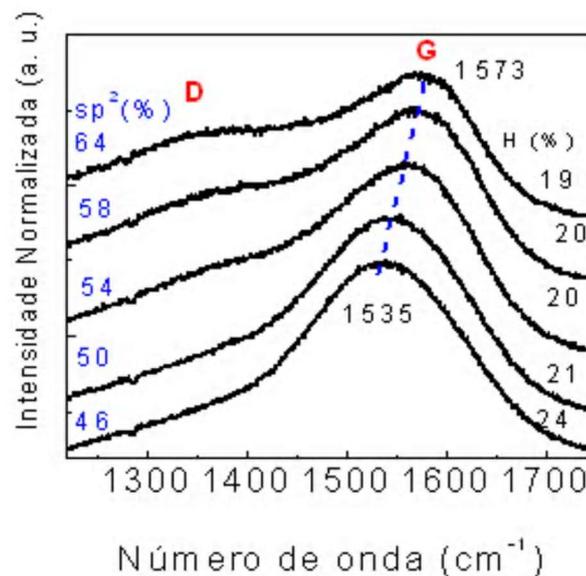


Figura 4.3 Espectros de Raman visível (para um laser com  $\lambda = 514.5$  nm) nos filmes de a-C:H como uma função da concentração de ligações sp<sup>2</sup>.

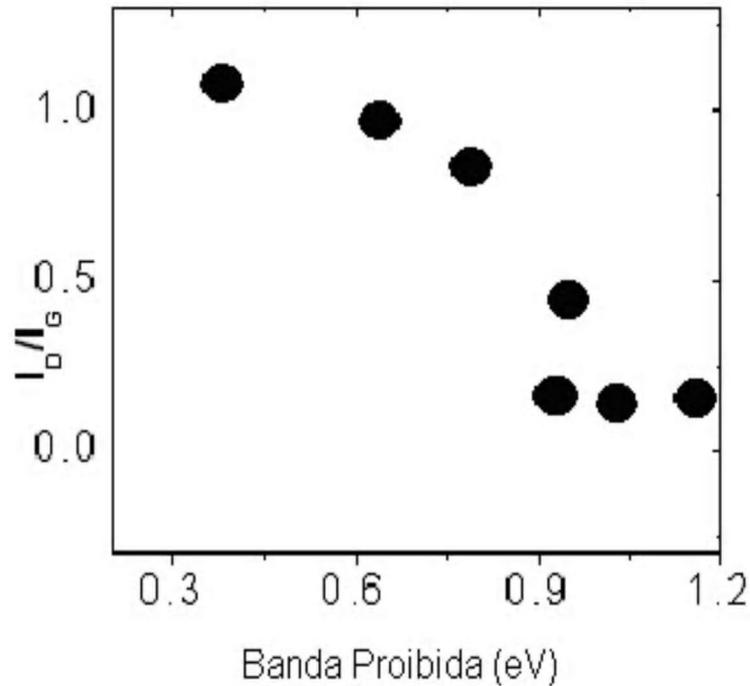


Figura 4.4 variação da razão entre as áreas dos picos I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> em função do *bias*.

Para podermos determinar a razão das intensidades das duas bandas G e D utilizamos um ajuste com duas gaussianas. Esta razão entre as áreas I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> é interpretada como sendo um indicativo do tamanho dos clusters existentes nos filmes de carbono amorfo. À medida que aumenta o tamanho destas ilhas gráficas, estaríamos com uma estrutura de clusters mais ordenadas, o que causaria a diminuição da banda D. Assim, com o aumento relativo de I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> haveria uma diminuição do tamanho dos clusters [6,7], que como foi visto na relação de Robertson a banda proibida (*gap*) e o tamanho dos clusters são inversamente proporcionais, assim observamos na figura 4.4 a razão I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> como uma função do *gap*. Estes resultados indicam um aumento de clusters gráficos na estrutura destes filmes de a-C:H com o aumento do *bias* nas condições estudadas, o aumento observado por EELS das ligações sp<sup>2</sup> e os espectros Raman complementam esta informação.

#### 4.1.3 Influência do *bias* nas propriedades mecânicas de a-C:H.

Utilizando o sistema de TIB desenvolvido em nosso laboratório o qual foi apresentado no capítulo 2, podemos obter informação do stress intrínseco dos filmes a partir da curvatura do sistema filme substrato. Este tipo de informação é importante para conhecermos a estabilidade do filme com o substrato. Sabemos que quanto maior o stress dos filmes, estes tendem a se descolar facilmente do substrato, prejudicando o estudo de algumas de suas propriedades e a aplicação dos mesmos. No caso dos filmes de a-C:H, geralmente os valores do stress intrínseco são altos ( $> 2\text{GPa}$ ), isto depende do tipo das ligações ( $sp$ ,  $sp^2$  ou  $sp^3$ ) predominantes nos filmes. A influência da voltagem *bias* no processo de deposição como temos visto é um fator determinante para modificar a estrutura dos filmes. Assim, na figura 4.5 podemos observar a dependência do stress como uma função do *bias* para uma série de a-C:H. O valor mais alto do stress é de 2.5 GPa e encontra-se em torno de -100V a -200V de voltagem *bias*, após os -300V observamos que o stress vai diminuindo. Na figura 4.6 observamos que a dureza (ver seção 2.1.5 (b)) dos filmes de a-C:H é maior em torno de -200V de *bias*. Isto acontece devido à que quanto maior é a rigidez da rede de a-C:H, também o stress que sofre a mesma é maior. Após atingir os -300V de *bias* a dureza diminui devido à que a rede relaxa (diminuição do stress, figura 4.5). Podemos explicar este comportamento observando então que para baixas voltagens temos filmes com maior concentração de ligações  $sp^3$  (rigidez da rede maior) que ligações  $sp^2$  (menor rigidez), após os -300V observamos que a matriz de a-C:H relaxa diminuindo bastante o stress intrínseco de 2.5 GPa para 0.5 GPa. Isto concorda com a figura 4.6, na qual observa-se uma alta dureza para os filmes com baixos *bias*, isto porque a concentração de ligações  $sp^3$  é maior nesta região.

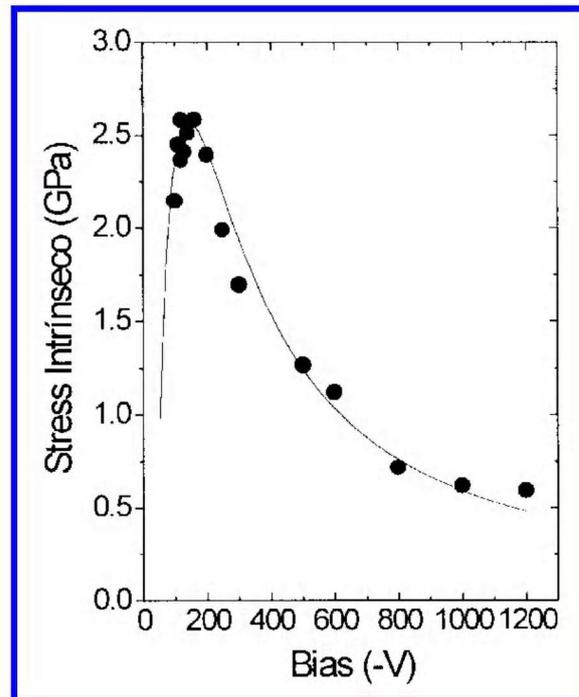


Figura 4.5 mostrando a dependência do stress intrínseco do a-C:H como função do bias [8].

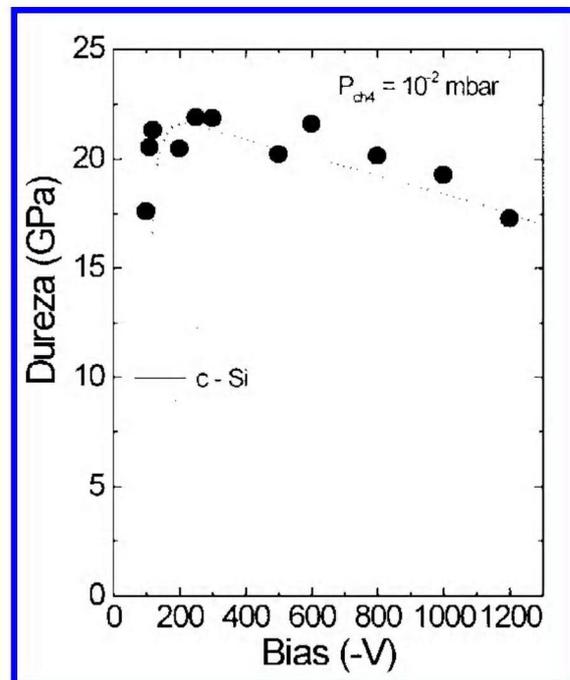


Figura 4.6 A dureza dos filmes de a-C:H para uma pressão de CH<sub>4</sub> de 1Pa, como uma função de voltagem bias, comparados com a dureza do silício cristalino (c-Si) [8].

#### 4.1.4 Coeficiente de dilatação térmica de a-C:H em função da concentração das ligações sp<sup>2</sup>

Utilizando o sistema de TIB e mudando a temperatura podemos obter curvas contínuas sobre a variação da curvatura de nossos filmes. Uma relação entre a variação da curvatura e a temperatura pode ser dada mediante a inclinação da curva contínua obtida, como é visualizada na figura 4.7. Nesta figura é mostrada a medida de um filme de a-C:H depositado sobre um substrato de vidro. Esta medida é feita para cada filme depositado sobre vários substratos. A equação de *Stoney* [9], fica modificada para:

$$d\sigma_f / dT = \frac{E_s}{1 - \nu_s} \frac{d_s^2}{6d_f} d\left(\frac{1}{R}\right) / dT$$

Onde  $d\sigma_f/dT$  é a variação do stress do filme com a temperatura,  $E_s/(1-\nu_s)$  é o módulo de biaxial do substrato,  $d_s$  e  $d_f$  são as espessuras do substrato e do filme. A variação da curvatura do sistema filme substrato com a temperatura  $d(1/R)/dT$  produz uma modificação direta no stress dos filmes.

Assim, podemos utilizar agora a relação direta entre a variação do stress com a temperatura ( $d\sigma/dT$ ) e os do coeficiente de dilatação térmica do filme  $\alpha_f$  e do substrato  $\alpha_s$ , com uma constante de proporcionalidade que é o módulo biaxial do filme  $E_f/(1-\nu_f)$ , desta forma obtemos a equação 2.8 :

$$d\sigma/dT = [E_f/(1-\nu_f)](\alpha_s - \alpha_f)$$

Depois de depositar o filme sobre vários substratos obtemos os pontos desta equação dependendo dos substratos utilizados, como pode ser visualizada na figura 4.7. Detalhes desta técnica foram tratadas na seção 2.1.4.

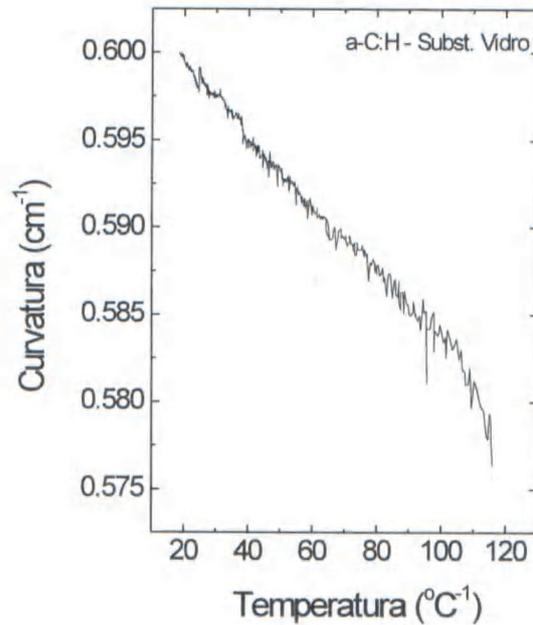


Figura 4.7 Variação da curvatura de um filme de a-C:H, em função da temperatura, depositado sobre um substrato de vidro.

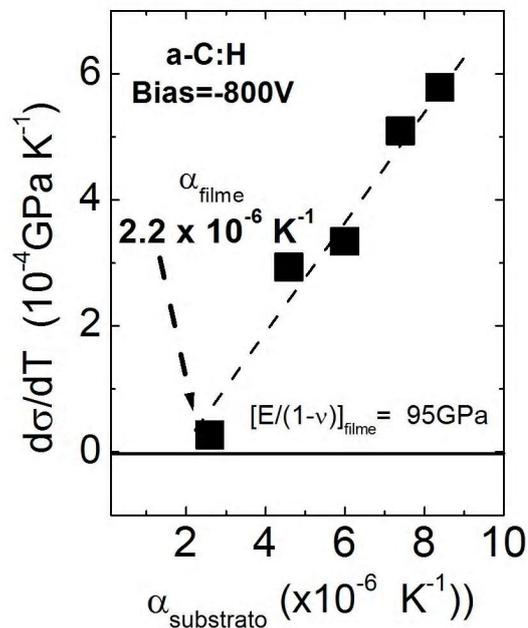


Figura 4.8 Determinação do coeficiente de dilatação térmica dos filmes ( $\alpha_{\text{filme}}$ ) e do módulo Biaxial do filme ( $E/(1-\nu)$ ) a partir da variação do stress com a temperatura, para um filme de a-C:H depositado sob 5 substratos com diferentes coeficientes de dilatação térmica  $\alpha_{\text{substrato}}$ .

Na figura 4.9, mostramos o coeficiente de dilatação térmica ( $\alpha$ ) como uma função das ligações  $sp^2$ . Assim, podemos observar uma relação direta de  $\alpha$  com as ligações  $sp^2$ . Nossos dados podem ser comparados com os encontrados na literatura para um caso de 90% de ligações  $sp^2$  [10] e para o grafite que possui um 100% de ligações  $sp^2$ .

No caso do grafite o coeficiente de dilatação térmica perpendicular ao plano basal é  $27 \times 10^{-6} \text{ C}^{-1}$ , um valor muito alto devido a que as forças predominantes são forças de Van Der Waals resultando em um alto coeficiente de dilatação térmica, como a maioria dos metais. No plano basal o  $\alpha$  é  $-1.5 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$  devido a que as forças predominantes no plano são as ligações fortes  $\pi$ . Assim, podemos pegar uma média e ter o coeficiente de dilatação térmica médio do grafite como  $8 \times 10^{-6} \text{ C}^{-1}$  uma vez que numa estrutura amorfa não tem planos preferenciais. Observando nossos resultados eles indicam que vão nessa direção, ou seja, o grau de grafitação nos filmes de a-C:H influem diretamente no valor do coeficiente de dilatação térmica.

Estes resultados são importantes mostrando pela primeira vez a dependência direta das ligações  $sp^2$  e o aumento dos clusters grafíticos com o coeficiente de dilatação térmica. Como foi mostrada anteriormente a estrutura dos filmes de a-C:H indicaram um aumento no grau de grafitação dos filmes nas condições de deposição utilizadas, estando de acordo com o comportamento de suas propriedades mecânicas, como o stress e a dureza, as quais foram apresentadas na seção anterior.

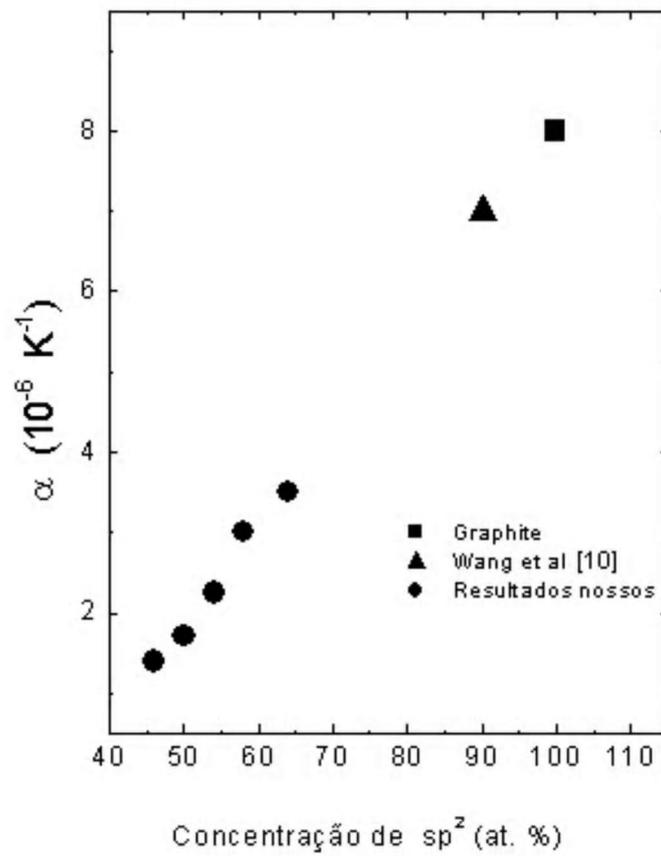


Figura 4.9. Coeficiente de dilatação térmica dos filmes de a-C:H como uma função das ligações  $sp^2$ .

#### 4.1.5 Constantes elásticas de a-C:H em função da concentração das ligações sp<sup>2</sup>.

Para obter o valor das constantes elásticas como o módulo de Young (E) e a razão de Poisson ( $\nu$ ) tem sido são utilizadas técnicas espectroscópicas como *Brillouin scattering*, e nanoindentação [11,12]. Em nosso caso, foi utilizado o nosso sistema de TIB com o qual temos informação do  $\alpha$  e do módulo biaxial  $[E/(1-\nu)]$  do filme. Um exemplo de como é obtido este parâmetro pode ser observado na figura 4.8. Por outro lado, a nanoindentação nos fornece, além da dureza dos filmes, o módulo biaxial  $[E/(1-\nu^2)]$  o qual tem a razão de Poisson elevado ao quadrado. Com estes parâmetros é fácil determinar separadamente o módulo de Young e a razão de Poisson, como é visualizada na figura 4.9.

Como pode ser observado nesta figura, os dados encontrados na literatura utilizando as técnicas convencionais [13] concordam com os nossos dados encontrados utilizando a nossa técnica do TIB e a Nanoindentação. Isto mostra que a técnica desenvolvida nesta tese é uma técnica confiável.

Assim, podemos também observar uma diminuição do módulo de Young com o aumento das ligações sp<sup>2</sup>, o qual é coerente, pois se espera que quanto mais a rede relaxa menor é o número da coordenação média dos átomos, o qual faz com que as constantes elásticas diminuam. Com respeito à razão de Poisson, este parâmetro praticamente é constante. Isto pode indicar que a razão das deformações sofridas pelos filmes em suas direções biaxiais é a mesma.

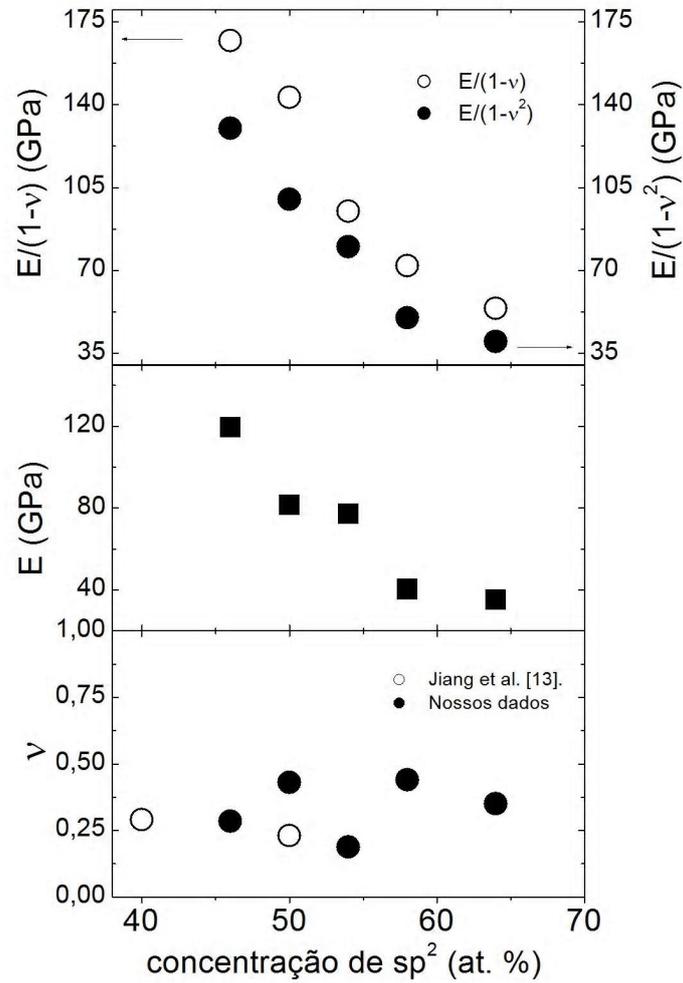


Figura 4.9 Procedimento para a obtenção do módulo de Young (E) e a razão de Poisson ( $\nu$ ) separadamente fazendo uso da Nanoindentação [ $E/(1-\nu^2)$ ] e o TIB [ $E/(1-\nu)$ ]. Estes parâmetros são colocados em função da concentração das ligações sp<sup>2</sup>. Outros valores de  $\nu$  encontrados na literatura e determinado por outro método é mostrado para comparação.

#### 4.1.6 Súmula.

Nesta primeira seção de resultados, foi estudado a influência da voltagem *bias* aplicada durante o crescimento dos filmes de carbono amorfo hidrogenado (a-C:H). Este parâmetro foi comparado com suas propriedades ópticas, estruturais e mecânicas. Assim, foi observado que com o aumento do bias as ligações tipo sp<sup>2</sup> aumentam no material nas condições de deposição estudadas para nossos filmes de a-C:H. Foram crescidos filmes de a-C:H duros (com bias de -200V) com uma dureza relativamente alta de 20GPa até filmes moles grafíticos (com bias de -800V), com boas propriedades mecânicas. Desta forma os principais resultados obtidos e originais nesta parte da tese foram:

- 1) Determinação do coeficiente de dilatação térmica de carbono em função da concentração de ligações sp<sup>2</sup>.
- 2) Adoção de um método diferente para a determinação do módulo de Young e da razão de Poisson.
- 3) Uso do método acima em filmes de a-C:H em função da concentração de ligações sp<sup>2</sup>.

## 4.2 Estudo dos a-C:N<sub>x</sub>:H em função do *bias*

Nesta seção apresentamos a influência do nitrogênio para filmes preparados em duas condições diferentes. Utilizamos uma série de a-C:N<sub>x</sub>:H feitos com um *bias* de -200V e outra série de a-C:N<sub>x</sub>:H com um *bias* de -800V. Assim, de forma similar ao nosso estudo anterior estudaremos as propriedades ópticas, estruturais e termomecânicas nestas matrizes em função da incorporação de nitrogênio.

### 4.2.1 Propriedades Ópticas de a-C:N<sub>x</sub>:H

Duas matrizes de a-C:H foram escolhidas, uma com baixo *bias* (-200V), devido a sua alta dureza e e outra com alto *bias* (-800V) devido à sua alta taxa de deposição. Na figura 2.10, podemos observar que as amostras feitas com um *bias* de -200V as quais são amostras mais duras, possuem uma banda proibida menor comparadas com as amostras de -800V as quais possuem natureza grafitica, devido à isto elas possuem uma banda proibida bem menor e não sofrem uma mudança significativa devido à incorporação do N. Por outro lado os filmes de a-C:H duros inicialmente mostram um aumento no valor da banda proibida e depois diminuem significativamente com um aumento maior do N. Como tínhamos estudado anteriormente, o nitrogênio age como um passivador de ligações pendentes dentro da rede do carbono amorfo e facilita a criação de estados  $\pi$ , aumentando as ligações  $sp^2$ . Este aumento faz com que o tamanho dos clusters grafiticos aumente diminuindo a banda proibida dos filmes, segundo o modelo de clusters [14].

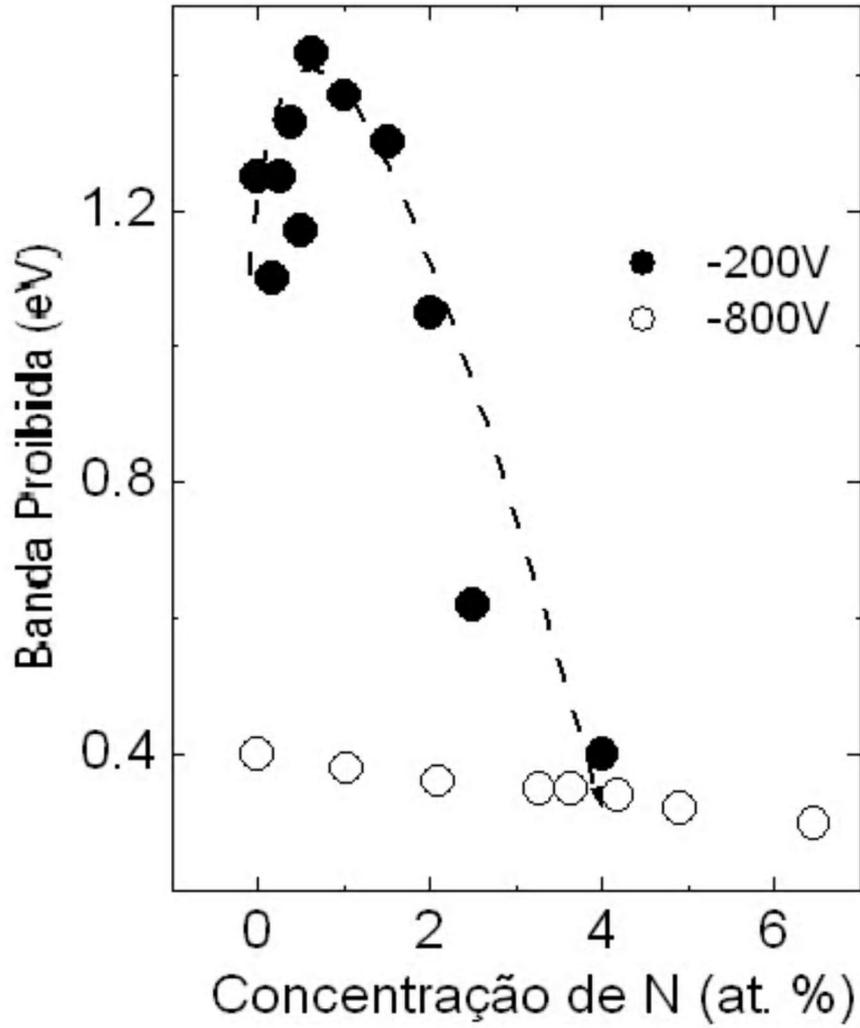


Figura 4.10 Comportamento da banda proibida para as duas séries de -200V e -800V de tensão *bias*, como uma função da incorporação de nitrogênio.

#### 4.2.2 Propriedades estruturais de a-C:N<sub>x</sub>:H

Nesta seção mostraremos resultados obtidos das técnicas de espectroscopia Raman visível e ultravioleta para as duas séries de *bias* estudados, estas técnicas fornecem informações importantes sobre a estrutura dos a-C:H:N<sub>x</sub>.

##### 4.2.2.1 Raman visível ( $\lambda = 515.5\text{nm}$ )

Como foi estudada na seção 2.2.1, a espectroscopia Raman em carbono amorfo é uma ferramenta muito utilizada. O espalhamento Raman em carbono é um processo ressonante na qual a banda proibida das diferentes configurações do carbono é preferencialmente excitada pela energia incidente. Desta forma, se mudarmos a energia incidente podemos observar variações de um espectro Raman a outro do mesmo filme. Como foi comentado anteriormente, temos dois picos característicos motivos de estudo em a-C e comumente observados nos espectros de Raman visível. A banda G (em torno de  $1500\text{ cm}^{-1}$ ) o qual indica o grau de grafitação do a-C:H e a banda D (em torno de  $1300\text{ cm}^{-1}$ ) o qual indica o grau de desordem nos filmes, estas bandas podem ser observados na figura 4.11(a) e (b). Mudanças significativas destas bandas na intensidade, na largura e na posição são observados e interpretados dependendo das condições de deposição dos a-C:H e em nosso caso basicamente da incorporação de nitrogênio, como podemos observar na figura 4.11, dão informações estruturais dos filmes. Na figura 4.11(a), temos os espectros Raman de a-C:H:N<sub>x</sub> para a série  $-200\text{V}$  de *bias* e do outro lado os espectros Raman para a série feita com  $-800\text{V}$  de *bias*. Grosseiramente, podemos observar nestes espectros principalmente diferenças na intensidade da banda D, na série de  $-800\text{V}$  com respeito à série de  $-200\text{V}$ . Este pico é cada vez mais pronunciado com a incorporação de nitrogênio na série de  $-800\text{V}$ , enquanto que na série de  $-200\text{V}$  o pico D não é bem diferenciado e não sofre variações significativos com a incorporação de nitrogênio.

Na figura 4.12 é mostrada a forma como o *fitting* de duas gaussianas é feito. Para ter um melhor ajuste foi utilizado um programa que utiliza o matlab 5.3, o qual foi desenvolvido por AC. Ferrari [15] e usa a forma de linha Brietz Wigner Fano (BWF) (equação 2.15).

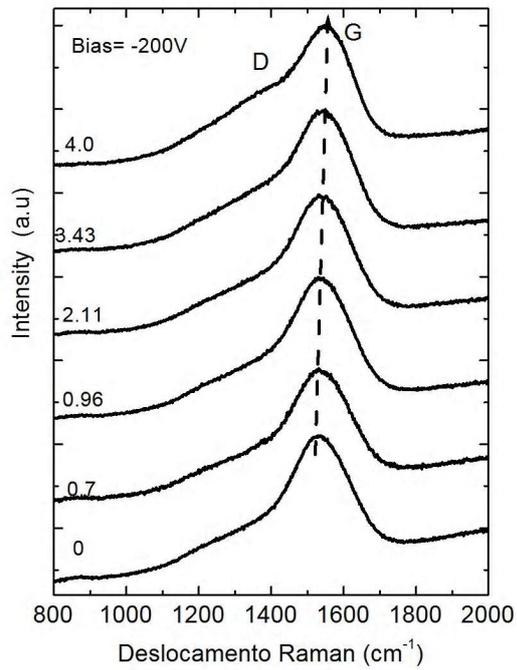


Figura 4.11(a) Espectro Raman visível para a série de -200V de bias em função do conteúdo de N.

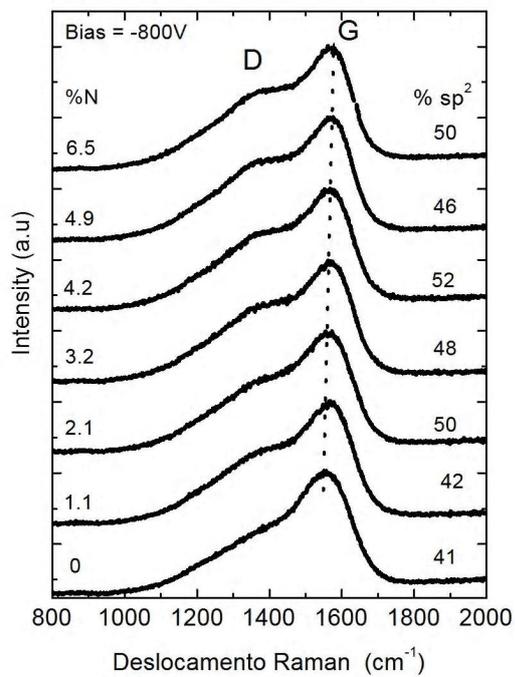


Figura 4.11(b) Espectro Raman para a série de -200V de bias em função do conteúdo de N.

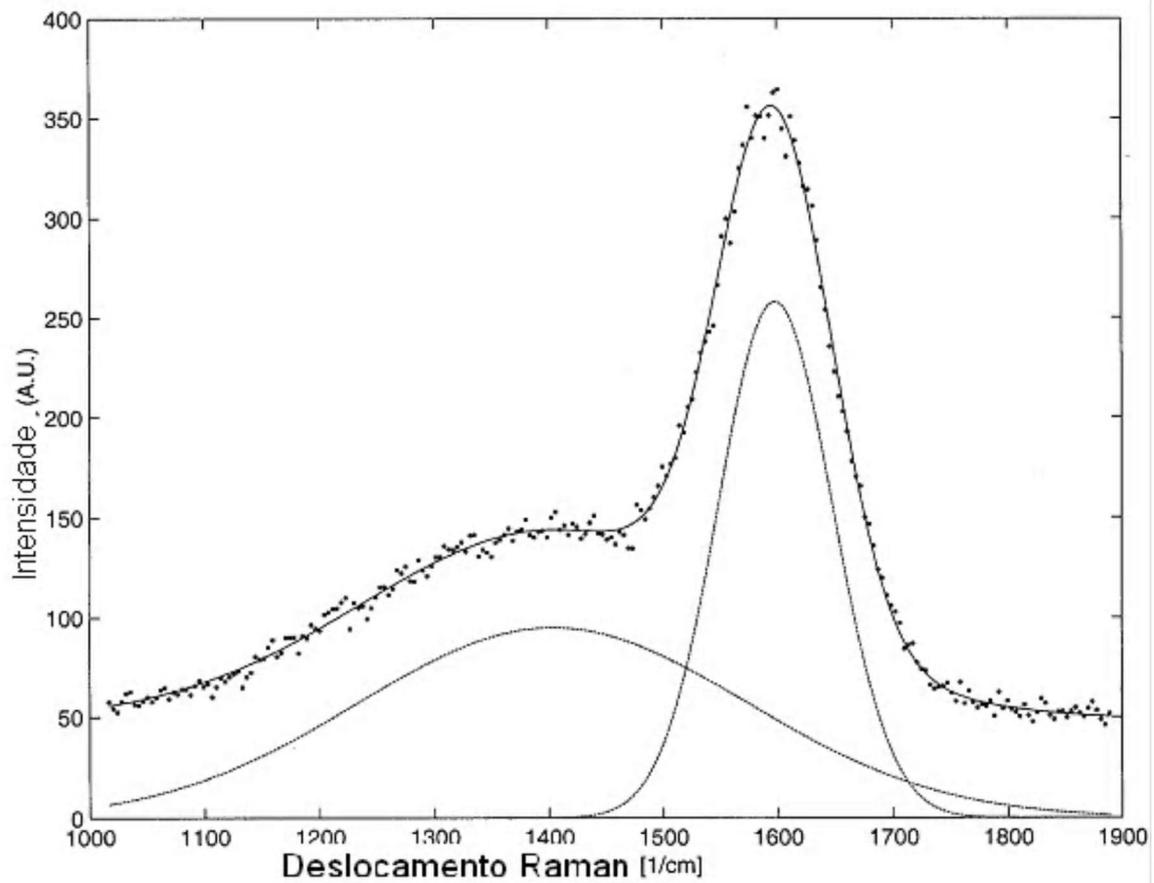


Figura 4.12 Espectro Raman para um filme de a-C:N<sub>x</sub>:H, mostrando o *fitting* de duas gaussianas utilizadas para encontrar o  $I_D/I_G$ , posição G e a largura da banda G.

#### 4.2.2.2 Raman Ultravioleta (uv) ( $\lambda = 214\text{nm}$ )

Utilizando um espectrômetro micro-Raman otimizado para trabalhar na região ultravioleta com um  $\lambda_{\text{laser}} = 214\text{nm}$  (5.1eV), coletamos os espectros das duas séries de *bias* estudados de forma similar que para o caso de Raman visível, como podemos observar na figura 4.16. Com esta energia de excitação, devido a sua alta energia consegue-se pegar vários tipos de configurações do carbono e sobretudo as referentes as ligações tipo  $\sigma$ , devido à sua alta energia incidente a qual entra em ressonância com a banda proibida da região de estudo. Assim, Raman ultravioleta é um complemento direto da espectroscopia de infravermelho, por isto, além de termos informações das bandas G e D, temos também informação do outro pico o qual é associado às ligações  $\text{sp}^1 \text{C}\equiv\text{N}$ . Este pico é claramente observado com a espectroscopia de infravermelho na região de  $2100 \text{ cm}^{-1}$ , como observaremos na seguinte seção.

Na figura 4.13 (a) mostramos os espectros de Raman ultravioleta para a série de -200V, e na figura 4.13 (b) para a série de -800V de *bias* em função do N. Nestes espectros são claramente observadas as bandas D (associadas ao desordem), a banda G (indicando o grau de grafitação dos filmes) e uma terceira banda em torno de 2100 (associada à ligações  $\text{sp}$  do CN). Em ambas séries esta banda aumenta sua intensidade com a incorporação de nitrogênio. Para a série de filmes *graphite-like* (-800V) esta intensidade é significativa para cerca de 6.5% de N, o qual está indicando um aumento de configurações poliméricas associadas as ligações  $\text{sp}$  com o aumento do nitrogênio.

Assim, utilizando o *fitting*, como foi feita com a figura 4.12, podemos encontrar os parâmetros como o deslocamento da banda G, a razão das intensidades  $I_D/I_G$  e a largura da linha da banda G a qual é conhecida como FWHMG. Estes parâmetros serão estudados e comparados com os resultados obtidos por Raman visível, como uma função da incorporação do N.

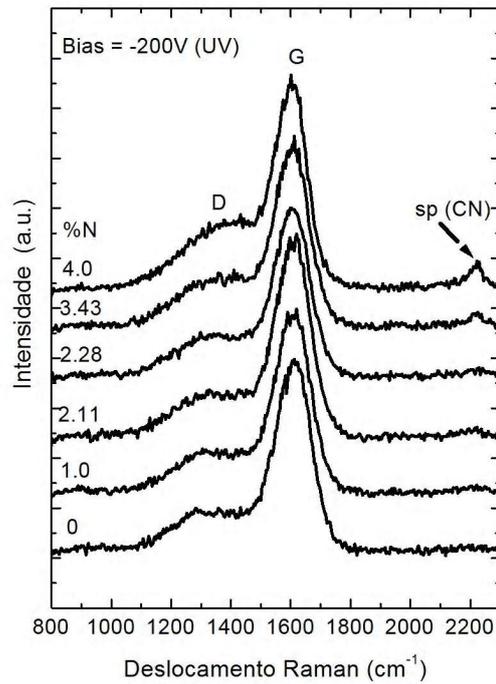


Figura 4.13 (a) Espectros de Raman ultravioleta para a série de a-C:N<sub>x</sub>:H com -200V de *bias* como uma função do N.

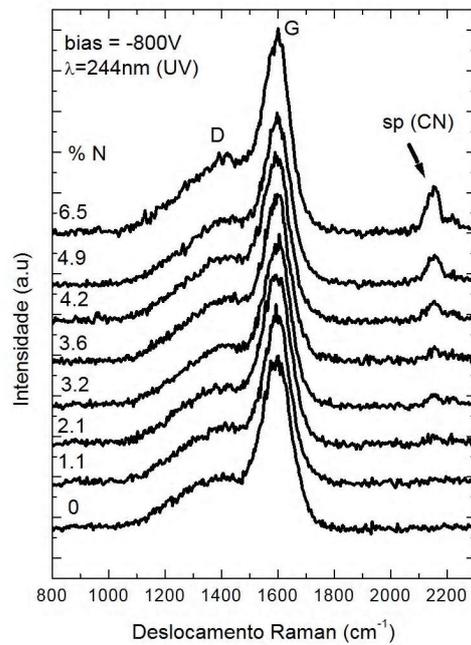


Figura 4.13 (b) Espectros de Raman ultravioleta para a série de a-C:N<sub>x</sub>:H com -800V de *bias* em função do N.

### 4.2.2.3 Estudo comparativo dos espectros Raman visível e ultravioleta para filmes diamond-like e graphite-like de a-C:H:N<sub>x</sub> em função da concentração de N

A seguir mostramos alguns dos resultados a partir dos espectros Raman visível e ultravioleta, como foram mostrados nas figuras 4.11(a) e (b) e 4.13 (a) e (b). Utilizando um *fitting* para ajustar as duas gaussianas das bandas D e G, podemos encontrar alguns parâmetros importantes para o estudo das propriedades estruturais dos filmes. Na figura 4.14 (a) observamos o deslocamento das posições das bandas G com a incorporação de N para a série *diamond-like* (-200V). O aumento deste deslocamento à direita é observado com Raman visível. Este aumento indica que o N está favorecendo a formação de clusters grafíticos. Isto não é bem diferenciado utilizando o Raman ultravioleta, pois este consegue pegar todos os tipos de configurações presentes no filme dificultando obter uma informação direta dos clusters grafíticos. No caso dos filmes *graphite-like* (-800V), vide figura 4.17 (b), podemos observar um comportamento similar do deslocamento da banda G com a incorporação de nitrogênio, para as duas fontes de excitação Raman estudadas. Este deslocamento para a direita de G nas duas séries indica que independente da matriz o nitrogênio está favorecendo a formação de ligações sp<sup>2</sup> como também o tamanho dos clusters grafíticos devem estar aumentando [14]. Por outro lado, na figura 4.15 (a) e (b) observamos um claro aumento da razão das intensidades das bandas D e G (I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub>) para as duas matrizes *graphite-like* e *diamond-like* com a incorporação de N, independente da fonte Raman utilizada. Isto é coerente com o deslocamento produzido pela banda G, como foi observado anteriormente. Estes resultados indicam que o nitrogênio favorece o aumento no tamanho dos clusters para as duas séries de *bias*.

Seguindo o análise dos espectros, temos a largura de linha da banda G conhecida como FWHMG como uma função da incorporação do N, vide figura 4.16(a) e (b). Este parâmetro dá informação da ordem dos clusters, uma diminuição deste parâmetro indica uma maior ordem dos clusters grafíticos. A figura 4.15, então, mostra que o nitrogênio produz um ordenamento dos clusters grafíticos, os quais podem estar empilhados em forma de anéis [15,].

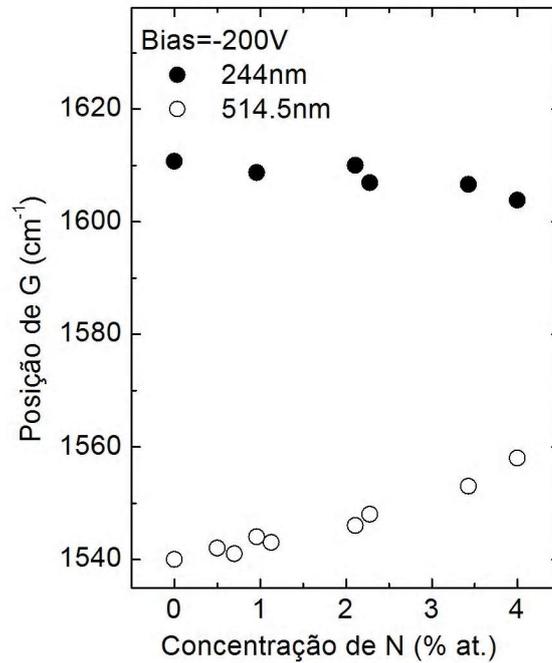


Figura 4.14 (a) Deslocamento da posição da banda G para a série de a-C:N<sub>x</sub>:H com as duas fontes de excitação de Raman para a série de -200V de *bias* em função do N.

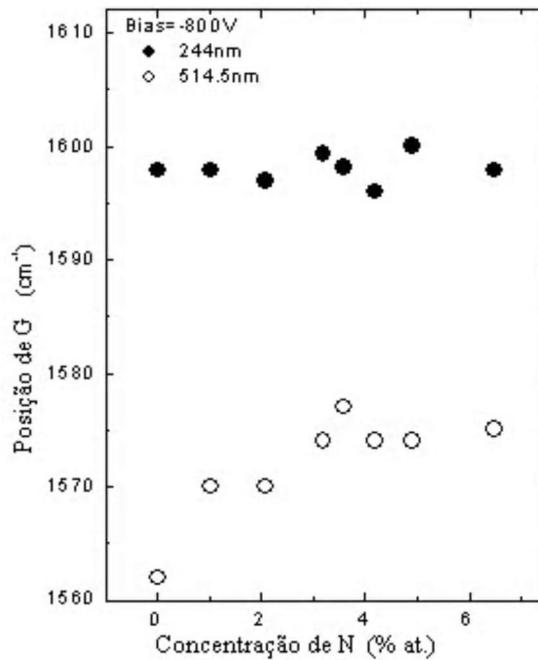


Figura 4.14 (b) Deslocamento da posição da banda G para a série de a-C:N<sub>x</sub>:H com as duas fontes de excitação de Raman para a série de -800V de *bias* em função do N.

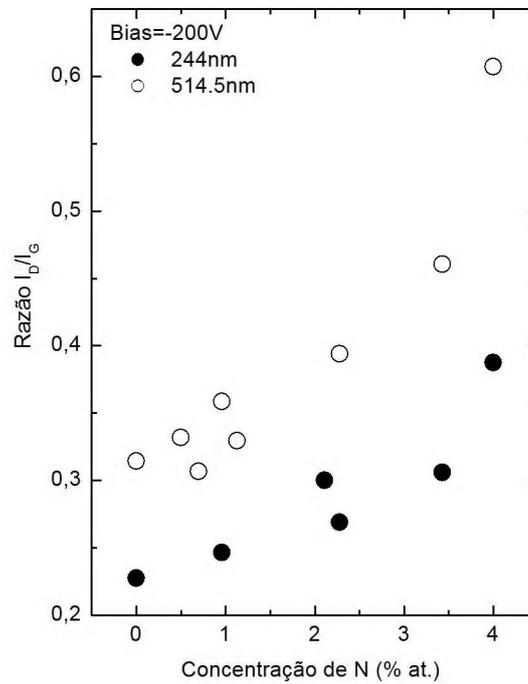


Figura 4.15 (a) Razão das intensidades  $I_D/I_G$  para a série de a-C:N<sub>x</sub>:H com as duas fontes de excitação de Raman para a série de -200V de *bias* em função do N.

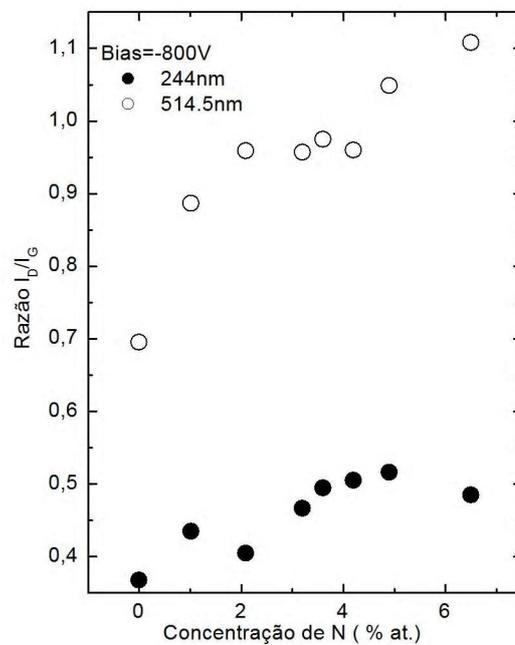


Figura 4.15 (b) Razão das intensidades  $I_D/I_G$  para a série de a-C:N<sub>x</sub>:H com as duas fontes de excitação de Raman para a série de -800V de *bias* em função do N.

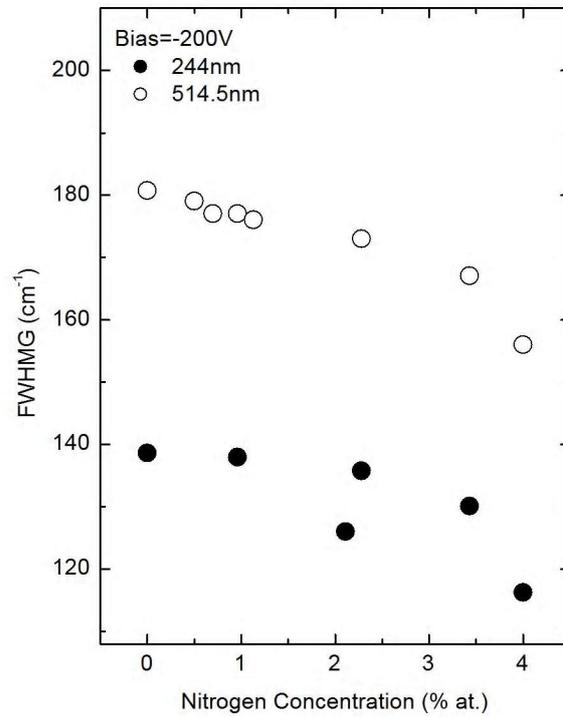


Figura 4.16 (a) Largura de linha FWHMG para a série de a-C:N<sub>x</sub>:H com as duas fontes de excitação de Raman para a série de -200V de *bias* em função do N.

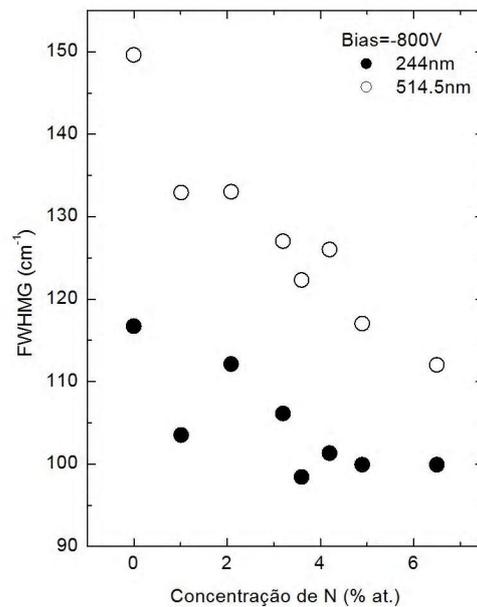


Figura 4.16 (b) Largura de linha FWHMG para a série de a-C:N<sub>x</sub>:H com as duas fontes de excitação de Raman para a série de -800V de *bias* em função do N.

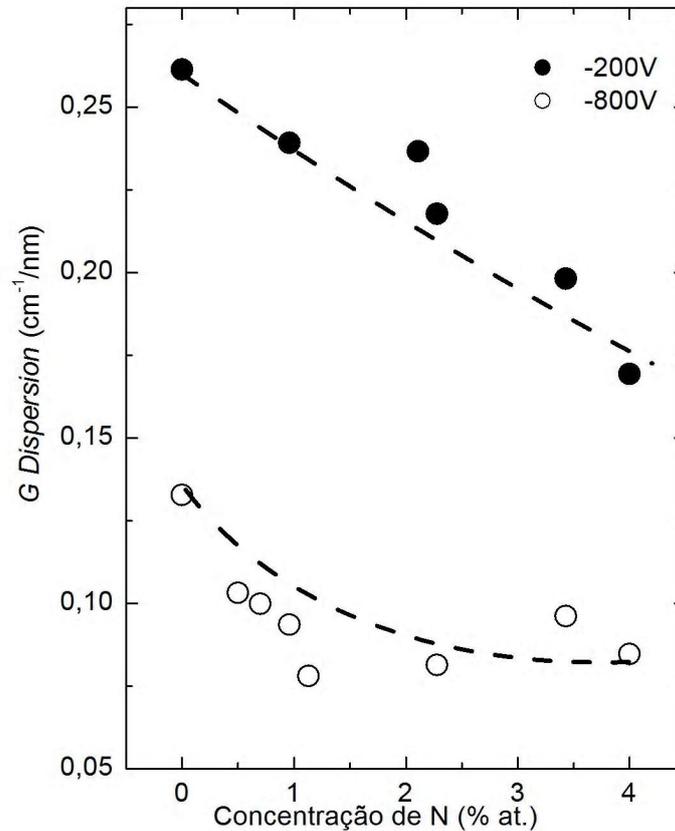


Figura 4.17 *G dispersion*, obtido a partir das duas excitações visível e ultravioleta para as duas séries de a-C:H:N<sub>x</sub> de bias estudados em função da concentração de nitrogênio.

Um parâmetro muito importante e uma das causas pelas quais é feita a comparação destas excitações visível e ultravioleta é para encontrar o *G dispersion*, utilizando a equação 2.16:

$$G \text{ dispersion } [\text{cm}^{-1}/\text{nm}] = [\text{GposUV} - \text{G posVisv}] / [\lambda_{\text{vis}} - \lambda_{\text{UV}}]$$

Onde :

GposUV é a posição da banda G utilizando a fonte ultravioleta. Este parâmetro dá a informação da configuração das ligações sp<sup>2</sup>. O G posVisv é a posição da banda G utilizando a fonte visível que dá a informação do grau de grafitização do carbono. λ<sub>vis</sub> e λ<sub>UV</sub> são os comprimentos de onda utilizados para o visível 514.5 nm e ultravioleta com 244 nm.

Este parâmetro dá informação da ordem e distribuição dos clusters grafiticos, a diminuição deste parâmetro com o N indica que a ordem das cadeias e anéis de ligações sp<sup>2</sup> está sendo favorecida devido ao N.

#### 4.2.3 Espectroscopia de Infravermelho em matrizes a-C:H:N graphite-like e diamond-like como uma função do N

Uma forma de complementar os estudos feitos utilizando a espectroscopia Raman é com o uso da espectroscopia de infravermelho. Assim, na figura 4.18(a) temos os espectros de absorção ( $\alpha \text{ cm}^{-1}$ ) para os filmes tipo *diamond-like* (-200V de *bias*). Na região de 1500 a 1700  $\text{cm}^{-1}$  observamos a presença de ligações sp<sup>2</sup> de C-C as quais aumentam com a incorporação de nitrogênio. Também são observadas as vibrações provenientes das moléculas de CH<sub>x</sub> sem indicar mudanças significativas com o N. Por outro lado, na figura 4.18(b), temos os espectro de absorção para a série graphite-like (-800V de *bias*), aqui é observado um aumento mais significativo das ligações sp<sup>2</sup> de C-C com respeito as da série de -200V. Este é esperado devido a que a matriz de -800V de *bias* é mais grafitica comparada com a de -200V que é mais tipo *diamond like*. Outra banda é observada mais claramente nesta série que na série de -200V, a banda associada as ligações sp<sup>1</sup> dos nitrilos (C≡N) a qual é observada nos espectros Raman ultravioleta, na região de 2100 $\text{cm}^{-1}$ . Isto indica que as ligações sp<sup>1</sup> são mais favorecidas na rede grafitica devido à incorporação do N.

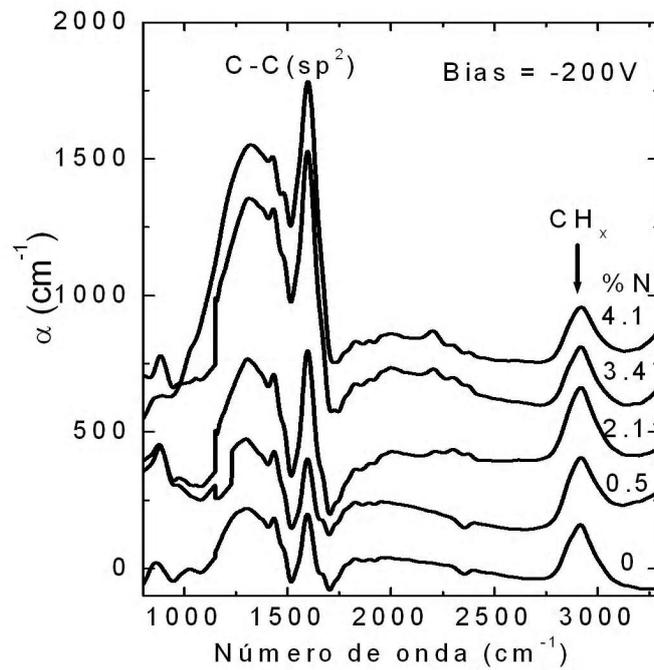


Figura 18.(a) Espectros de infravermelho para as amostras de a-C:N<sub>x</sub>:H feitos com um *bias* de -200V.

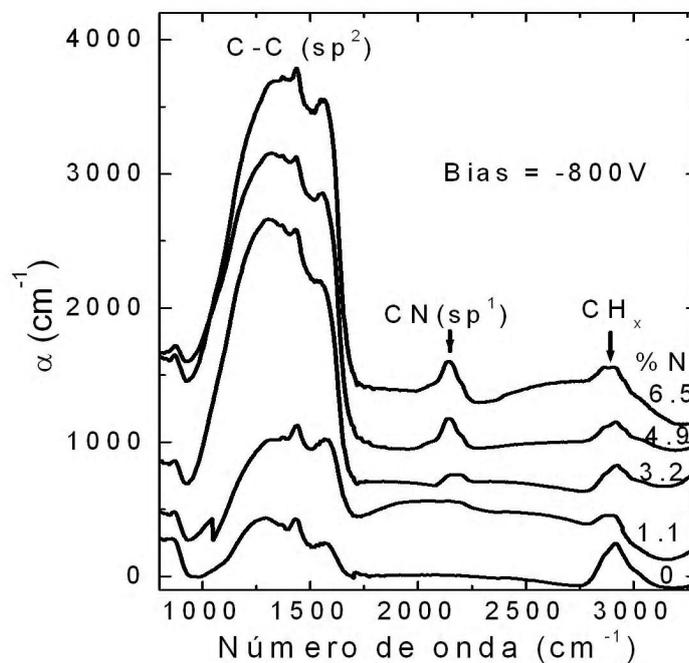


Figura 18.(a) Espectros de infravermelho para as amostras de a-C:N<sub>x</sub>:H feitos com um *bias* de -800V.

#### 4.2.4 Ressonância Paramagnética

Como temos observado até agora, a incorporação de Nitrogênio nas matrizes para os dois tipos de *bias* estudados traz mudanças significativas na estrutura dos filmes. Temos observado que para a matriz grafítica (-800V) o N favorece grandemente na formação das ligacoes  $sp^2$ , isto, por sua vez, pode estar gerando a quebra de ligações fracas as quais já são existentes devido à natureza desta matriz. Devido a esta quebra alguns átomos de nitrogênio podem estar passivando as ligações pendentes geradas pela quebra destas ligações, como também podem estar originando um aumento na densidade de defeitos nos filmes. Por isto é complementado este estudo com o EPR, com o qual temos informação da densidade de defeitos para as duas séries : da matriz dura (-200V) e a matriz mole(-800V). Como é observado na figura 4.19 podemos constatar que na série mais grafítica temos um aumento na densidade de defeitos, no entanto na rede mais rígida se mantém constante com sua densidade de defeitos que é maior com respeito à série de -800V.

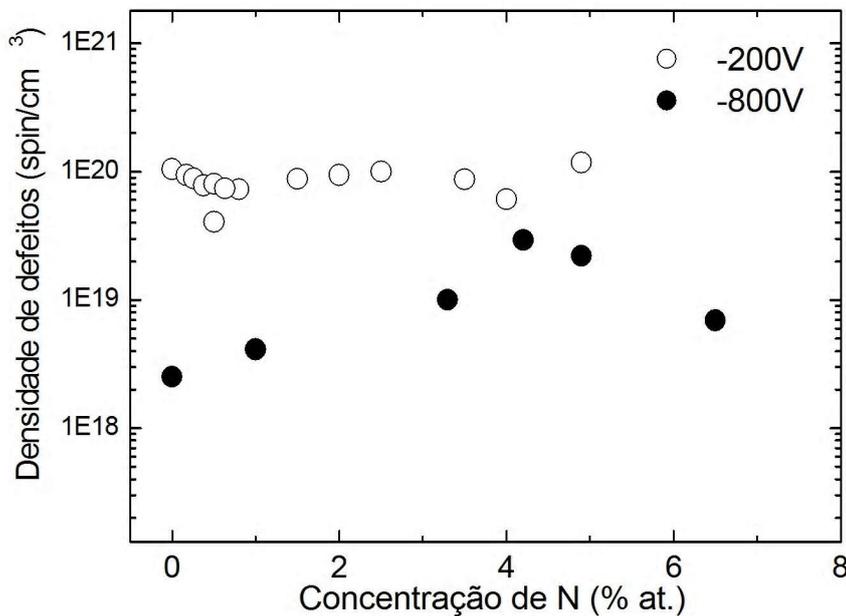


Figura 4.19 Densidade de defeitos (EPR) para as duas séries de *bias* de a-C:N<sub>x</sub>:H, como uma função da incorporação de N.

#### 4.2.5 Influência do N na concentração das ligações sp<sup>2</sup> na matriz tipo diamante

Complementando as informações coletadas anteriormente por Raman, infravermelho e EPR, a espectroscopia por perda de elétrons (EELS) nos dá uma informação quantitativa das ligações sp<sup>2</sup>. Até o momento não temos resultados conclusivos para a série de -200V. Como já temos observado, a incorporação de nitrogênio facilita a formação das ligações sp<sup>2</sup>. Na figura 4.20, temos os dados obtidos para a série de -800V, as quais são as amostras mais grafíticas observadas pelas técnicas acima mencionadas. Aqui é observado que efetivamente o aumento das ligações sp<sup>2</sup> tem uma relação direta com o conteúdo de nitrogênio. Estas medidas foram feitas pelo grupo do Prof. R. Silva da Universidade de Surrey (U.K) [16,17], utilizando um microscópio de transmissão.

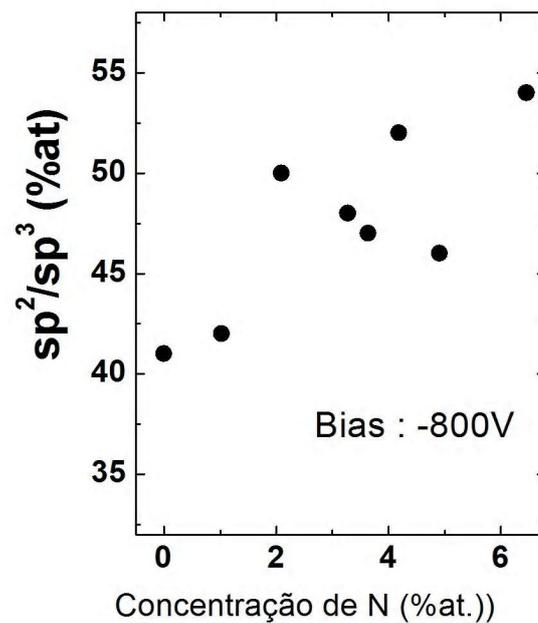


Figura 4.20 Relação da concentração das ligações sp<sup>2</sup> com a concentração de N, para a série de amostras a-C:H:N<sub>x</sub> feitas com um bias de -800V.

### 4.3 Influência do N nas propriedades mecânicas : em matrizes *diamond-like* e *graphite-like* de a-C:N<sub>x</sub>:H

O stress intrínseco e a dureza dos filmes de a-C:H:N<sub>x</sub> foram medidas usando a técnica TIB e nanoindentação, como já foram apresentadas anteriormente. Na figura 4.21, é observado que a incorporação de nitrogênio para ambas séries diminui o stress nos filmes, desta maneira o nitrogênio relaxa a rede do a-C, facilitando assim o aumento das ligações sp<sup>2</sup>. Como pode ser observado, a série de -200V possui uma matriz mais estressada do que a série de -800V que já possui uma natureza mais grafítica e mais relaxada. Os resultados de dureza mostradas na figura 4.22 para as duas séries, mostra que a série com menor *bias* é mais dura o possui uma rede mais rígida, na qual devem estar predominando as ligações sp<sup>3</sup> em maior quantidade que as ligações sp<sup>2</sup>, mais em ambos casos o nitrogênio relaxa a rede diminuindo as ligações sp<sup>3</sup>.

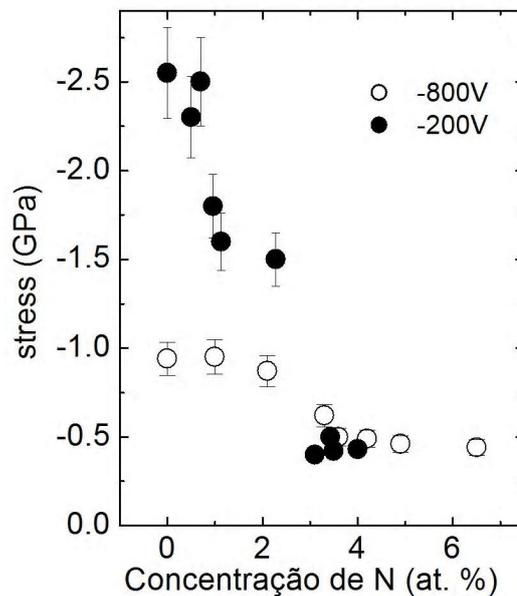


Figura 4.21 Stress intrínseco dos filmes de a-C:N<sub>x</sub>:H como uma função da concentração de N, para as duas séries de *bias* estudados.

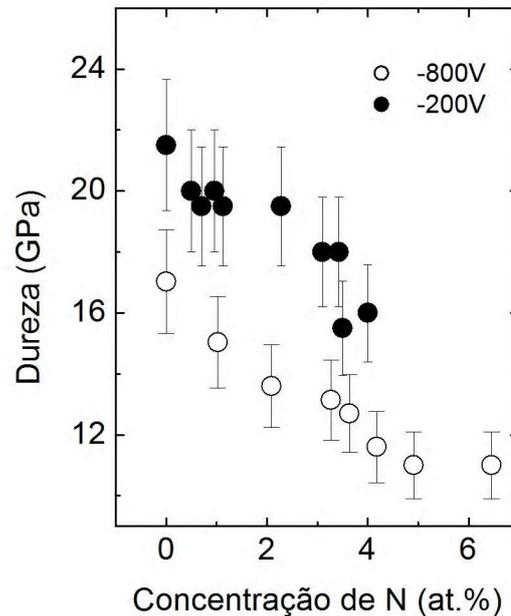


Figura 4.22 Dureza dos filmes de a-C:N<sub>x</sub>:H como uma função da concentração de N, para as duas séries de *bias* estudadas.

#### 4.3.1 Influência do N no coeficiente de dilatação térmica em matrizes *diamond-like* e *graphite-like* de a-C:N<sub>x</sub>:H

Utilizando o sistema de TIB e aumentando a temperatura podemos ter a informação da variação da curvatura de nossos filmes como uma função da temperatura. Assim, além de extrair a informação sobre o stress intrínseco, com a variação do mesmo temos curvas contínuas como é indicado na figura 4.7. Seguindo o mesmo esquema que para as amostras de a-C:H, para as duas séries desta seção depositamos cada filme de a-C:N<sub>x</sub>:H sobre substratos com diferentes coeficientes de dilatação térmica como foi apresentada na figura 4.8. Assim, os resultados obtidos do coeficiente de dilatação térmica para estas séries são apresentadas na figura 4.23, como uma função da concentração de nitrogênio. Nesta figura observamos um aumento do coeficiente de dilatação térmica nas duas séries. A série de *bias*

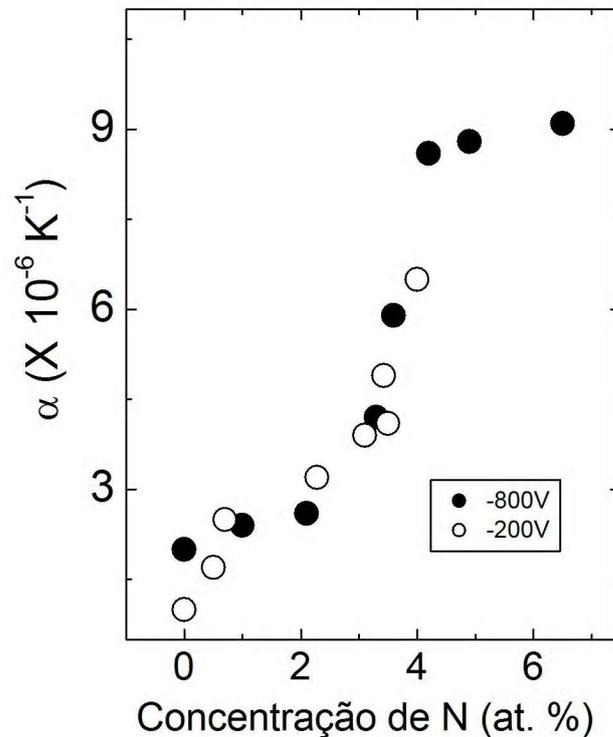
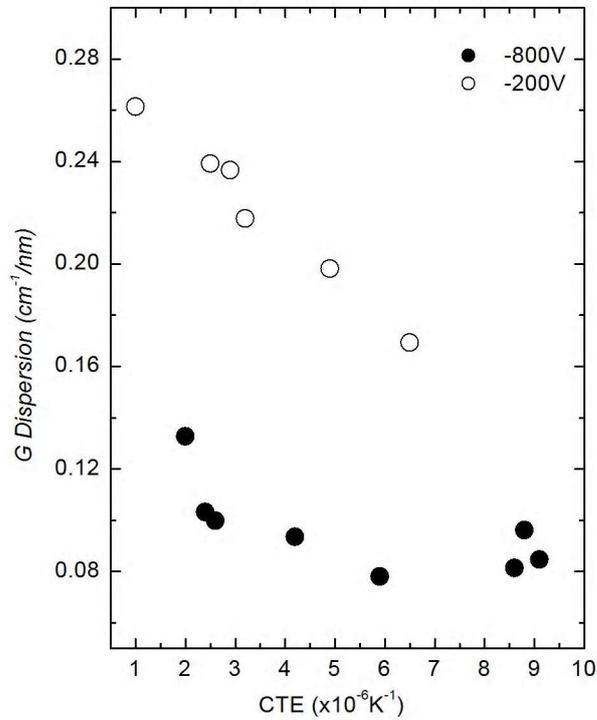


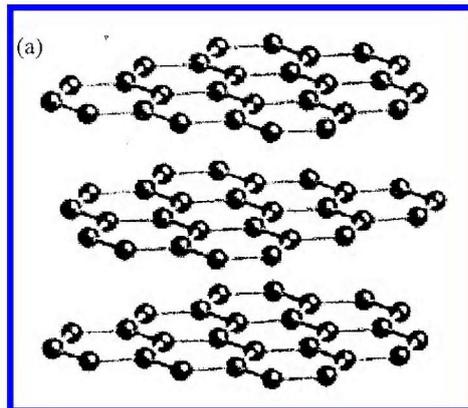
Figura 4.23 O coeficiente de dilatação térmica dos filmes de a-C:N<sub>x</sub>:H como uma função da concentração de nitrogênio, para as duas séries de *bias* estudados.

menor por ser mais dura inicia com um  $\alpha$  menor com respeito à série mais gráfica (*bias* maior). Mas, o comportamento é praticamente o mesmo nos dois casos. Assim se, compararmos estes dados com a figura 4.9, podemos dizer que os altos valores de  $\alpha$  obtidos para o caso dos nitretos de carbono podem se dever a um aumento nas ligações  $sp^2$  observados (a partir do estudo estrutural) em nossos filmes para as duas séries. Para poder visualizar melhor a influência dos clusters gráficos, colocamos o *G dispersion* (parâmetro encontrado a partir dos espectros Raman visível e ultravioleta) como função do  $\alpha$ , vide figura 4.24. Como já foi comentado anteriormente o *G dispersion* dá informação da configuração dos clusters gráficos, a diminuição deste parâmetro nos fornece informação do ordenamento destes clusters [14,15,18,19]. Neste caso o nitrogênio favorece este ordenamento em ambos casos de *bias* estudados. Um empilhamento destes clusters formando anéis (vide figura 4.25), faz com que o coeficiente de dilatação seja maior,

devido à que as forças fracas de Van Der Waals predominam nestas estruturas facilitando a expansão dos filmes.



4.24 *G dispersion* como uma função do coeficiente de dilatação térmica, para as duas séries de *bias* estudados.



4.25 Representação esquemática do empilhamento dos clusters gráficos.

### 4.3.2 Determinação das constantes elásticas

Utilizando as técnicas de TIB, podemos também obter o módulo biaxial  $E/(1-\nu)$  dos filmes e com a nanoindentação obtemos o módulo  $E/(1-\nu^2)$  no qual a razão de Poisson está elevada ao quadrado, como é apresentado na figura 4.28 para a série de  $-800V$  como uma função da concentração de nitrogênio. Como já foi comentado na seção 4.1.5, o uso destas técnicas permite extrair separadamente o módulo de Young ( $E$ ) e a razão de Poisson ( $\nu$ ), como são observados nas figuras 4.29 e 4.30, para as duas séries de  $-200V$  e  $-800V$  de *bias*. É observado que o  $E$  diminui com a concentração de nitrogênio, o qual é mais um indicativo

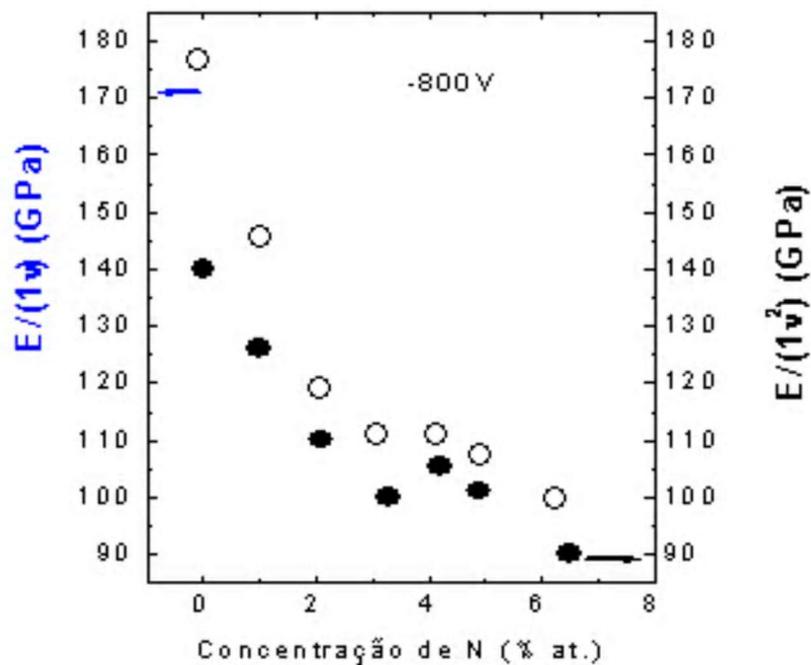


Figura 4.26  $E/(1-\nu)$  obtido com o TIB e  $E/(1-\nu^2)$  com a nanoindentação em função da concentração de N, para uma série de filmes de a-C:H de  $-800V$

de que o número de coordenação diminui devido ao N na matriz de a-C:H para as duas séries, isto faz com que as ligações  $sp^2$  e  $sp$  tenham um aumento em nossos filmes, amolecendo os filmes e contribuindo no aumento do valor do coeficiente de dilatação térmica dos mesmos. Por outro lado a razão de Poisson não sofre mudanças significativas como pode ser observado.

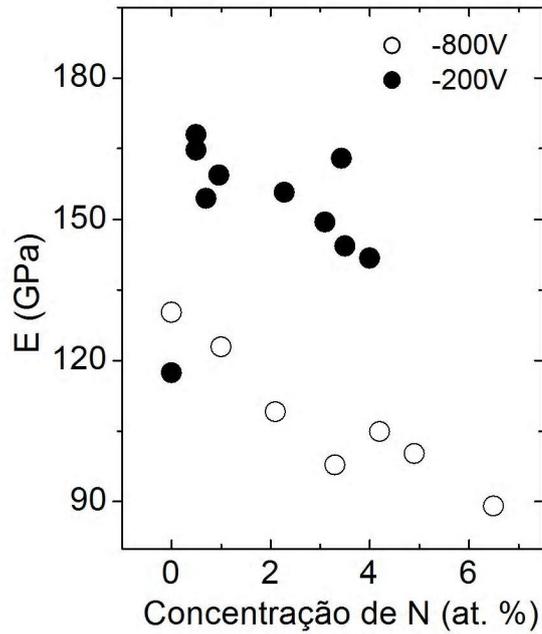


Figura 4.27 Módulo de Young como uma função da concentração de N.

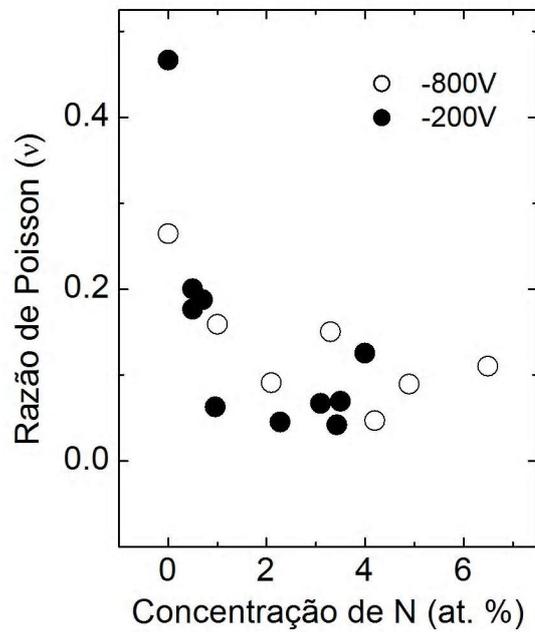


Figura 4.28 Razão de Poisson como uma função da concentração de N.

### Súmula

Nesta seção trabalhamos com filmes de a-C:N<sub>x</sub>:H, nas quais estudamos a influência da matriz a qual foi feita em duas condições extremas. Uma matriz de a-C:H tipo dura (-200V de *bias*) e outra matriz de a-C:H tipo mole ou grafitica (-800V de *bias*). Nestas matrizes foram incorporadas nitrogênio e estudamos a influência deste, para as duas matrizes. Observamos que o N, induz em ambas matrizes um aumento nos tamanhos dos clusters grafiticos e no seu ordenamento. Clusters grafiticos empilhados predominam nos filmes de a-C:H:N<sub>x</sub> influenciando nos altos valores do coeficiente de dilatação térmica, com o qual temos que para valores menores de 6% de N, chegamos a valores de  $\alpha$  do filme em torno do valor do  $\alpha$  do grafite ( $8 \times 10^{-6} \text{ C}^{-1}$ ). Os estudos estruturais confirmam isto e as propriedades mecânicas encontradas para estes filmes corroboram estes resultados. Outros tipos de ligações como as cadeias poliméricas também foram observadas, mais a influencia destas sobre os anéis sp<sup>2</sup> é menor. A influencia do hidrogênio sobre o  $\alpha$  não é descartada, pois ela pode ter uma grande participação na formação dos empilhamentos dos clusters grafiticos, como observaremos na seção seguinte para o caso das amostras de a-C:N<sub>x</sub> (sem hidrogênio).

## Referencias

1. W. Moller, Appl. Phys. A 56, 527 (1993).
2. O. Durand-Drouhind, Diamond Related Materials [9] p.752 (2000).
3. J. Robertson e E.P. O'Relly, Phys. Rev. B 35 2946 (1987).
4. A.C. Ferrari, J. Robertson, Phys. Rev. B 61 (2000).
5. A.C. Ferrari New Diamond and Frontier Carbon Technology Vol.14 (2),2004
6. E. Pascual, C. Serra e E.Bertran, J. Appl. Phys. 59,1611 (1994).
7. S. Praver, K.W. Nugent, Y lifshitz, G.D. Lampert, Diamond Related Materials [9] p.752 (2000).
8. RG. Lacerda e FC Marques, Appl. Phys. Lett. 73 (5), 617 (1998).
9. F. Mary, D. Nix Willian, CRC Critical Review in Solid State and Materials Science, 14 (3), 228 (1988).
10. JS. Wang, Thin Solid Films, 325,163 (1998).
11. AC. Ferrari, J. Robertson, MG. Beghi, CE. Bottani e R. Pastorelli, Appl. Phys. Lett. 75, 1893 (1999).
12. BK. Tay et.al. Diam. Relat. Mater. 10 (3-7), 1082 (2001).
13. X. Jiang, J. Appl. Phys. 67, 4729 (1990).
14. AC. Ferrari, SE. Rodil e J. Robertson, Phys. Rev. B 67, 1153XX (2003).
15. AC. Ferrari, Raman Spectroscopy of amorphous Carbon, New diamond and frontier carbon technology, Vol. 14 (2), p. 87-108, 2004.
16. V. Stolojan, Properties of amorphous carbon, edited by SRP. Silva (2003), cap. 2, p. 83.
17. AJ. Papworth, CJ. Kiely, AP. Burden, SRP. Silva, GAJ. Amaratunga, Phys. Rev. B 62, 12628, (2000).
18. C. Casiraghi, AC. Ferrari, J. Robertson, Diamond and related materials, 13 (4-8), 1480, (2004).
19. AC. Ferrari, Surf. & Coat. Tech. 180, 190, (2004).

## Capítulo 5 – Propriedades Termomecânicas e Estruturais de a-C:N<sub>x</sub>

Nesta seção apresentaremos os resultados da série de amostras de a-C:N<sub>x</sub> feitas utilizando o sistema de IBAD, detalhes sobre a técnica de deposição e as condições de deposição foram descritas na seção 3.2. Esta série de amostras devido a ser crescida utilizando um alvo de grafite em atmosfera de argônio e nitrogênio, não possui hidrogênio. Além disto, a quantidade de N é controlada por um segundo canhão o qual bombardeia a amostra durante seu crescimento, por isto podemos obter filmes de a-CN<sub>x</sub> com altas concentrações de N.

### 5.1 Estudo comparativo dos espectros Raman visível e ultravioleta para filmes a-C:N<sub>x</sub> em função da concentração de N

Nesta seção mostramos os resultados de Raman visível (514 nm) e ultravioleta (244nm) para as amostras de a-CN<sub>x</sub>, assim, como também as medidas de ligações sp<sup>2</sup> feitas por EELS. Estas espectroscopias dão informações importantes da estrutura destes filmes os quais não possuem hidrogênio, mas possuem altas concentrações de N. Assim, temos na figura 5.1 (A) e (B) os espectros Raman visível e ultravioleta para alguns dos filmes de a-CN<sub>x</sub>, como uma função da concentração do N. Podemos observar as bandas características G e D em ambos casos, estas posições são mais bem observadas nas figuras 5.3 (A) e (B). Por outro lado os espectros UV apresentam um pequeno pico na região das ligações C≡N sp, o qual aumenta com a incorporação de N. Neste caso temos que as amostras de a-CN<sub>x</sub> partem de uma concentração de 80-90 % de ligações sp<sup>2</sup> e tem uma subida na concentração destas ligações chegando até um 91% de sp<sup>2</sup>, para uma concentração de 22% de N. Após atingirem esta concentração de N, os filmes diminuem a concentração de sp<sup>2</sup>, como pode ser visualizado na figura 5.2. Isto é refletido na análise dos espectros Raman, assim, observamos uma subida no deslocamento da banda G e na razão das intensidades I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> após atingirem a concentração de 22% de N. Mesmo assim, estes materiais, por ter uma alta concentração de ligações sp<sup>2</sup>, possuem uma alta formação de clusters grafiticos embora o ordenamento dos clusters empilhados não necessariamente seja dado.

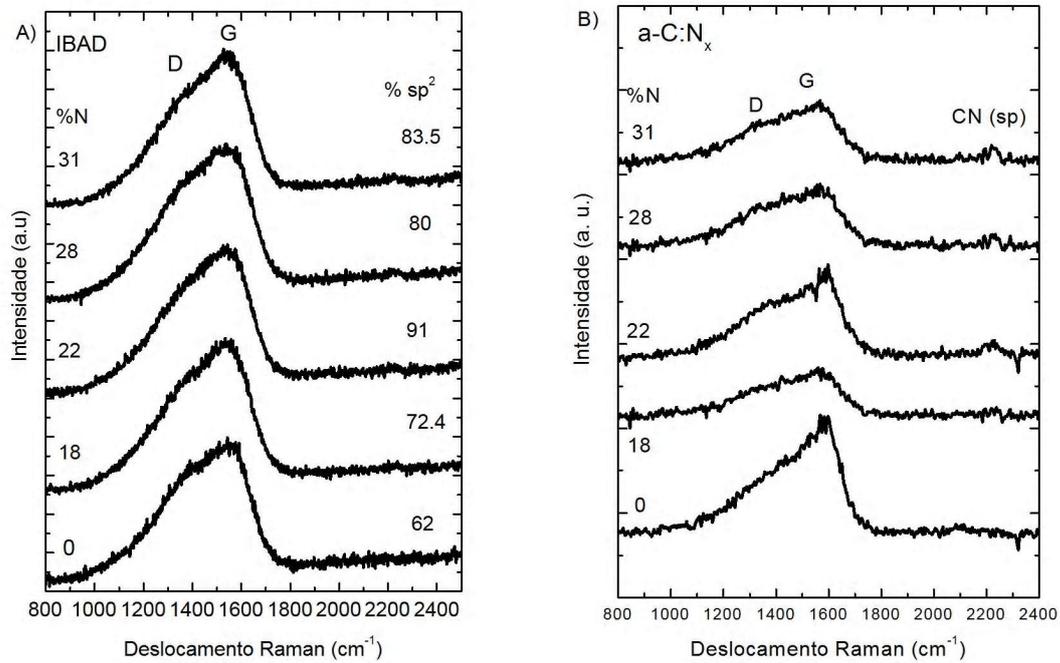


Figura 5.1 A) Espectro Raman visível e B) espectro Raman ultravioleta (UV) para alguns dos filmes de  $a\text{-CN}_x$  depositado por IBAD em função da concentração de N. Do lado dos espectros Raman visível temos os valores da concentração de ligações  $\text{sp}^2$ , obtido por EELS.

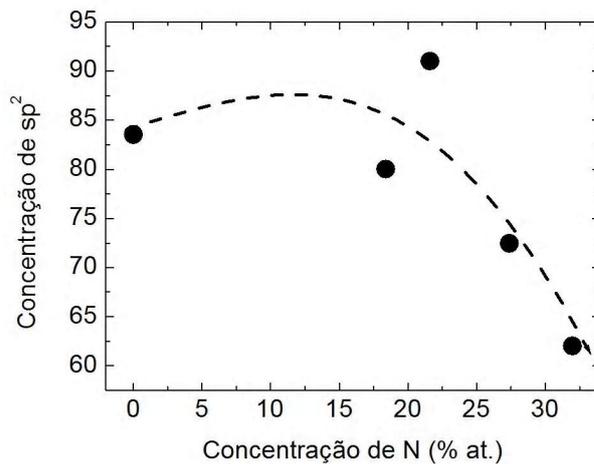
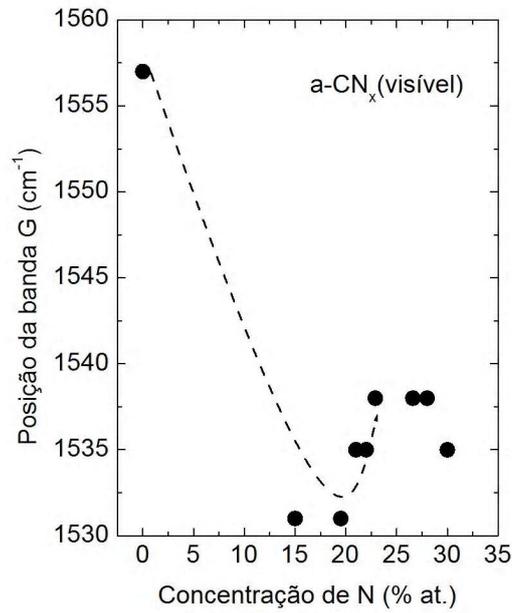


Figura 5.2 Concentração das ligações  $\text{sp}^2$ , medidas por EELS como uma função da concentração de N.

A)



B)

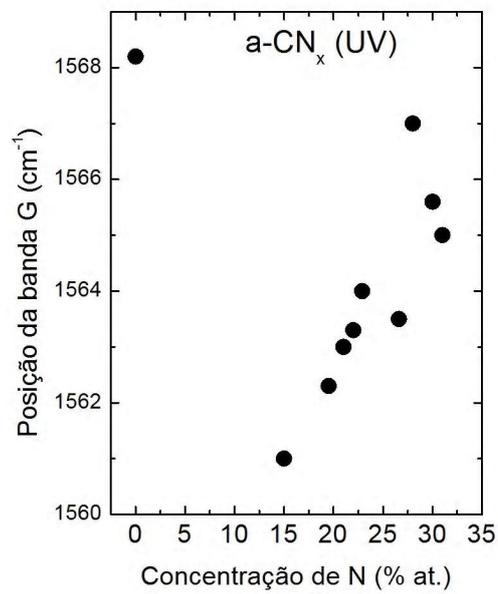
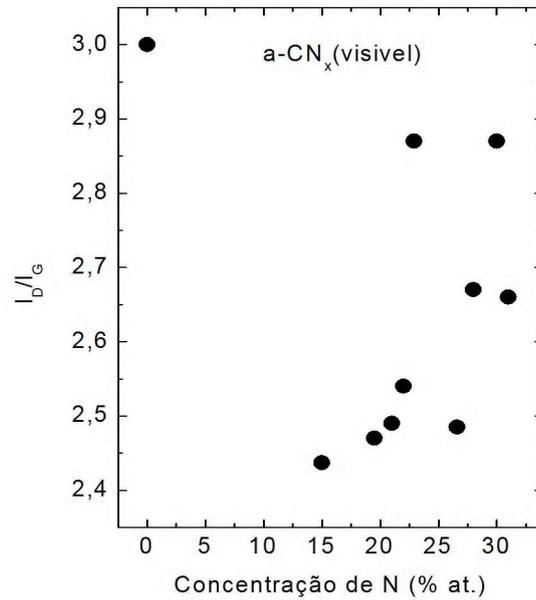


Figura 5.3 Posição dos picos G observado em função da concentração de N. (A) mostra os obtidos no caso do Raman Visível e (B) no caso de Raman ultravioleta.

A)



B)

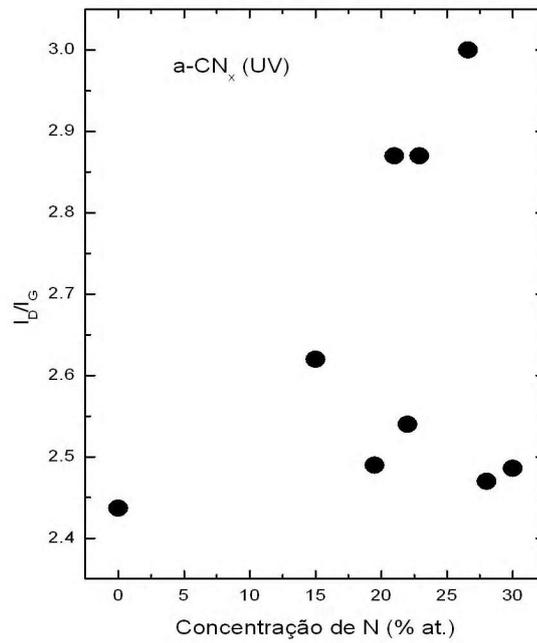


Figura 5.3 Razão  $I_D/I_G$  observado em função da concentração de N. (A) mostra os obtidos no caso do Raman Visível e (B) no caso de Raman ultravioleta

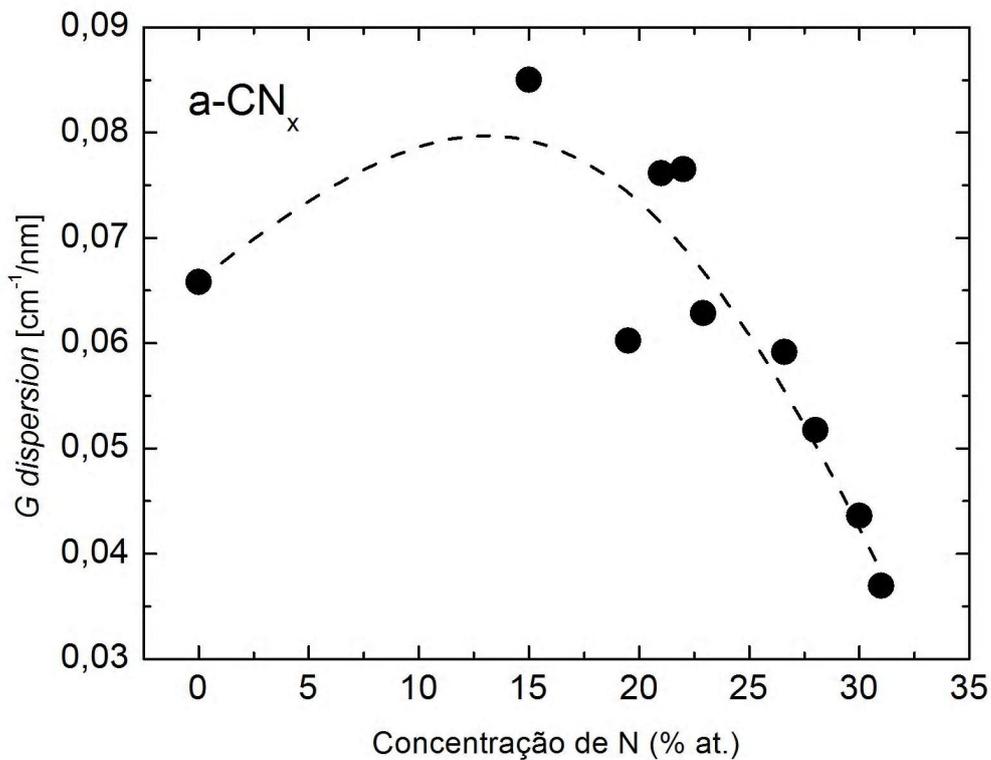


Figura 5.4 *G dispersion*, calculado a partir das duas excitações 514nm e 244nm, como uma função da concentração de N.

Calculamos o *G dispersion*, dos espectros visível (514nm) e ultravioleta (244nm) fazendo uso da equação 2.16. Assim, o aumento no valor do *G dispersion* está indicando que inicialmente uma desordem dos clusters grafíticos acontece até cerca de 15% de N, após isto é observada uma queda deste valor indicando um maior ordenamento dos clusters [1-3].

## 5.2 Propriedades Mecânicas de a-C:N<sub>x</sub>

O stress intrínseco e a dureza dos filmes de a-CN<sub>x</sub> foram medidas utilizando o nosso sistema de TIB e a Nanoindentação. Estes valores são apresentados na figura 5.5 (A) e (B). Aqui é observado um aumento da rigidez da rede com o aumento da dureza o qual produz um maior stress nos filmes, após atingirem os 22 % de N, a rede relaxa devido à que a dureza diminui e conseqüentemente o stress dos filmes também diminui. Sabemos que antes do 22% de N temos um aumento nas ligações sp<sup>2</sup> (verificadas por EELS), o qual indicaria que por outro lado a dureza dos filmes seja menor e não o contrário. Nestas condições provavelmente estamos observando o que é denominada como falsa dureza [4]. Assim, as medidas de *elastics recovery* o quais são obtidas a partir das curvas de dureza e indica o grau de elasticidade do filme, vide figura 5.6, acompanham os dados da dureza.

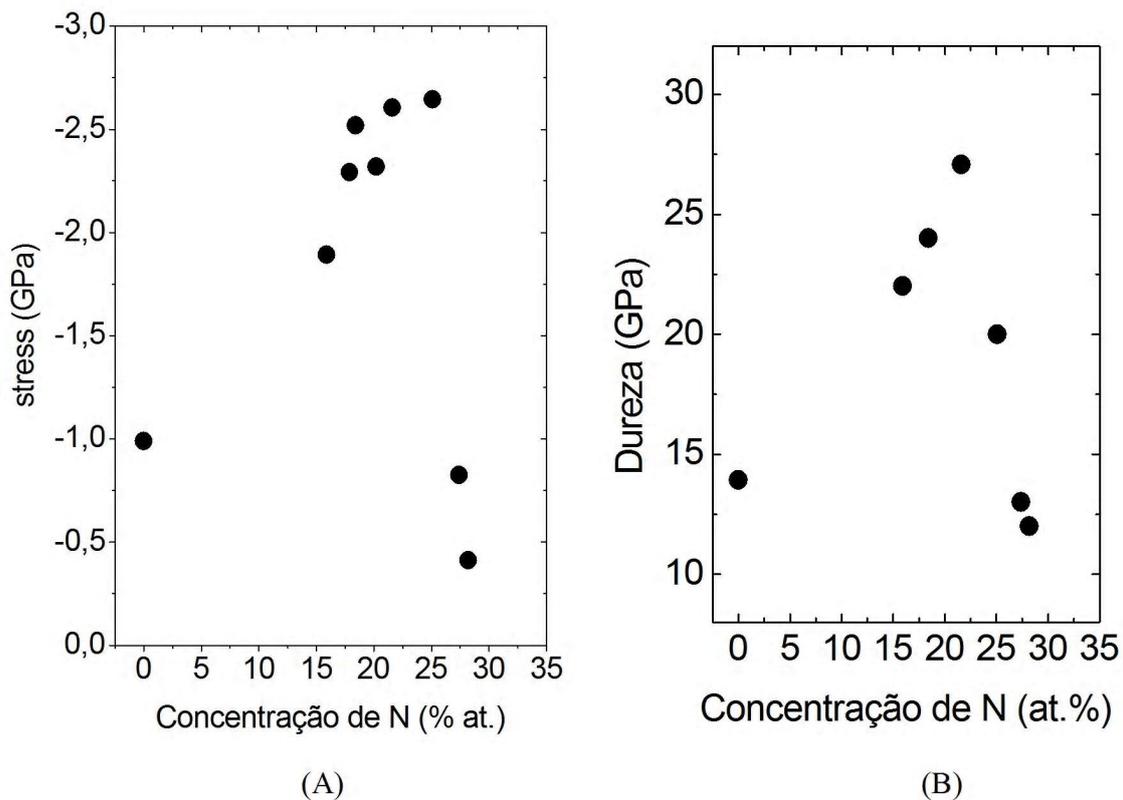


Figura 5.5 (A) Stress intrínseco dos filmes de a-CN<sub>x</sub> e (B) Dureza dos filmes de a-CN<sub>x</sub> como uma função da concentração de N.

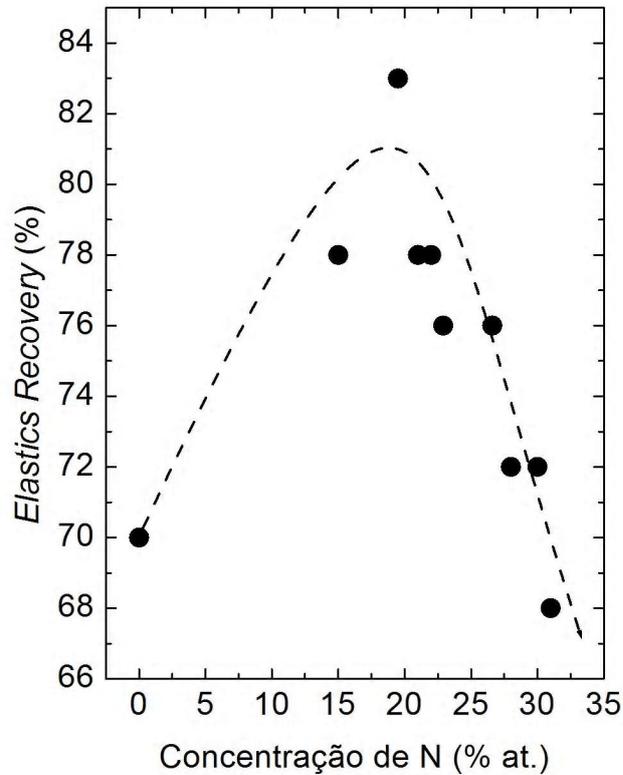


Figura 5.6 Elastics recovery (grau de elasticidade) dos filmes de a-C:N<sub>x</sub> como uma função da concentração de N.

Nesta figura é observada uma alta recuperação elástica dos filmes até um 20% de N, a qual estaria aparentando uma alta dureza justamente nesta região como é mostrada na figura 5.5 (B). Após atingir o 20% de N a dureza diminui assim como a recuperação elástica ou *elastics recovery* também.

### 5.3 Coeficiente de dilatação térmica de a-C:N<sub>x</sub>

Na figura 5.7, fazemos uma comparação dos dados obtidos para as amostras de a-C:H:N<sub>x</sub> com as de a-C:N<sub>x</sub> em função da concentração de N. Observamos que temos um comportamento diferente para as amostras feitas por IBAD as quais, apesar de possuírem uma grande quantidade de N (até 31%) em comparação com as séries preparados por *glow discharge* (as quais chegam até 6% de N), e além disso, serem mais grafiticas (até 90% de sp<sup>2</sup>) que as amostras da série de *glow discharge* (até um 60% de sp<sup>2</sup>), não chegam a ter um coeficiente de dilatação térmica maior de 5X10<sup>-6</sup> C<sup>-1</sup>. Uma diferença na estrutura dos filmes de a-C:N<sub>x</sub> é que elas não possuem hidrogênio comparadas com a série de *glow discharge*, assim podemos argumentar que o H estaria cumprindo um papel importante no ordenamento e empilhamento dos clusters, através da percolação destes clusters grafiticos, gerando um maior valor para o coeficiente de dilatação térmica.

O resultado mostrado na figura 5.8 permitimos fazer uma especulação de qual deveria ser o valor do coeficiente de dilatação térmica da suposta fase β-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Para isto assumimos que o CTE do β-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> seja próximo do seu similar amorfo a-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> e que este valor possa ser obtido pela extrapolação dos dados para a-C:N<sub>x</sub>. Fazendo isto ver a figura 5.8 o α<sub>a-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub></sub> ≈ 8x10<sup>-6</sup> C<sup>-1</sup>.

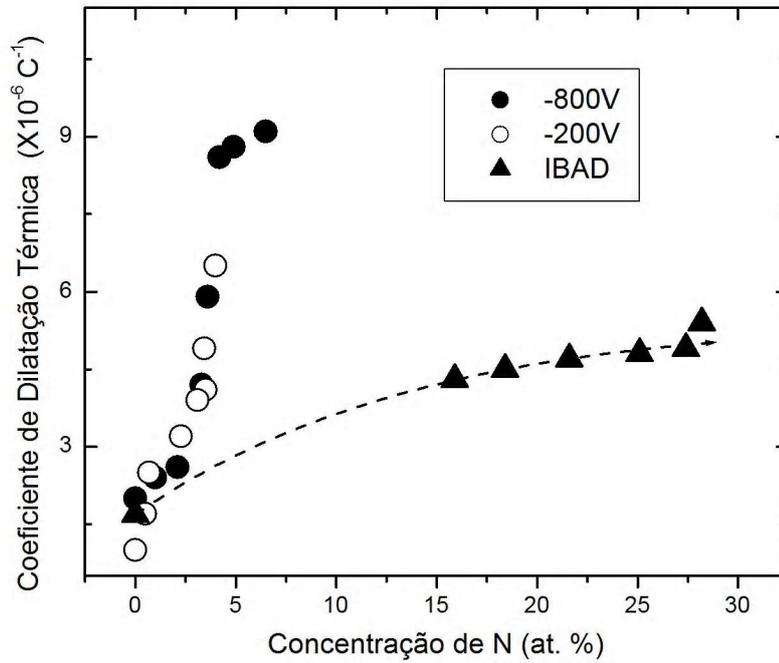


Figura 5.7 Comparação do coeficiente de dilatação térmica ( $\alpha$ ) das amostras de a-C:H:N<sub>x</sub> (preparadas por *glow discharge*, com bias de -200V e -800V) e a série a-CN feita por IBAD, como uma função da concentração de N.

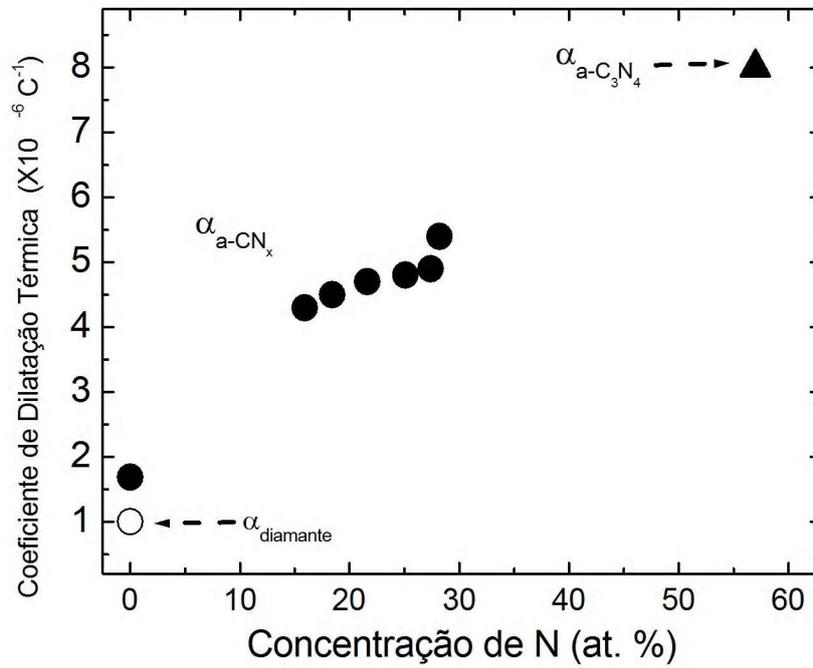


Figura 5.8 Extrapolação feita a partir dos dados do coeficiente de dilatação térmica  $\alpha$  das amostras a-C:N<sub>x</sub> e do diamante, para determinar um possível valor do coeficiente de dilatação térmica do a-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (~57% de N).

#### 5.4 Determinação das constantes elásticas de a-C:N<sub>x</sub>

Para complementar este estudo foram aproveitadas as medidas feitas por TIB e a Nanoindentação, assim obtemos os valores dos módulos elásticos dos filmes como uma função da concentração de N. Na figura 5.9, podemos visualizar o  $E/(1-\nu)$  parâmetro obtido com a técnica de TIB e o  $E/(1-\nu^2)$  obtido com a Nanoindentação. Usando estes valores podemos obter separadamente o módulo de Young E e a razão de Poisson, como podemos visualizar na figura 5.10 (A) e (B). Observamos aqui uma queda do E para até cerca de 22% de N e após este valor uma subida no valor do E. Sabemos que o número de coordenação é diretamente relacionado com o módulo de Young. Quanto mais ligações  $sp^2$  e  $sp$  apresentem os filmes menor o número de coordenação e o E diminui. Atribuímos a isto provavelmente a primeira etapa do comportamento de E com a diminuição deste devido ao aumento das ligações  $sp^2$  as quais chegam até uns 90% de ligações  $sp^2$  para um filme com 22 % de N.

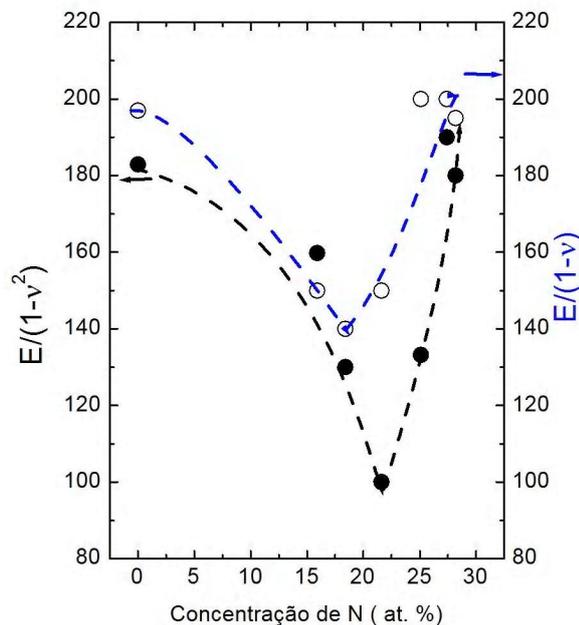


Figura 5.9 Módulos elásticos obtidos utilizando o TIB ( $E/(1-\nu)$ ) e o Nanoindentador ( $E/(1-\nu^2)$ ) como uma função da concentração de N.

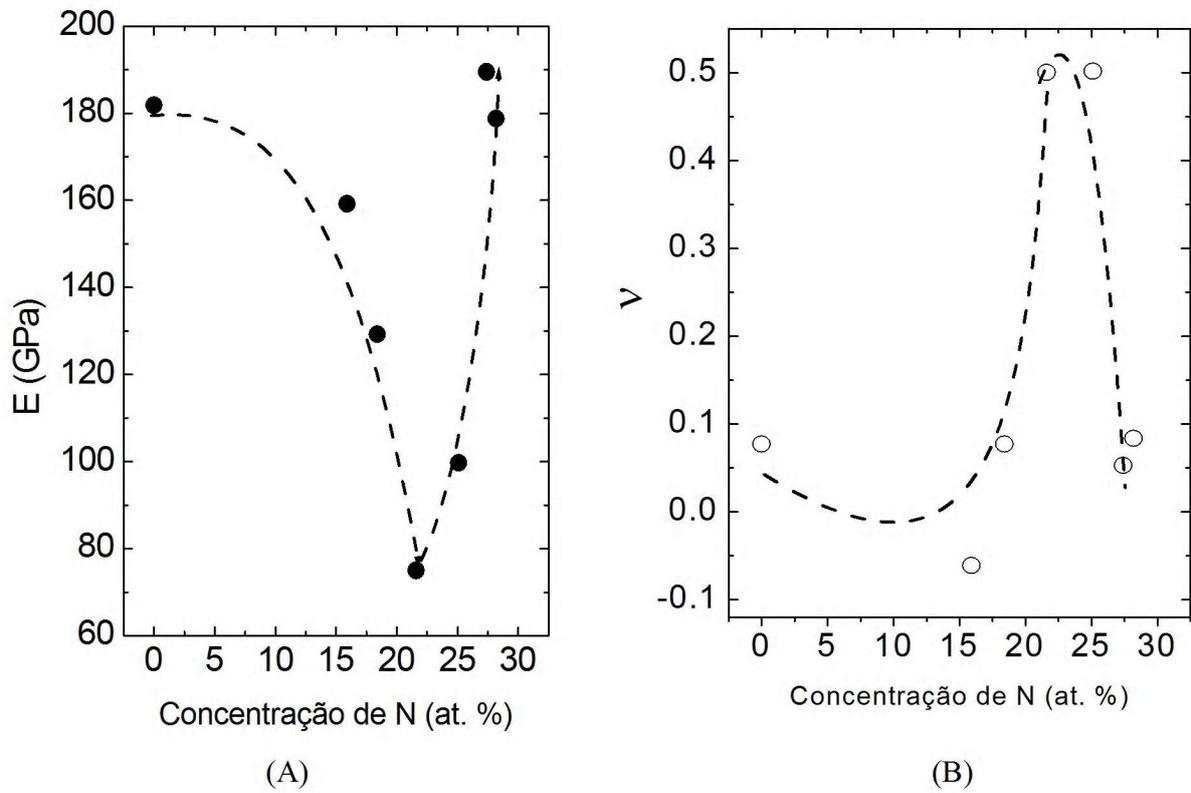


Figura 5.10 (A) Módulos de Young  $E$  e (B) razão de Poisson, obtidos separadamente a partir da figura 5.8 como uma concentração de N.

### 5.5 Súmula

Nesta seção foram estudadas os filmes de a-C:N<sub>x</sub> feitas utilizando o sistema de IBAD. Nesta série uma alta concentração de N foi introduzida nas amostras até atingirem cerca de 31 % de N e estas amostras não contém H. O alto grau de grafitação encontrado nesta série de amostras não indicou um alto valor do coeficiente de dilatação térmica esperado, em comparação com a série preparada por *glow discharge* estudado no cap. 4. No entanto outros mecanismos, como a forma do ordenamento dos clusters grafíticos os quais podem estar influenciados pelo H estariam gerando um maior valor no coeficiente de dilatação térmica dos filmes e não necessariamente o conteúdo de N, como foi observado nesta seção.

### Referências

1. AC. Ferrari, Raman Spectroscopy of amorphous Carbon, New diamond and frontier carbon technology, Vol. 14 (2), p. 87-108, 2004.
2. C. Casiraghi, AC. Ferrari, J. Robertson, Diamond and related materials, 13 (4-8), 1480, (2004).
3. AC. Ferrari, Surf. & Coat. Tech. 180, 190, (2004).
4. P. Hammer, NM. Victoria e F. Alvarez, J. Vac. Sci. Technol. A 18 (5), 2277 (2000).

## Capítulo 6. Discussão

Nesta tese investigamos algumas propriedades estruturais e termomecânicas de 4 séries de filmes a-C:H, a-C:H:N<sub>x</sub> (baixo bias), a-C:H:N<sub>x</sub> (alto bias) e a-C:N<sub>x</sub>.

Na primeira série de amostras de a-C:H foi feito um estudo exploratório das condições de deposição. Utilizando a técnica de *glow discharge* foram mudados alguns parâmetros de deposição como a pressão parcial de CH<sub>4</sub> e o *bias* aplicado, mantendo a temperatura de deposição do substrato para todas as séries estudadas com esta técnica.

Utilizando a técnica chamada de *thermally induced bending* (TIB), medimos a curvatura dos filmes em função da temperatura e a partir destas medições foram determinados o coeficiente de dilatação térmica (CTE) e as constantes elásticas. Esta técnica foi utilizada para todas as séries estudadas nesta tese e foi amplamente discutida no capítulo 2. Assim, estes estudos demonstram que o coeficiente de dilatação térmica de a-C:H aumenta com o aumento do *bias*, o qual está relacionado com a mudança na estrutura destes filmes. Observamos dois tipos de estruturas diferentes de a-C:H que dependem do *bias* utilizado: os filmes de a-C:H feitos com um baixo *bias* são filmes com uma banda proibida de 1.0 eV e cerca de 45% de ligações sp<sup>2</sup>. Devido a estas características são chamadas de filmes tipo duro, ou *diamond-like*, e os filmes de alto *bias* são considerados moles ou grafiticos, por possuírem uma banda proibida menor do que 0.6-0.4 eV e uma concentração maior de sp<sup>2</sup> que chega até cerca de 65%, comparada com os filmes tipo duro. Sendo assim, observamos que o CTE dos filmes aumenta com o aumento das concentrações sp<sup>2</sup> características de um material altamente grafitico.

Como é conhecido na literatura, o CTE da grafite perpendicular aos planos grafiticos é de  $27 \times 10^{-6} \text{ C}^{-1}$ , um valor muito alto devido ao fato de que nesta direção predominam as forças de Van Der Waals, que são forças fracas. Por outro lado o CTE é um valor pequeno e negativo no plano (nas duas direções) de  $-1,5 \times 10^{-6} \text{ C}^{-1}$ . Para seu similar amorfo podemos então tomar uma média, o qual fica em torno de  $8 \times 10^{-6} \text{ C}^{-1}$ . Este valor corresponde ao caso de 100% de ligações sp<sup>2</sup>, sendo que os resultados encontrados em nosso trabalho mostram que os valores do CTE tendem a este valor à medida que a concentração de ligações sp<sup>2</sup> aumenta, como podemos observar na figura 4.9. Este aumento no valor do CTE nos filmes de a-C:H com o aumento das ligações sp<sup>2</sup> está diretamente relacionado com o alto valor do CTE do grafite na direção perpendicular ao plano basal,

indicando que em nossos filmes os anéis aromáticos estariam se formando em clusters de planos grafiticos, justificando o aumento do CTE com a concentração de ligações  $sp^2$ .

Para continuar com nosso estudo em nitreto de carbono, foram escolhidas duas condições de deposição para fazermos um estudo do CTE em função da incorporação de nitrogênio, como matrizes para esta segunda série de amostras foram produzidos filmes com baixo *bias* (-200V) tipo duro e alto *bias* (-800V) tipo grafitico. Nestas duas séries de a-C:H:N<sub>x</sub> foram observados que o coeficiente de dilatação térmica em ambos casos aumenta com a concentração de nitrogênio. A série de baixo *bias* começa com um CTE menor por ter uma menor concentração de  $sp^2$ , com respeito à série de alto *bias*. No entanto, ambos seguem um mesmo comportamento. É conhecido na literatura que o nitrogênio induz um aumento das ligações  $sp^2$  C-C e C=N, como também a formação de ligações  $sp$  as quais neste caso foram observadas por Raman UV e infravermelho. Mas, no caso da série a-C:H:N<sub>x</sub> de alto *bias* o CTE atingiu um valor grande ( $9 \times 10^{-6} \text{ C}^{-1}$ ) para uma concentração relativamente não muito grande de nitrogênio, ~6.5%. Este baixo valor indica que o nitrogênio nestas séries aumenta significativamente a formação de clusters grafiticos e o ordenamento destes, com o qual é possível observar uma forte influência no CTE devido à contribuição do CTE perpendicular ao plano basal do grafite.

Para poder estudar melhor a influência do nitrogênio, depositamos uma terceira série de amostras sem a incorporação do hidrogênio. Isto foi possível utilizando uma outra técnica de deposição chamada de *ion beam assisted deposition* (IBAD), na qual nitrogênio é incorporado por bombardeamento iônico de  $N_2^+$ . Assim, obtivemos filmes de a-C:N<sub>x</sub> com altas concentrações de nitrogênio, até 33%. Esta série de amostras é muito peculiar, pois apresenta basicamente dois comportamentos, quando estudadas suas propriedades estruturais e mecânicas, como foram apresentadas no capítulo 5. Estas propriedades mostram um comportamento antes de 20% de nitrogênio e outro diferente após atingirem 20% de nitrogênio. Com respeito ao CTE destes filmes a-C:N<sub>x</sub>, não chegam a mostrar um valor muito alto comparado com as séries de a-C:H:N<sub>x</sub> feitas por *glow discharge*, apesar da alta concentração de nitrogênio. Como é observado na figura 5.7, para 31% de nitrogênio o valor do CTE chega a  $5.5 \times 10^{-6} \text{ C}^{-1}$ , valor não esperado para uma alta concentração de nitrogênio. Isto faz pensar que o hidrogênio faz um papel mais importante do que havíamos pensado anteriormente. Este resultado pode ser explicado considerando que o hidrogênio

age na percolação dos clusters grafiticos e no ordenamento destes, sendo o responsável direto para o aumento do valor do CTE nos filmes de a-C:H e a-C:H:N<sub>x</sub> mesmo para concentrações baixas de nitrogênio. Por um lado, sabe-se que o nitrogênio aumenta a concentração de ligações sp<sup>2</sup>, mas a forma como estes se encontram ligadas e a maneira como os clusters grafiticos estão ordenados seria muito importante para que o CTE seja grandemente afetado. No caso dos filmes de a-C:N<sub>x</sub> feitos por IBAD, os filmes são altamente grafiticos com uma concentração das ligações sp<sup>2</sup> de até 90%. No entanto o CTE não foi grandemente afetado por este valor. É provável que os clusters grafiticos nestes filmes estejam com uma orientação preferencial na direção perpendicular ao plano do substrato, cuja expansão com a temperatura não é detectada através da técnica que utilizamos que mede apenas a contribuição biaxial do plano. Outro fator importante é que estes filmes não possuem hidrogênio, desta forma nestes filmes não teria este agente percolador de clusters.

Neste trabalho foi desenvolvido um novo procedimento para a determinação do módulo de Young e da razão de Poisson utilizando duas técnicas: nanodureza e *termally induced bending*. O uso deste procedimento permitiu, pela primeira vez, que determinássemos estas propriedades em filmes de carbono amorfo e nitreto de carbono amorfo. Foi observado que a razão de Poisson de a-C:H fica em torno de 0.2 a 0.4, enquanto que nos filmes de nitreto de carbono este valor depende mais da concentração de nitrogênio, chegando a ter valores muito pequenos, próximo de zero, numa faixa intermediária de concentração de nitrogênio.

Em suma, neste trabalho investigamos algumas propriedades termomecânicas, como stress, módulo de Young, razão de Poisson e coeficiente de dilatação térmica, de filmes de a-C:H, a-C:N e a-C:N:H, onde foram verificadas a contribuição da estrutura, da concentração de ligações sp<sup>2</sup>, da concentração de nitrogênio, e da influência do hidrogênio.



## CONCLUSÕES

Entre as principais conclusões obtidas nesta tese, podemos citar:

1. Foram estudadas uma série de amostras de a-C:H com diferentes *bias* e pressões parciais, crescidas pela técnica de *glow discharge*. Este estudo mostrou que conseguimos obter filmes com diferentes concentrações de ligações  $sp^2$ . Nosso resultado mais importante foi a relação encontrada entre o coeficiente de dilatação térmica dos filmes a-C:H e a concentração de ligações  $sp^2$ .

2. Escolhemos duas matrizes de a-C:H tipo DLC (duros) e GAC (moles), nas quais incorporamos nitrogênio e observamos as mudanças ópticas, estruturais e termomecânicas devido ao nitrogênio. Foi observado que a incorporação de N diminui a banda proibida em ambos casos devido a um aumento na densidade de estados  $\pi$ , os quais se encontram nas bordas das bandas de condução e de valência. A densidade de defeitos é grande e aumenta com a incorporação de N, como é observado pelas medidas de EPR. Um estudo estrutural com Raman visível e ultravioleta confirma os dados obtidos por EELS, com o quais temos informação do aumento de clusters grafíticos com o N.

Com respeito ao coeficiente de dilatação térmica, conseguimos obter valores bem altos e similares ao do grafite ( $8 \times 10^{-6} \text{ C}^{-1}$ ), uma relação direta com o conteúdo de N foi observada.

3. Por outro lado, uma nova série de amostras de a-CN<sub>x</sub> crescidas pela técnica de IBAD foram estudadas, com altas concentrações de N (até 31%) e sem a incorporação de H. Estudamos suas propriedades estruturais e termomecânicas. Aqui, o coeficiente de dilatação térmica chegou até  $5 \times 10^{-6} \text{ C}^{-1}$  para 31% de N. Isto faz pensar que não só o grau de grafitização ou o conteúdo de N tem a ver com os altos valores de  $\alpha$  encontrados. É muito provável que o H tem um papel importante na configuração e ordenamento dos clusters grafíticos em estruturas que possuem as configurações  $sp^3, sp^2$  e  $sp$  de filmes de a-C:H, a-C:H:N e a-C:N, nas quais as ligações  $sp^2$  são predominantes.

4. Utilizando nossa técnica de TIB e a Nanoindentação determinamos separadamente o módulo de Young (E) e a razão de Poisson ( $\nu$ ) para todas as séries de filmes a-C:H, a-C:H:N e a-C:N. Cabe ressaltar que esta é uma nova forma de determinar estes parâmetros comparada com as já conhecidas na literatura.