

Universidade Estadual de Campinas

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES FÍSICAS DE NITRETO DE
CARBONO AMORFO OBTIDO POR DEPOSIÇÃO
ASSISTIDA POR FEIXE DE IONS (IBAD)**

Doutorado em Física : Nelson Mario Victoria Bariani

Orientador de Tese: Prof. Fernando Alvarez

Julho de 2000

**DEPARTAMENTO DE FÍSICA APLICADA
IFGW -UNICAMP**

Dedico este trabalho à minha mãe, que com o seu esforço e dedicação soube oferecer condições favoráveis para a educação dos seus filhos.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar quero agradecer a **Deus**, e ao **Mestre Geral Representante da União do Vegetal, Dr. Joaquim José de Andrade Neto**, por todos os ensinamentos recebidos que me colocaram no caminho do discernimento espiritual. Tenho hoje a firme convicção de que não é possível fazer um trabalho científico útil sem essa orientação. Basta só olhar para os sinais de deterioração que o ambiente e a qualidade de vida das pessoas mostram para nos dar conta que a ciência não está conseguindo auxiliar para o bem-estar da humanidade. Os milhares de artigos e trabalhos científicos produzidos mensalmente não estão desenvolvendo o verdadeiro papel da ciência no sentido de auxiliar na resolução dos problemas básicos da humanidade. Corresponde a cada um analisar por que isso está acontecendo e fazer a sua parte para que esse quadro melhore .

Nos aspectos técnicos deste trabalho devo agradecer ao meu orientador de tese, **Prof. Fernando Alvarez**, pela competência profissional manifestada através de numerosas sugestões, comentários e conversas, e a capacidade para manter o laboratório por ele administrado em perfeito funcionamento, permitindo assim ótimas condições de trabalho.

O **Dr. Peter Hammer**, com os seus mais de dez anos de experiência com materiais de carbono, e a sua dedicação permanente à pesquisa aqui apresentada teve uma destacada participação em vários aspectos relacionados com este trabalho de tese.

O técnico mecânico **Carlos Alberto Piacente**, com a sua capacidade e boa disposição para resolver os mais variados assuntos relacionados a construção de peças, da própria câmara, e instalações diversas, também cumpriu um papel destacado para a realização deste trabalho.

Na área de medidas de caracterização dos filmes devo agradecer o auxílio de várias pessoas: o **Eng. Antônio Costa** nas análises de UV-VIS e IR; o **Prof. Carlos Zanatta** e o **Prof. Luis**, do IFQSC pelas ótimas análises de FTIR em atmosfera livre de água que só com eles pude conseguir; o **Prof. Celso** do IQ da UNICAMP pelo uso do FTIR para medida imediata das amostras após as deposições; a **Prof. Anette** do IFGW pelo uso do perfilômetro para medida das espessuras dos filmes; o colega **Rodrigo Lacerda** pelas medidas de *stress* e a troca de informações com relação ao carbono amorfo e a **Prof. Maria Brasil**, pelas medidas de Raman. Agradeço também à Téc. Quim. **Isabel** , que contribuiu sempre com eficiência e boa vontade na preparação de substratos, compra de materiais, e

outros assuntos. Também agradeço as medidas de RBS e ERDA feitas na PUC do Rio pelo **Prof. Lázaro Freire**, especialmente úteis em relação à medida da concentração de hidrogênio nas amostras. Agradeço os trabalhos de cálculo teórico desenvolvidos pela **Prof. Maria Cristina** do IFGW com relação a espectros infravermelhos de nitreto de carbono, que vieram enriquecer e confirmar várias conclusões obtidas com os dados experimentais. Esses trabalhos contribuíram também para uma maior clareza no entendimento da estrutura e propriedades dos materiais estudados, facilitando a escritura da própria tese. Lembro também com agradecimento do **Dr. Sérgio Souto**, com quem trabalhei nas etapas iniciais do trabalho, que esteve a disposição para apresentar a maioria das técnicas que depois se constituiriam nas ferramentas de trabalho durante a tese. Ele me passou também um material bibliográfico valioso, e auxiliou nos primeiros passos no entendimento do material sob estudo. Nesse sentido agradeço também o contato e amizade com os colegas alunos e ex-alunos do instituto: **Ricardo Campomanes, Francoise Toledo, Pablo Rovira, Marcelo Mulato, Johny Vilcarromero, Priscilla, Mauricio, Rodrigo Lacerda, Fabio Dondero, Carola Iñiguez e Cinthya Piamontese**, com quem sempre intercambiamos informações, e compartilhamos vivências e conhecimentos. Também devo agradecer aos professores do DFA, **Ivan Chamboleyron, Leandro Tessler, Francisco Chagas, Richard Landers, George Kleiman**, pela disposição a passar conhecimentos e experiências. Devo agradecer também a amizade do **Prof. David Soares**, sempre atencioso e amável. Na etapa de escritura da tese, agradeço as correções de português de **Tatiana Paschoalli, Cristina Segatto e Renato Portela**, assim como as cuidadosas correções técnicas e comentários do **Prof. David Comedi e o Dr. Peter Hammer**.

Agradeço especialmente a **David Comedi, Ricardo Campomanes e Carola Iñiguez** pela amizade de verdadeiros irmãos e a possibilidade de compartilhar com eles as experiências vividas.

As secretárias do Instituto, **Cláudia, Lúcia, Flávia**, agradeço inúmeras atenções. Também a **Maria Ignez e Armando** da secretaria de pós-graduação do IFGW.

Finalmente agradeço ao CNPq a bolsa de doutorado que possibilitou a minha manutenção durante o desenvolvimento deste trabalho, e também a todos aqueles que contribuíram de uma ou outra forma, e não foram mencionados diretamente aqui.

RESUMO

Considero que este trabalho contribui na interpretação coerente de resultados espectroscópicos de XPS, UPS, IR, Raman e UV-VIS de um conjunto de mais de 80 filmes de a-C, a-C:H, a-CN_x e a-CN_x:H depositados por deposição assistida por feixe de íons (IBAD). A variação controlada de parâmetros como a [N], [H], temperatura, corrente e energia de íons incidentes, e pressões parciais dentro da câmara de deposição permitiu correlacionar estes parâmetros com variações na estrutura dos filmes obtidos evidenciadas nos espectros medidos. Também contribuiu a identificar para o material a-CN_x a existência de uma mudança de estrutura para [N] ao redor de 20%, passando de um material duro, condutor, opaco e denso a outro mais mole, isolante, transparente e poroso. Se associou claramente esta mudança com o predomínio a baixa [N] de ambientes aromáticos planos, e o predomínio a altas [N] (>20 at.%) de ambientes não aromáticos fora do plano, com estrutura mais aberta e maior número de ligações terminais tipo C≡N. Se mostrou como os espectros XPS indicam claramente esta possibilidade, especificando componentes que apareciam confusas na literatura.

Se desenvolveu uma explicação coerente dos espectros infravermelho e Raman para os materiais a-CN_x e a-CN_x:H, contribuindo para o esclarecimento dos equívocos encontrados na literatura a este respeito, motivados em parte pelo conhecido trabalho de Kaufman et al.

Foram explicados também os efeitos devidos á presença de H nos filmes.

O melhor conhecimento das características destes filmes auxilia para a implementação de eventuais aplicações.

ABSTRACT

I hope that this work contributes to a coherent interpretation of spectroscopic data from XPS, UPS, IR, Raman and UV-VIS spectra corresponding to more than 80 thin films of a-C, a-C:H, a-CN_x e a-CN_x:H deposited by ion beam assisted deposition (IBAD). The controlled variation of parameters as [N], [H], temperature, current and energy of the impinging ions and partial pressures inside the deposition chamber permitted to correlate this parameters with the modifications in the structure of the films, which became evident in the spectroscopic information.

It also contributed to identify the existence of a structural change for a-CN_x materials, that happens nearby a nitrogen concentration of 20 at. %, changing from a hard, conductive, dark and dense material to a soft, isolating, transparent and porous one. This changes were associated with a predominant presence of aromatic environments at low [N] and a predominance of out of plane, non-aromatic environments at high [N] (> 20 at. %), with a more opened structure, with the presence of terminal bondings like C≡N. It was showed how the XPS spectra clearly indicate this possibility, identifying components that were obscurely interpreted in the literature.

It was developed a coherent explanation for the infrared and Raman spectra of a-CN_x and a-CN_x:H materials, contributing to clarify some confusion encountered in the literature related to the interpretation and scope of Kaufman *et al* known work about symmetry breaking.

The effects of the presence of H in the film were also explained.

It is wished that a better understanding of the characteristics of these films could help on the implementation of useful applications.

LISTA DE PUBLICAÇÕES PRODUZIDAS

1. *Infrared analysis of deuterated carbon-nitrogen films obtained by dual-ion-beam assisted deposition.* F. Alvarez, N.M.Victoria, P.Hammer, F.L.Freire Jr. and M.C. dos Santos, Appl. Phys.Lett., 73, 1065 (1998).
2. *Hydrogen induced changes on the electronic structure of carbon nitride films.* P.Hammer, N. M. Victoria and F. Alvarez, J. of Non Crystalline Solids, 227-230, 1998
3. *Electronic structure of carbon nitride films.* P.Hammer, N. M. Victoria and F. Alvarez, J. Vac. Sci. and Technol. A, 16(5), 2941, Sep/Oct 1998.
4. *Vibrational analysis of amorphous carbon-nitrogen alloys by ^{15}N and D isotopic substitution.* N.M.Victoria, P.Hammer, M.C. dos Santos and F. Alvarez, Phys.Rev.B, 61, 1083-1087 (2000).
5. *Effects of increasing nitrogen concentration on the structure of carbon nitride films deposited by ion beam assisted deposition.* P.Hammer, N. M. Victoria and F. Alvarez, J. Vac. Sc. and Techol. A, 18 (5), Sep/Oct 2000

CAPÍTULO I

Introdução

1.1 - Carbono: elemento singular

O carbono é, sem dúvida, um elemento especial dentro do micro-universo terrestre onde nos encontramos. Ele é o elemento principal da biosfera, a faixa material da Terra que da sustento às mais diversas formas de vida, sendo então a base da chamada “matéria orgânica”. Mas ele também se destaca no mundo mineral onde se apresenta em várias formas alotrópicas de grande importância para o ser humano, começando pelo cristalino e transparente diamante (a estrutura material mais dura conhecida na natureza), passando pelo completamente opaco e condutor grafite, até chegar nas formas amorfas, de estruturas mais desordenadas e características intermédias entre um e o outro¹.

Existem ainda outras formas interessantes nas quais o carbono pode se apresentar: o fullereno, molécula com forma de esfera formada por hexágonos e pentágonos; os nanotubos, de forma microscópica cilíndrica; e se considerarmos compostos com presença de hidrogênio e nitrogênio, entramos na infinita variedade dos chamados polímeros orgânicos, longas cadeias com numerosos usos e potencialidades práticas devido à sua diversidade estrutural².

Esta grande capacidade de sustentar estruturas com propriedades macroscópicas completamente diferentes está justificada a nível atômico pela variedade de ligações que o carbono é capaz de realizar, mesmo em estado puro, e também pela influência que a presença de outros elementos, como o hidrogênio e nitrogênio, tem nos materiais de carbono. O carbono pode adquirir a configuração atômica sp , sp^2 ou sp^3 , correspondentes à ligações tripla, dupla e simples, respectivamente, sendo que nas duas primeiras aparecem as ligações tipo π , onde a densidade eletrônica se encontra fora do eixo de união entre os átomos. E dentro da hibridização sp^2 pode ainda ter duas configurações eletrônicas bastante

diferentes: deslocalização eletrônica como acontece nos compostos aromáticos, ou localização eletrônicas localizadas nas ligações individuais, como acontece nos compostos alifáticos. Por outro lado é possível a existência de ligações pendentes principalmente de tipo π (ver referência 3) requerendo uma energia menor que os defeitos tipo σ típicos por exemplo do silício.

A diversidade brevemente descrita aqui implica a existência de uma química relativamente complexa dos compostos de carbono, constituindo a chamada química orgânica. Na verdade, o carbono tem potencialidades tecnológicas bem maiores que o silício pela sua riqueza química, mas esse mesmo fato, a complexidade química, que não aparece no Si, tem impedido até agora um uso maior ainda do material. Por outro lado, os métodos de obtenção dos materiais (*Capítulo II*) e as propriedades eletrônicas e mecânicas que estaremos estudando neste trabalho de tese correspondem claramente aos domínios da física. Então é fácil concluir que o estudo destes materiais requer de um entendimento multidisciplinar, que nem sempre se evidencia na literatura especializada, e tem sido provavelmente a causa de alguns maus entendidos e contradições presentes nela.

1.2 - Carbono amorfo e diamantes sintéticos

A partir da década de 80, os êxitos obtidos na produção de materiais amorfos de alta dureza, conhecidos como *diamond like*, incentivaram o estudo do carbono amorfo⁴. Eles evidenciaram boas características para usos potenciais em aplicações ópticas, eletrônicas e tribológicas. Além de terem dureza elevada, estes materiais são quimicamente inertes e transparentes na região de infravermelho. Por causa da extrema resistência química e suavidade em escala atômica, os filmes de carbono são usados como recobrimento protetor para discos magnéticos. Contudo, certas propriedades dos filmes duros de carbono limitam sua aplicabilidade. Eles têm tensão compressiva alta, o que limita sua espessura máxima e dificulta sua adesão aos diferentes substratos. Para que tenham aplicações tribológicas é necessário, ainda, que tenham estabilidade térmica. Estes fatos tem motivado estudos como os desta tese onde os filmes de carbono são modificados pela presença de outros átomos,

neste caso o nitrogênio e o hidrogênio, estudos também orientados a entender a natureza das ligações nestes materiais, que é a chave para o entendimento das suas propriedades, porque ela é a causa subjacente das variações por exemplo na dureza.

Mas as pesquisas dos materiais de carbono tem enfrentado algumas dificuldades, avançando de forma lenta e desordenada, o que se evidencia estudando a literatura existente¹⁴. A causa disto parece ser a multi-disciplinaridade necessária para o estudo destes materiais, ainda mais necessária que no caso de estudos de silício e germânio. Os métodos utilizados para a obtenção dos materiais, como *glow discharge*, *sputtering* ou métodos que usam feixes de íons requerem técnicas de alto vácuo, e estão geralmente acompanhados de estudos de caracterização das propriedades opto-eletrônicas, em forma análoga ao Si e Ge. No entanto, como temos explicado, o carbono difere radicalmente da simplicidade química do silício e germânio, elementos que só admitem um único tipo de ligação¹, a σ . Os processos químicos que dão lugar a formação dos filmes de C e as estruturas produzidas - domínio da já secular química orgânica-, são mais complexos, exigindo então correlações de conhecimentos provindos de diversas áreas do conhecimento nas pesquisas, o que até agora tem acontecido em baixa proporção.

1.3 - O Modelo de *Clusters* Grafíticos

Dentro da ausência de modelos que conseguissem explicar de forma coerente e geral os numerosos dados experimentais de medidas ópticas, elétricas e estruturais de carbono amorfo existentes, aparece em 1986^{5,6} uma proposta de modelo estrutural para o carbono orientada a explicar principalmente as propriedades ópticas, de condutividade elétrica e as medidas de espectroscopia *Raman*, formulada pelo pesquisador inglês Robertson, físico-químico teórico especialista em estudos moleculares e em estado sólido. Basicamente o modelo estabelece que a estrutura do material está dada por pequenos *Clusters* Grafíticos (planos) unidos por uma fase tridimensional (não plana, polimérica) contendo ligações sp^2 e sp^3 , que proporciona rigidez à estrutura. O modelo teve ampla aceitação entre os pesquisadores, que efetivamente sentiram que podiam estar explicando os seus dados experimentais baseados neste modelo. Um após o outro, os trabalhos “confirmaram” a

capacidade do modelo de explicar os dados experimentais. Este trabalho de Robertson, veio preencher um vácuo de modelos estruturais que explicassem as propriedades dos materiais de carbono amorfo. Esta lacuna estava dificultando seriamente obter conclusões coerentes referentes aos dados experimentais existentes. Se considerou como confirmação experimental do modelo o fato de que a maioria das medidas de espectroscopia *Raman* feitas pelos pesquisadores dava um espectro parecido ao dos grafites policristalinos⁵, “justificando” a existência de *Clusters* Grafíticos. Por outro lado as simulações teóricas baseadas no modelo se ajustavam facilmente aos dados experimentais de condutividade e caracterização óptica⁴ por se tratar de uma mistura (combinação linear) de duas fases de propriedades completamente opostas (a grafítica condutora e opaca; a fase sp^3 isolante e transparente), existindo sempre uma proporção adequada para cada fase. Temos que salientar aqui que a própria “adequação” do modelo é o que o faz perigoso, dada a capacidade que ele tem de explicar os dados experimentais até quando a estrutura interna não corresponde a do grafite e diamante. Por exemplo, se o material é uma mistura aleatória de ligações simples, duplas e triplas, não plano, e ainda com muitas delas distorcidas (em ângulos e distâncias), ainda assim as medidas de condutividade e propriedades ópticas feitas nele poderão ser explicadas como se fosse uma mistura de grafite e diamante puros, fato que não corresponde com a realidade.

Infelizmente, isso levou a encontrarmos na literatura numerosos exemplos (ver bibliografia de Hammer et al¹⁴) de trabalhos baseados em análises parciais da informação obtida, concluindo que os materiais de carbono são uma mistura de uma fase tipo sp^2 (grafítica) e outra tipo sp^3 (tipo diamante ou polimérica) baseados em medidas ópticas, de condutividade, *Raman*, e espectroscopias de fotoelétrons (EELS, XPS, Auger). Estas conclusões não resistem a uma análise mais geral, abrangendo todos os dados disponíveis, o que revelaria contradições. Este trabalho pretende evitar conclusões parciais daquele tipo.

O próprio autor do modelo de *Clusters*, Robertson, alertou num trabalho posterior³ sobre as limitações e insuficiência do mesmo para explicar importantes evidências experimentais. Mas os cientistas da área até agora parecem não ter levado em conta este aviso, e continuam usando o modelo como se nada tivesse acontecido. Neste trabalho o modelo de *Clusters* será considerado e utilizado mas mantendo uma perspectiva crítica que

nos permita descartá-lo quando ele não explica resultados experimentais importantes. Esta perspectiva crítica se consegue dando peso igual às informações que favorecem e as que não favorecem o modelo, prática que geralmente é omitida na literatura atual.

1.4 - A quebra de simetria de Kaufman

Um trabalho que veio a contribuir e acompanhar a fama do modelo de *Clusters* foi o trabalho de Kaufman⁷ (1989). Nesse trabalho o autor conclui que a introdução de nitrogênio em carbono amorfo hidrogenado quebra a simetria dos *Clusters* Grafíticos, e baseado nisso explica a coincidência entre os espectros infravermelho (IR) e *Raman*, produzindo o aparecimento no IR dos picos G e D típicos dos espectros *Raman*. Este trabalho veio a deleitar a comunidade científica adepta ao modelo de *Clusters*, e a partir dele qualquer medida de *Raman* ou Infravermelho feita em materiais de carbono foi considerada uma prova de que a sua estrutura responde ao modelo de *Clusters*. Nesta tese mostraremos que as conclusões do trabalho de Kaufman não têm o caráter geral que se viu nelas, e que o próprio trabalho apresenta pontos duvidosos.

Desde o ponto de vista do autor desta tese, o uso das conclusões de Kaufman em situações inadequadas não contribuiu positivamente para o entendimento da verdadeira estrutura dos materiais de carbono. No *Capítulo VI* mostraremos informação e revisaremos as conclusões de Kaufman para justificar este ponto de vista.

1.5 – Um possível material tão duro quanto o diamante: C₃N₄

Em 1989 Liu e Cohen, num trabalho publicado⁸ na revista *Science*, apresentaram cálculos teóricos mostrando que é possível a existência de uma fase chamada β -C₃N₄, com uma dureza equivalente ao diamante. A partir daí a corrida para sintetizar esta fase nos laboratórios do mundo foi grande, acontecendo freqüentemente de pesquisadores proclamarem a sua detecção embora sem possuir dados convincentes. Até o dia de hoje não

tem se conseguido sintetizar esta fase em forma isolada e convincente, mas a pesquisa realizada com esse intuito tem contribuído para aumentar o número de dados experimentais disponíveis sobre os materiais obtidos, geralmente amorfos, que em si mesmos são de bastante interesse.

1.6 - Qual é a porcentagem de sp^3 e sp^2 ?

Grande parte das propriedades de um material baseado em carbono ficam caracterizadas quando se consegue definir a porcentagem de ligações simples (sp^3) e duplas (sp^2) ou triplas (sp) que formam parte do material. Isso significa que se existisse um método de fácil acesso que determinasse claramente essas porcentagens, grande parte das incertezas sobre a estrutura dos materiais de carbono estariam resolvidas. Infelizmente essa técnica não está disponível ainda. A ressonância magnética nuclear (NMR) e a difração de neutrons conseguem obter essa informação em forma bastante direta, a partir dos momentos de spin na NMR e de distâncias e ângulos de ligação na difração de neutrons (ND), mas requerem de equipamentos caros pouco frequentes (na ND, das instalações de um reator nuclear⁹!).

No entanto as mais usadas para estes fins são a espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS) ou EELS (electron energy loss spectroscopy) bastante frequentes na literatura, que são técnicas de difícil interpretação que não apresentam resultados conclusivos, porque, em última instância, elas não têm a sensibilidade suficiente para detectar as diferentes possibilidades estruturais que o carbono tem⁵. Estas técnicas são boas para diferenciar substâncias puras e com ligações bem definidas, que se usam como referência, como no caso do diamante e o grafite. Mas no caso dum material amorfo a porcentagem de ligações sp^3 e sp^2 é provinda basicamente de uma interpolação onde o material amorfo é considerado implicitamente como se fosse uma mistura de grafite e diamante⁵.

Este problema crucial ao estudo do carbono não tem por enquanto, uma solução clara e simples. Se faz inevitável então, extrair as conclusões de todo um conjunto de

evidências que devem ser avaliadas simultaneamente. Isso demanda um certo grau de argumentação especulativa, que, caso não seja feita com extremo cuidado, pode esconder erros ou omissões. Este trabalho é um esforço para percorrer essa análise da maneira mais completa e simples possível.

1.7 - Este trabalho de tese

Esta tese é um trabalho orientado a contribuir no entendimento dos materiais de carbono amorfo, em particular o nitreto de carbono, e dessa forma auxiliar a desenvolver materiais de utilidade prática. Nesse intuito se fabricaram mais de 80 filmes finos em séries planejadas para detectar o efeito na estrutura de nitreto de carbono amorfo e a sua variedade hidrogenada da mudança de algum parâmetro de deposição: [N], [H], temperatura de substrato, energia e corrente dos íons, e foram analisados pelas técnicas espectroscópicas (ver glossário) XPS, UPS, IR, UV-VIS, *Raman*, e em alguns casos por técnicas complementares: RBS, ERDA^{10, 11, 12, 13}. Também se realizaram medidas de dureza, *stress* e condutividade nas séries mais significativas¹⁰.

A tese está estruturada em forma de capítulos que se concentram na análise de uma técnica em particular, para poder entrar em detalhes importantes. Em cada caso se procura ilustrar como o mesmo modelo estrutural desenvolvido ao longo deste trabalho, consegue explicar em forma satisfatória e coerente os resultados experimentais. No capítulo final tentamos nos concentrar numa visão global dos resultados.

1.8 – Bibliografia

1. R.T. **Sanderson**, *Simple Inorganic Substances*, R.B.Krieger Publishing Company, 1989
2. R.J. **Cotter** and M. Matzner, *Ring forming polimerizations* , Academic Press, 1972
3. J. **Robertson**, *Diamond and Related Materials* 6 (1997) 212-218
4. J.C. **Angus** and C.C. Hayman, *Science* 241, 913 (1989). Revisão de diamond-like.
5. J. **Robertson**, *Prog.Solid St.Chem.* Vol.21, pp 199-333, 1991
6. J. **Robertson**, *Adv. Phys.* 35, 317, 1986
7. J.H.**Kaufman**, S.Metin and D.D. Saperstein, *Phys.Rev.B*, 39, 13053 (1989)
8. A. **Liu**, M. L. Cohen, *Science*, Vol. 245, 842, 1989
9. J.K. **Walters**, R.J. Newport, *J. Phys.: Condens. Matter.*, 4739, 1996
10. F. **Alvarez** , N.M.Victoria, P.Hammer, F.L.Freire Jr. and M.C. dos Santos, *Appl. Phys.Lett.*, 73, 1065 (1998).
11. N.M. **Victoria**, P.Hammer, M.C. dos Santos, and F. Alvarez. *Phys.Rev.B*, 61, 1083-1087 (2000)
12. P.**Hammer**, N. Victoria and F. Alvarez, *J. of Non Crystalline Solids*, 227-230, 1998
13. P.**Hammer**, N. Victoria and F. Alvarez, *J. Vac. Sci. and Technol. A*, 16(5), Sep/Oct 1998
14. P.**Hammer**, N. Victoria and F. Alvarez, *J. Vac. Sci. and Technol. A*, 18 (5), Sep/Oct 2000

CAPÍTULO II

Método de deposição de filmes por pulverização assistida por feixe de íons (IBAD) e técnicas de caracterização

2.1 - Introdução

Os filmes finos, camadas de material de espessura da ordem de alguns microns ou menor, são adequados para uma diversidade de aplicações tecnológicas, especialmente na área da óptica e da eletrônica.

Para a obtenção desses filmes finos existem numerosos métodos¹, em todos os quais temos que conseguir a chegada dos átomos precursores até um substrato onde se depositam para formá-lo. No caso do a-CN_x:H temos carbono, nitrogênio e hidrogênio como constituintes. Podemos dizer que a principal mudança de um método para outro está na forma química e na energia com que esses átomos precursores chegam ao substrato². Os filmes estudados neste trabalho de tese foram obtidos pelo método de Pulverização (*sputtering*) Assistida por Feixe de Íons^{3,4,5,6}, abreviada como IBAD devido às palavras inglesas. Neste capítulo faremos uma descrição detalhada deste método, das características das deposições realizadas e dos aspectos gerais das técnicas de caracterização usadas.

2.2 - Pulverização assistida por feixe de íons (IBAD)

Na **Figura 2.1**, temos um esquema da câmara de deposição utilizada. Os precursores sólidos, como é o caso do grafite de alta pureza (99,99%) que usamos como fonte de carbono, são colocados em forma de alvo na frente do chamado canhão de pulverização (*sputtering*), de onde provêm íons acelerados com energias cinéticas de até 1500 eV. O impacto destes íons no alvo arranca átomos de carbono que, pela geometria do sistema, atingem os substratos (silício mono-cristalino e vidro, em geral) onde se formam os filmes a serem estudados. Simultaneamente a este processo, um outro canhão chamado de assistência (*assisting*) emite íons acelerados, de menor energia, que atingem o filme em

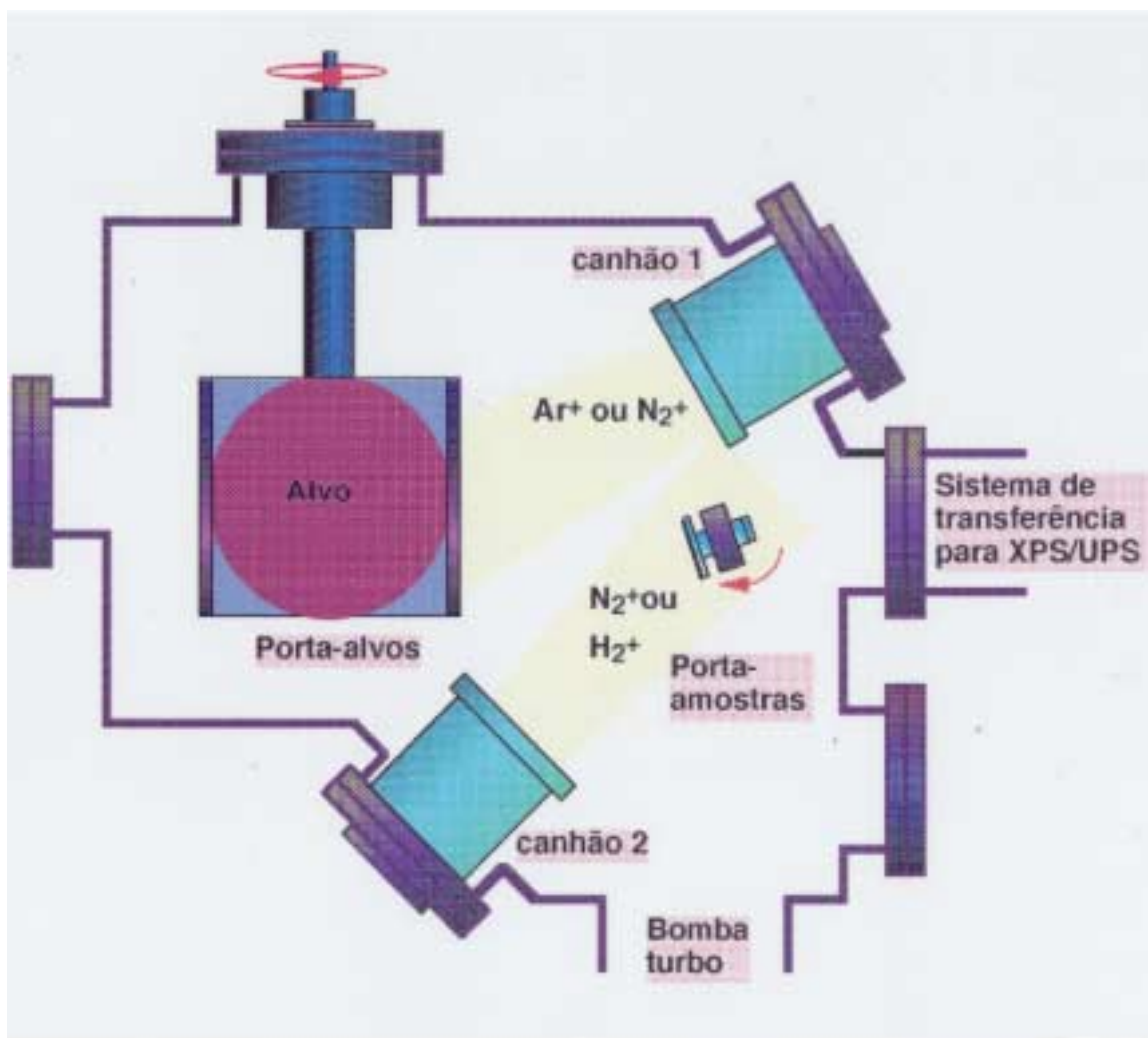


Figura 2.1 – Corte transversal da Câmara de Pulverização Assistida por Feixe de Íons (IBAD)⁶.

formação contribuindo para variar as suas características. Os íons são gerados mediante à criação de um plasma gasoso dentro das *células de Kaufman* e acelerados mediante campos elétricos, como será descrito na seção seguinte. O fluxo de gás é mantido constante mediante controladores de fluxo⁶. A pressão total foi mantida da ordem de 3.8×10^{-3} mbar.

Neste trabalho foram usados nitrogênio, argônio e hidrogênio gasosos, individualmente ou combinados, de acordo com as necessidades da deposição em curso. Também se realizaram alguns estudos especiais com os isótopos N^{15} e deutério^{3,4}. O sistema tem uma bomba turbomolecular que mantém a pressão base da câmara menor a 10^{-4} Pa.

2.3 - Células de Kaufman

Os componentes essenciais da câmara de IBAD são os canhões e o coração dos mesmos são as chamadas células de Kaufman⁷ (**Figura 2.2**). Consistem num compartimento até onde chegam os gases precursores e no qual existe um filamento emissor de elétrons (cátodo). Esses elétrons percorrem o caminho desde o filamento até as paredes do compartimento, que estão a um potencial maior (ânodo). No caminho, cuja trajetória é aumentada mediante um campo magnético, atingem moléculas gasosas, ionizando-as e criando assim um plasma formado por espécies atômicas e moleculares, carregadas e neutras, e por elétrons. O movimento posterior dessas partículas é guiado pelos campos elétricos aplicados de forma tal que os íons são acelerados em direção ao substrato. As conexões elétricas necessárias também estão indicadas na **Figura 2.2**.

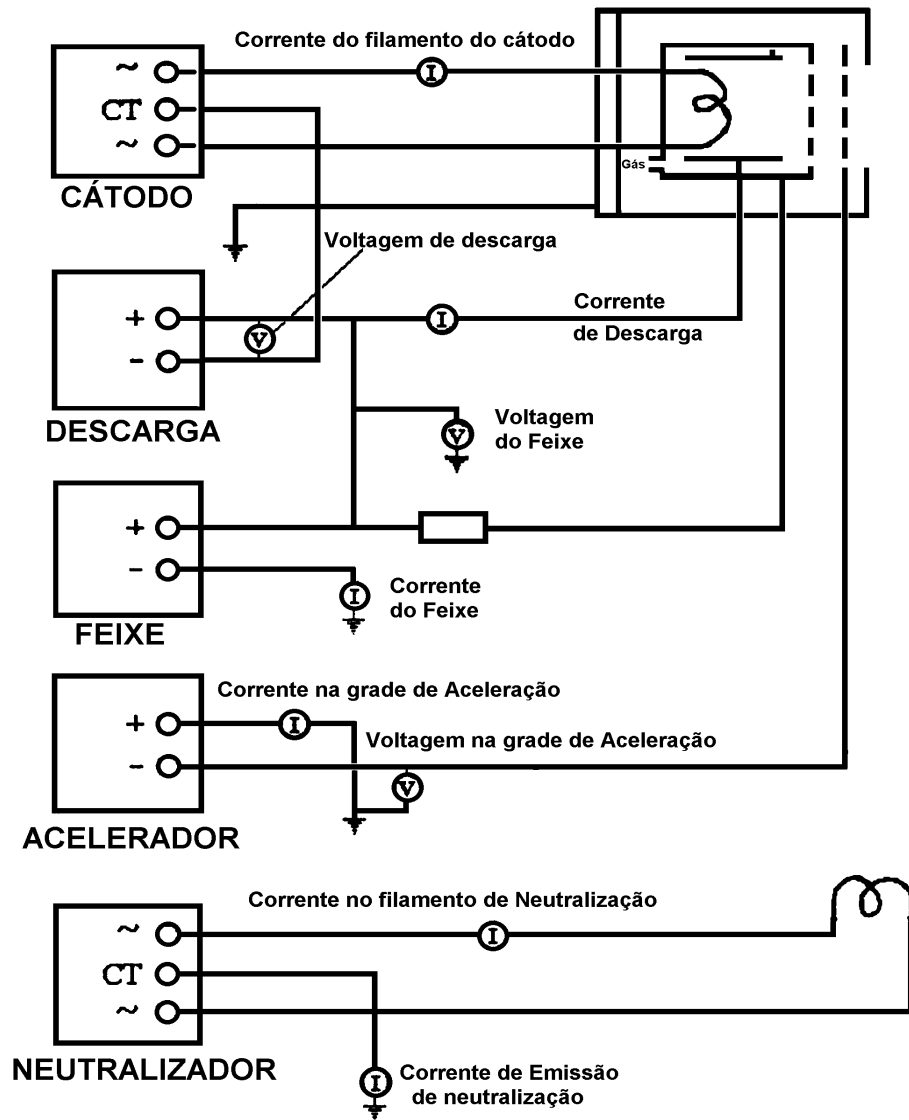


Figura 2.2 – Corte transversal de célula de Kaufman e esquema das conexões elétricas à eletrônica de controle.

2.4 - Mecanismos de produção do filme

Os mecanismos das reações que levam à formação de um filme envolve vários processos ^{7,8}, indicados na **Figura 2.3**. A composição do filme em crescimento é o resultado da somatória de efeitos de processos de deposição e também de perda de material dentro do filme.

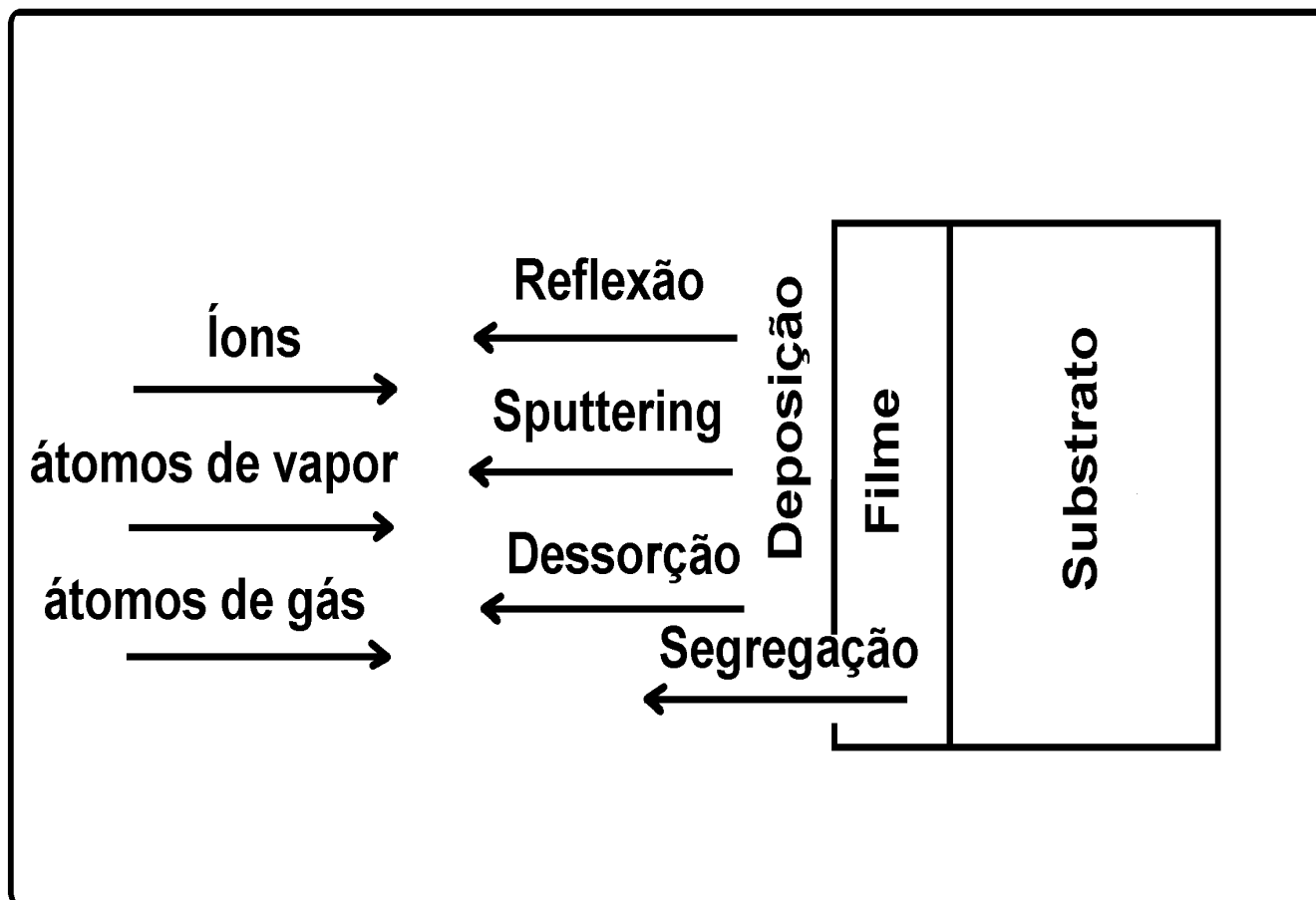


Figura 2.3 – Mecanismo de deposição: esquema dos processos atuantes durante a deposição de um filme fino

Os átomos que ficam no material provêm de :

- deposição de átomos, íons ou grupos de eles (moléculas) provindos da pulverização do alvo,
- implantação de partículas energéticas (iônicas e neutras) provindas do canhão de assistência,
- chegada de átomos provindos da fase gasosa e não acelerados em canhões

E os que saem:

- Reflexão na superfície;
- Pulverização (*sputtering*) , ou seja átomos que são arrancados do filme pelo efeito do impacto dos átomos ou íons que chegam;
- Dessorção, ou seja saída de átomos que tinham ficado ligados fracamente no interior (absorção) ou a superfície (adsorção) do filme mas conseguem sair
- Segregação: expulsão de espécies produzidas por processos químicos e de difusão dentro de filme.

O predomínio de um ou outro processo dependerá da quantidade, energia e natureza química dos átomos e espécies atômicas que chegam, e da temperatura do substrato. Daí em diante, a produção do filme ou de espécies voláteis que saem dele serão determinados por considerações cinéticas (velocidade relativa de cada reação) e termodinâmicas (umbral energético necessário para que aconteça cada reação, E_a), como ilustrado na **Figura 2.4**. Por exemplo, para o processo de deposição de a-CN temos que as moléculas de N_2^+ (ionizadas nos canhões) são aceleradas para atingir o alvo de C grafite produzindo diversos intermediários, entre eles C_2^- e $C\equiv N^-$, vencendo a primeira barreira de energia da figura 2.4. Essas espécies atingem a superfície do filme em formação e se depositam, vencendo a

segunda barreira de energia, como ilustrado na figura. Para cada espécie química varia o número e altura das barreiras.

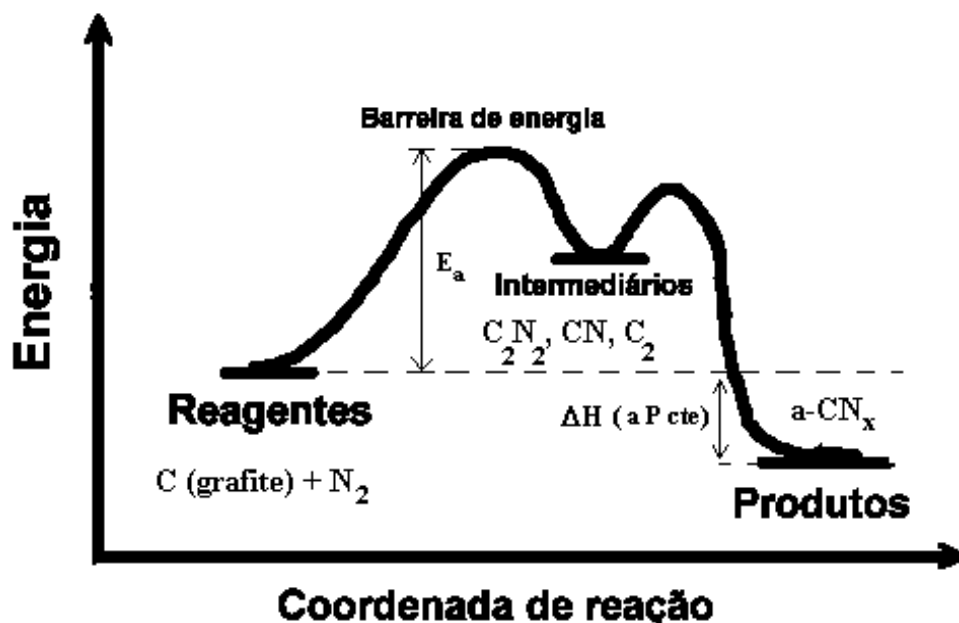


Figura 2.4 – A relação entre alguns dos processos energéticos que acontecem para a formação dos filmes de a-CN_x é representada num diagrama de perfil de energia. A coordenada de reação representa mudanças na geometria, estrutura e forma química das espécies químicas envolvidas.

2.4.1 - Relação I/A

Um parâmetro importante bastante usado para caracterizar os processos de deposição de IBAD é o número de íons provindos do canhão de assistência por cada átomo que se deposita. Para determinar esta relação realiza-se primeiro uma deposição sem usar o canhão de assistência e mede-se a espessura (d) num perfilômetro. Usando a área do substrato (S), a espessura (d) e a densidade (ρ) aproximada conhecida do material, o número de Avogadro (N), a massa atômica ou molecular (M) e o tempo de deposição (t) facilmente calculamos o número de átomos que se depositam por unidade de tempo (A):

$$A = S \cdot d \cdot \frac{\rho}{M} \cdot \frac{N}{t}$$

Numa medida independente, colocando um eletrodo polarizado negativamente (copo de Faraday) no lugar do substrato onde se deposita o filme e medindo a corrente no circuito com um eletrômetro ou amperímetro (**Figura 2.5**), podemos avaliar a corrente de íons (I). Esta medida tem principalmente valor comparativo e não absoluto, dadas as dificuldades experimentais para evitar correntes provenientes por exemplo dos elétrons secundários que se formam no próprio eletrodo². Tendo o valor da intensidade da corrente elétrica facilmente convertamos a número de cargas dividindo pela carga do elétron (e):

$$I = i \text{ (coul/seg.)}/e$$

O interessante do parâmetro I/A é que ele está ligado, pela sua natureza, aos aspectos cinéticos mencionados da formação do filme e, ao mesmo tempo, está diretamente controlado por parâmetros instrumentais que podem ser facilmente variados. Então, uma experiência planejada em função da variação de I/A tem uma alta chance de registrar possíveis mudanças nos mecanismos de formação do material. Nas seções seguintes vamos utilizar esse parâmetro para caracterizar alguns aspectos do processo de deposição de a-C, a-CN_x e a-CN_x: H.

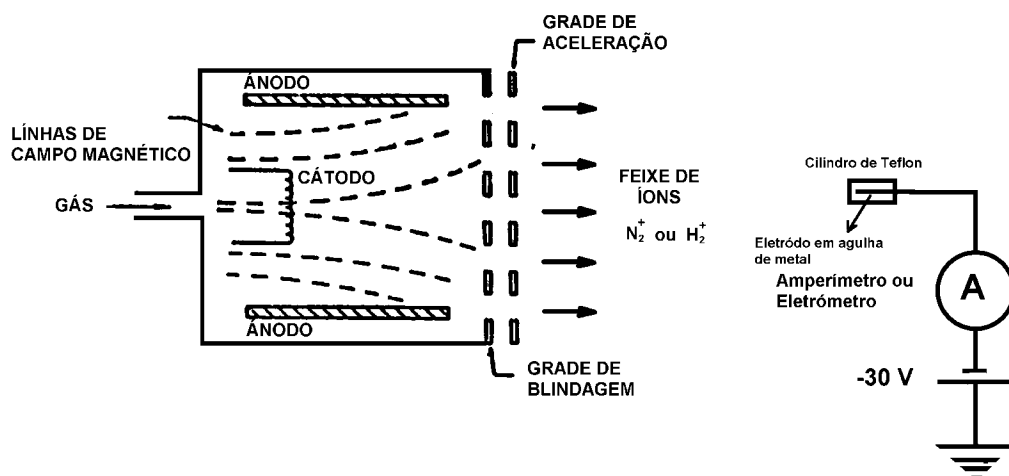


Figura 2.5 – Medida da intensidade de corrente de íons. O feixe de íons positivos é atraído pela polaridade do eletrodo polarizado negativo. A geometria desse eletrodo (Faraday cup) tem que ser tal que não favoreça a produção de elétrons secundários.

2.5 Técnicas de caracterização

Uma vez depositado o material é necessário proceder à sua caracterização. As técnicas utilizadas neste trabalho se descrevem aqui como referência, e serão tratadas com mais detalhes nos capítulos correspondentes.

2.5.1 - Espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS)

É medida transferindo a amostra em vácuo para a câmara de análise imediatamente após o término da deposição, o que impede a contaminação do filme pela atmosfera. Utiliza-se a linha $K\alpha$ do alumínio (de 1486,6 eV e largura de 0.85 eV), e os fotoelétrons emitidos pelo material são detectados por meio de um sistema analisador que os coleta em janelas de 10 eV, com 0.3 eV de resolução. Mediante as áreas integradas dos picos N 1s e C

1s do nível de caroço do C e o N (corregidas pela seção de choque) obtemos a concentração de nitrogênio no filme. Conforme a posição (deslocamento químico) e forma relativa do pico ou das suas componentes se fazem estudos estruturais, como veremos no *Capítulo III*, dedicado a XPS. Uma noção da densidade do material pode ser obtida mediante o pico devido aos plasmons, pico satélite do pico C 1s, como veremos no *Capítulo VII* (ver ref. Hufner⁹, Moulder¹⁰, Briggs¹¹).

2.5.2 - Espectroscopia de fotoelétrons no ultravioleta (UPS)

É medida também sem quebrar o vácuo, utilizando a linha He II, de 40.8 eV de uma lâmpada ressonante de He. Fornece informação sobre a densidade de estados da banda de valência. A resolução também foi de 0.3 eV. Os parâmetros importantes aqui são o topo da banda de valência do material (*leading edge*, LE) e as posições e evolução dos picos que nos permitem descobrir mudanças estruturais^{9,10,11}.

2.5.3 – Espectroscopia óptica de transmissão no ultravioleta e visível (UV-VIS)

Foi medida num espectrômetro comercial Lambda 9. Neste trabalho usamos basicamente as medidas de transmitância (relação entre a potência luminosa transmitida pelo filme e a potência incidente) que nos permite analisar a densidade de estados eletrônicos do material através da absorção de luz devida a transições eletrônicas inter ou intra banda. O parâmetro principal que resume a informação desta análise é o *gap* de Tauc (E_{Tauc}). Ver ref. Pankove¹².

2.5.4 – Espectroscopia óptica de transmissão no infravermelho (IR) e espalhamento Raman

São técnicas complementares que permitem analisar a densidade de estados vibracionais das ligações atômicas do material, que aparecem como picos no espectro.

Provêm de uma informação detalhada da estrutura que deve ser analisada em conjunto com outras técnicas devido à sua complexidade. A posição dos picos depende da força das ligações e serve para identificá-las. A intensidade dos picos está relacionada no IR à variação do momento dipolar da ligação, e no *Raman*, à da polarizabilidade (sendo também interessante para nós a dependência com o coeficiente de absorção do material), durante a transição vibracional. Os espectros IR foram medidos num espectrômetro FTIR Nicolet 850, em atmosfera de N₂. Os espectros Raman foram medidos num sistema Micro-Raman, com linhas de excitação de 520.8 nm (laser Kr) e 488 nm (laser Ar). Ver Ref. Colthup^{13, 14}.

2.5.5 - Técnicas nucleares

Para a medida da concentração de hidrogênio se utilizou ERDA¹⁵ (*elastic recoil detection analysis*). Como técnica comparativa para medida de [N] se usou RBS¹⁶ (*Rutherford Backscattering Spectrometry*). Enquanto RBS mede o recuo elástico das partículas do feixe de He⁺ (2MeV) incidente sobre a amostra, ERDA mede as partículas que são ejetadas elasticamente das amostras em um ângulo dianteiro após uma colisão elástica com He⁺ de 2.2 MeV.

2.6 - Deposição de a-CN_x com [N] variável

Neste experimento (**Tabela 2.6**) utilizou-se um feixe de íons argônio com energia de 1500 eV e uma corrente de 90 mA para pulverizar o alvo de grafite de alta pureza. O filme de C em formação (sobre substratos de Si (111) polido e vidro *Corning*) foi assistido por um feixe de íons de nitrogênio de 100 eV. A temperatura do substrato manteve-se a 150 °C. Para obter filmes com uma concentração crescente de N, a corrente do feixe de assistência I(N₂⁺/cm²s) foi variada de 1 a 28 mA. Para obter concentrações maiores a 26 at.% N foi necessário usar N₂ também no canhão de sputtering, atingindo um máximo de 32 at.% nesta série. O número de átomos de carbono que chegam ao substrato (A) se manteve constante. A corrente de íons foi medida com um eletrodo colocado no lugar do substrato e polarizado a -30 V. O fluxo de carbono foi calculado como indicado na seção anterior. A pressão total de deposição foi mantida em 3.8 x 10⁻¹ Pa. A pressão de base da câmara, bombeada por uma bomba turbo-molecular de 450 L/s, foi de aproximadamente 2 x 10⁻⁵ Pa (2x 10⁻³ mbar).

AMOSTRA	Canhão Assis. V mA		Canhão Sputt. V mA		Fluxo Ass. sccm	Fluxo Sp. sccm	Esp. nm	[N] at. %	[H] at. %
CN76	100	15	1500	50	1.0 N ₂	2.5 N ₂	140	32	-
CN73	100	19	1500	90	1.15 N ₂	2.0 Ar	380	25	-
CN68	100	2.5	1500	90	1.0 N ₂	2.0 Ar	420	18	-
CN67	100	1.1	1500	90	1.0 N ₂	2.0 Ar	400	12	-
CN66	100	1.1	1500	90	0.4 N ₂	2.5 Ar	370	8	-
C64	50	10	1500	50	2.5 Ar	2.5 Ar	330	0	-
CN90	100	10	1500	50	1.0 N ₂	2.0 Ar	220	26	-
CN ¹⁵ 91	100	10	1500	50	1.0 N ¹⁵ ₂	2.0 Ar	220	26	-
CNH26	75	5.0	1500	90	2.0 N ₂ 5.7 H ₂	2.5 N ₂	240	21	14%
CNH25	75	2.0	1500	90	2.0 N ₂ 3.3 H ₂	2.5 N ₂	290	20	10%

Tabela 2.6 – Parâmetros de Deposição (Voltagem e Corrente) dos Canhões de Assistência e Pulverização (Sputtering), Espessura e Concentração de Nitrogênio e/ou Hidrogênio dos filmes resultantes.

2.6.1 - Influência de I/A

Na **Figura 2.7**, vemos como variam a concentração de nitrogênio e a taxa de deposição em função da relação I/A, ou seja $\frac{n_{N_2^+}}{n_C}$. A concentração de N aumenta rapidamente até 10 at.% para valores de I/A= 0.2, mantendo posteriormente um crescimento quase linear com tendência a saturação por volta de 35 at. % N (I/A>1.6). Simultaneamente, a taxa de deposição mostra uma importante diminuição acima de I/A=0.5. Estes comportamentos são indícios da existência de reações paralelas à formação do filme que estão competindo pelos reagentes e que ficam favorecidas termodinamicamente a partir de I/A entre 0.2 e 0.5. Notemos que para I/A = 0.5 N₂⁺/C está chegando ao substrato igual quantidade de átomos de C e N, e, no entanto, só temos [N] = 20% no filme. Isto indica que existem reações paralelas que consomem principalmente nitrogênio em forma de compostos voláteis que escapam do filme.

Este processo de “ataque químico” que acontece nos filmes tem sido estudado^{17, 18} com mais detalhe por Hammer *et al.*, que verificaram, mediante espectrometria de massas, a presença de ciano-compostos voláteis na câmara de deposição, principalmente cianogênio (C_2N_2), assim como radicais $CN^\cdot$ e HCN . Por exemplo, se chamamos como R e R' dois radicais unidos ao filme, facilmente pode acontecer uma reação do tipo: $R=N-C-C-N=R' \Leftrightarrow R=R' + N\equiv C-C\equiv N$ (cianôgeno volátil), ou também pode acontecer na fase gasosa que: $CN^\cdot + CN^\cdot \Leftrightarrow N\equiv C-C\equiv N$, dando os efeitos mencionados. Por outro lado, a recombinação de átomos de nitrogênio para dar N_2 tem alta probabilidade de acontecer dentro da câmara, como é revelado pela baixa concentração relativa de nitrogênio que conseguimos introduzir nos filmes.

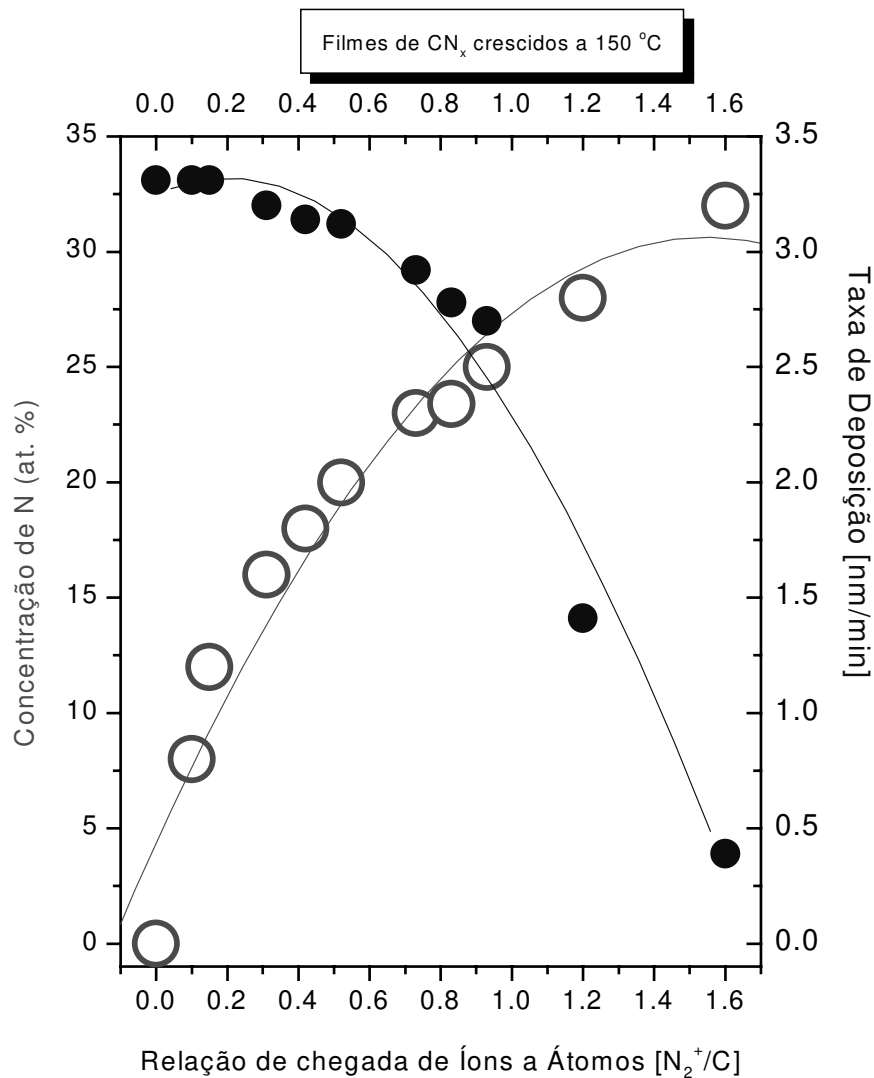


Figura 2.7 – [N] (○) e Taxa de deposição (●) em função da relação entre o número de íons de nitrogênio providos do canhão de assistência e o número de átomos de carbono providos da pulverização

Resumindo, a concentração de nitrogênio obtida nos filmes pela técnica aqui utilizada (IBAD) e nas condições explicitadas está limitada a um valor máximo perto de 35 at.% N, devido à presença de reações paralelas que produzem compostos voláteis e que competem com a deposição do filme diminuindo progressivamente a taxa de deposição até não obter mais filme para valores de I/A maiores que 1.6 (correspondente à chegada de quase o quadruplo de átomos de N com relação a C).

2.7 - Deposição de a-CN_x:H (material hidrogenado) com [H] variável

Nesta seção veremos as características da deposição de uma série de amostras preparadas com o intuito de obter uma concentração constante de N e uma concentração variável de H nos filmes para estudar o efeito do hidrogênio na estrutura e propriedades dos mesmos. No canhão de pulverização usamos íons nitrogênio com 1.5 keV e uma corrente de feixe de 90 mA para arrancar átomos de carbono do alvo de grafite. Simultaneamente o filme em crescimento foi bombardeado por uma mistura de íons N e H com 75 eV de energia cinética. A pressão parcial de hidrogênio: p_{H_2}/p_{Tot} foi mantida a 0; 40, 60 e 70 %, onde $p_{Tot} = p_{H_2} + p_{N_2}$ variou entre 2,5 e 12 mbar, e as correntes de feixe respectivas foram 1, 3, 5 e 10 mA, a uma temperatura de 150 °C .

Na **Figura 2.8**, podemos notar a diminuição da taxa de deposição e aumento da relação I/A em função da pressão parcial de hidrogênio. Para uma relação I/A maior que 0.5, ou seja, quando o número de átomos de N e H (notar que os íons N_2^+ e H_2^+ têm 2 átomos) que chegam ao substrato é igual ao número de átomos de carbono não foi possível obter filmes. Os motivos são análogos ao caso não hidrogenado: formação de espécies voláteis a partir de um certo grau de bombardeamento, só que na presença de hidrogênio o número de espécies voláteis que podem se formar é maior, como podemos ver na **Tabela 2.9**. Os parâmetros principais de deposição e caracterização para estes filmes estão resumidos na **Tabela 2.10**. No *apêndice I* encontramos uma tabela geral incluindo as características da maioria dos filmes depositados neste trabalho de tese.

2.8 - Resumo

A câmara IBAD permite deposições onde a energia e a quantidade dos íons e átomos que chegam a se depositar, a temperatura do substrato e o fluxo de gás podem ser controlados independentemente. Estas características foram aproveitadas para a produção de a-CN_x com concentrações crescentes de N e de a-CN_x:H com concentração fixa de N e variável de H, entre outras séries. Em ambos casos se detecta um valor limite da relação entre o número de átomos (A) que chegam ao substrato por pulverização (*sputtering*) do alvo de grafite, e o número de íons (I) que chegam desde o canhão de assistência (I/A) a partir do qual não conseguimos depositar o filme.

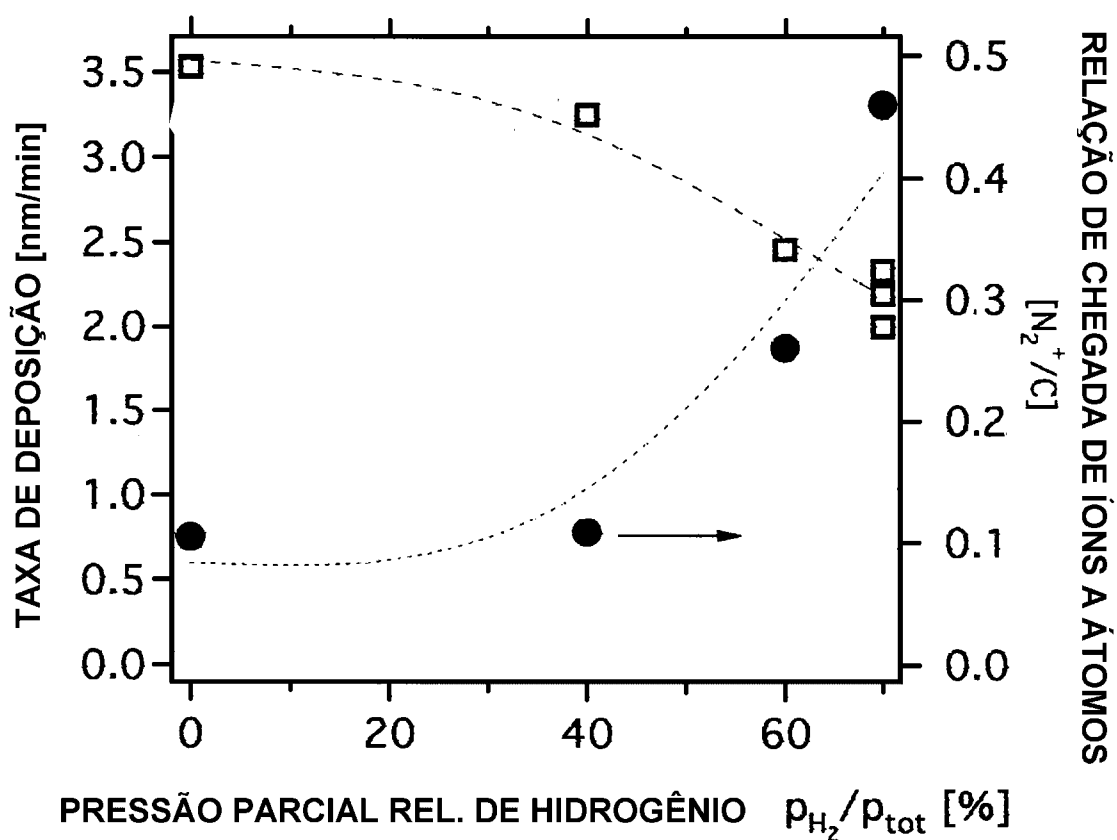


Figura 2.8 – Taxa de deposição e relação I/A em função da pressão parcial de hidrogênio para a-CN_x hydrogenado obtido por IBAD

O motivo é a formação de espécies voláteis gasosas que competem pelo carbono e principalmente nitrogênio do filme, e que ficam favorecidas termodinamicamente para valores de I/A acima de um certo limite (a temperatura de substrato constante).

O efeito é mais marcante para materiais hydrogenados, devido ao maior número de espécies voláteis possíveis. Se estabelece um limite então, para a concentração máxima de

O motivo é a formação de espécies voláteis gasosas que competem pelo carbono e principalmente nitrogênio do filme, e que ficam favorecidas termodinamicamente para valores de I/A acima de um certo limite (a temperatura de substrato constante).

O efeito é mais marcante para materiais hidrogenados, devido ao maior número de espécies voláteis possíveis. Se estabelece um limite então, para a concentração máxima de

nitrogênio que é possível atingir com esta metodologia, que é de 35 at.% para a-CN_x, e menor a este valor para amostras hidrogenadas.

Nome	Fórmula	Ponto de Fusão °C	Ponto de Ebulição °C
Nitrogênio	N₂	-209	-196
Metilamina	CH₃NH₂	-94	-7
Dimetilamina	(CH₃)₂NH₂	-96	8
Etanamina	CH₃CH₂NH₂	-81	17
Propanamina	CH₃CH₂CH₂NH₂	-83	49
Cicloexilamina	C₆H₁₁-NH₂	-18	134
Anilina	C₆H₅-NH₂	-6	184
Difenilamina	C₆H₅-NH-C₆H₅	54	302
Cianogênio	N≡C-C≡N	-27,9	-21,2
Ácido Cianídrico	HCN	-14	-26

Tabela 2.9 – Espécies voláteis possíveis na formação de nitreto de carbono amorfo hidrogenado

Amostra Nº	T_{subs} (°C)	P_{H2} (%)	[H] (at.%)	[C] (at.%)	[N] (at.%)	ρ_m (g/cm³)	E_{Tauc} (eV)
CN23	150	0	0.0	78.0	22.0	2.20	0.05
CN25	150	40	10.0	71.5	18.5	1.90	0.35
CN26	150	60	14.0	67.5	18.5	1.80	0.75
CN27	150	70	17.0	67.0	16.0	1.75	1.05

Tabela 2.10 – Parâmetros de deposição de nitreto de carbono amorfo **hidrogenado**. Pela sua ordem: temperatura de substrato, pressão parcial de hidrogênio na câmara (em percentagem), concentração de hidrogênio no filme medida por ERDA, concentração de carbono e nitrogênio medidas por XPS, densidade calculada por RBS, energia do gap de Tauc obtido por medidas ópticas

2.9 - Bibliografia

6. J. **Robertson**, Prog.Solid St.Chem. Vol.21, pp 199-333, 1991
7. B. **Chapman**, *Glow discharge Processes*, John Wiley & Sons, Nova Iorque, 1980
8. F. **Alvarez.**, N.M.Victoria, P.Hammer, F.L.Freire Jr. and M.C. dos Santos, Appl. Phys.Lett., 73, 1065 (1998).
9. N.M.**Victoria**, P.Hammer, M.C. dos Santos and F. Alvarez, Phys.Rev.B, 61, 1083-1087 (2000)
10. P.**Hammer**, N. Victoria and F. Alvarez, J. of Non Crystalline Solids, 227-230, 1998
11. P.**Hammer**, N. Victoria and F. Alvarez, J. Vac. Sci. and Technol. A, 16(5), Sep/Oct 1998
12. F.A. **Smidt**, Int. Mat. Rev., Vol. 35, No. 2, 61-128
13. D.**Van Vechten**, G.K. Hubler, E.P. Donovan and F.D. Correll, J. Vac. Sci. Technol.A 8 (2), Mar/Apr 1990
14. S. **Hufner**, Photoelectron Spectroscopy: principles and applications. Springer –Verlag 1996. 2nd Edition.
15. J.**Moulder**, W. Stickle, P. Sobol, K. Bombem, *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin Elmer Corporation, 1992
16. D.**Briggs** and M. Seah, *Practical Surface Analysis*, John Wiley & Sons, New York, 1983
17. J.I. **Pankove**, Optical Processes in Semiconductors. Dover Publications Inc. New York, 1983
18. N. **Colthup**, Daly, L; Wiberley, S; Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy, Springer-Verlag , 1964.
19. N. **Colthup** , L.H. Daly and S.E. Wiberly in *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, Springer-Verlag, 1983.
20. W.**Chu**, J.Mayer, M.Nicolet , *Backscattering Spectrometry*, Academic Press, 1978
21. M.**Willemsem**, A. Kniper, L. Van Ijzendoorn e B. Faatz, *High Energy and Heavy Ion Beam in Materials Analysis*, MRS Materials
22. P. **Hammer**, M.A.Baker, C.Lenardi, W.Gissler, Thin Solid Films 290-291, 107 (1996)
23. P. **Hammer**, and W.Gissler, Diamond and Related Materials 5, 1152 (1996)

CAPÍTULO III

Estudo do material por espectroscopia de fotoelétrons de raios x (XPS)

3.1 - Fotoemissão em a-CN:H.

3.1.1 -Características gerais

A irradiação do material em estudo com luz proveniente de uma fonte de raios X produz a interação necessária para a produção de elétrons fotoemitidos pertencentes aos níveis eletrônicos de caroço dos átomos constituintes do material. Neste estudo os principais átomos constituintes são carbono, hidrogênio e nitrogênio. Na **Figura 3.1**, temos a distribuição dos elétrons fotoemitidos pela ação de fótons correspondentes a linha $K\alpha$ do alumínio de 1486,6 eV . Na **Figura 3.2**, vemos em forma esquemática a origem dos picos e descontinuidades que aparecem no gráfico que contabiliza o número de elétrons fotoemitidos para cada energia de ligação dos elétrons do material. Na prática o que o aparelho mede é a energia cinética dos fotoelétrons.

No processo de fotoemissão direta parte da energia do fóton incidente é necessária para compensar a função de trabalho do material (energia necessária para que um elétron livre no sólido consiga sair do mesmo). Uma outra parte da energia do fóton é necessária para tirar o elétron do nível em que ele se encontra e levá-lo para camadas superiores onde fica como elétron livre. O valor da energia necessária para que isso aconteça é específico de cada orbital atômico e é chamada Energia de Ligação. A análise efetuada nas próximas seções está baseada no processo de fotoemissão simples. Também existe informação contida nos picos satélites dos picos principais^{1,2,3} como veremos no *Capítulo VII*.

O hidrogênio não é detectado pelo XPS por causa da baixa seção de choque do orbital 1s desse pequeno átomo², e também por ter um único elétron nele. Esses dois fatores fazem com que picos correspondentes ao hidrogênio sejam desprezíveis se comparados com os picos dos outros elementos. É por isso que a medida da concentração de hidrogênio é feita por outras técnicas. No caso deste trabalho de tese foi feita por técnicas nucleares (ERDA).

Para uma exposição mais detalhada dos processos de fotoemissão e modelos utilizados para explicá-los referimos ao leitor a Hufner¹ pag. 37, Moulder² e Briggs³.

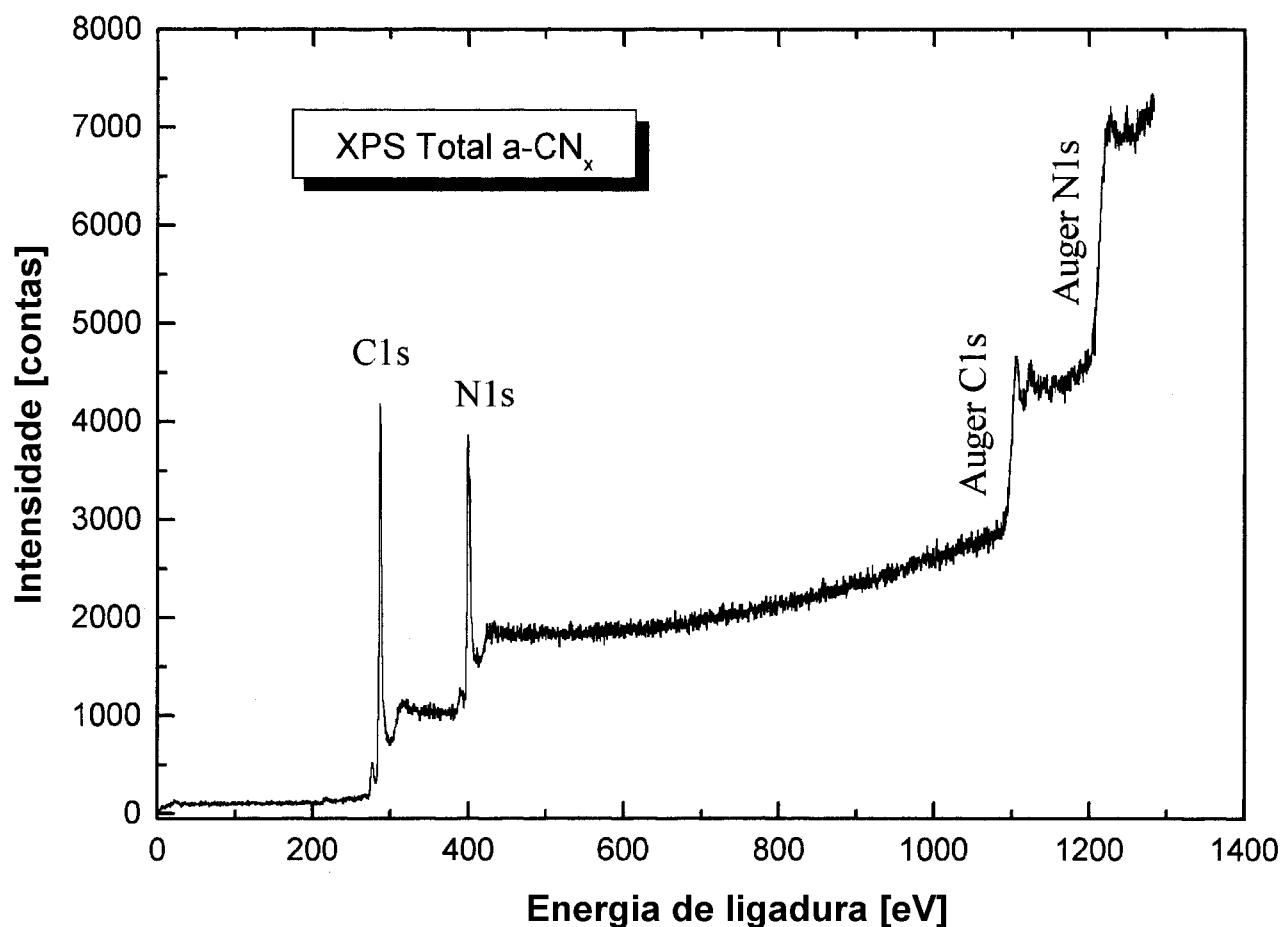


Figura 3.1 - Espectro total XPS mostrando número de fotoelétrons detectados para cada energia. A excitação é produzida pela linha $K\alpha$ do Al, de 1486 eV (RX). O espectro mostrado indica ausência de impurezas. Os picos de C1s e N1s são a posteriori obtidos com maior resolução, calculando-se a concentração relativa pela relação de áreas corrigida pela seção de choque e outros fatores menores.

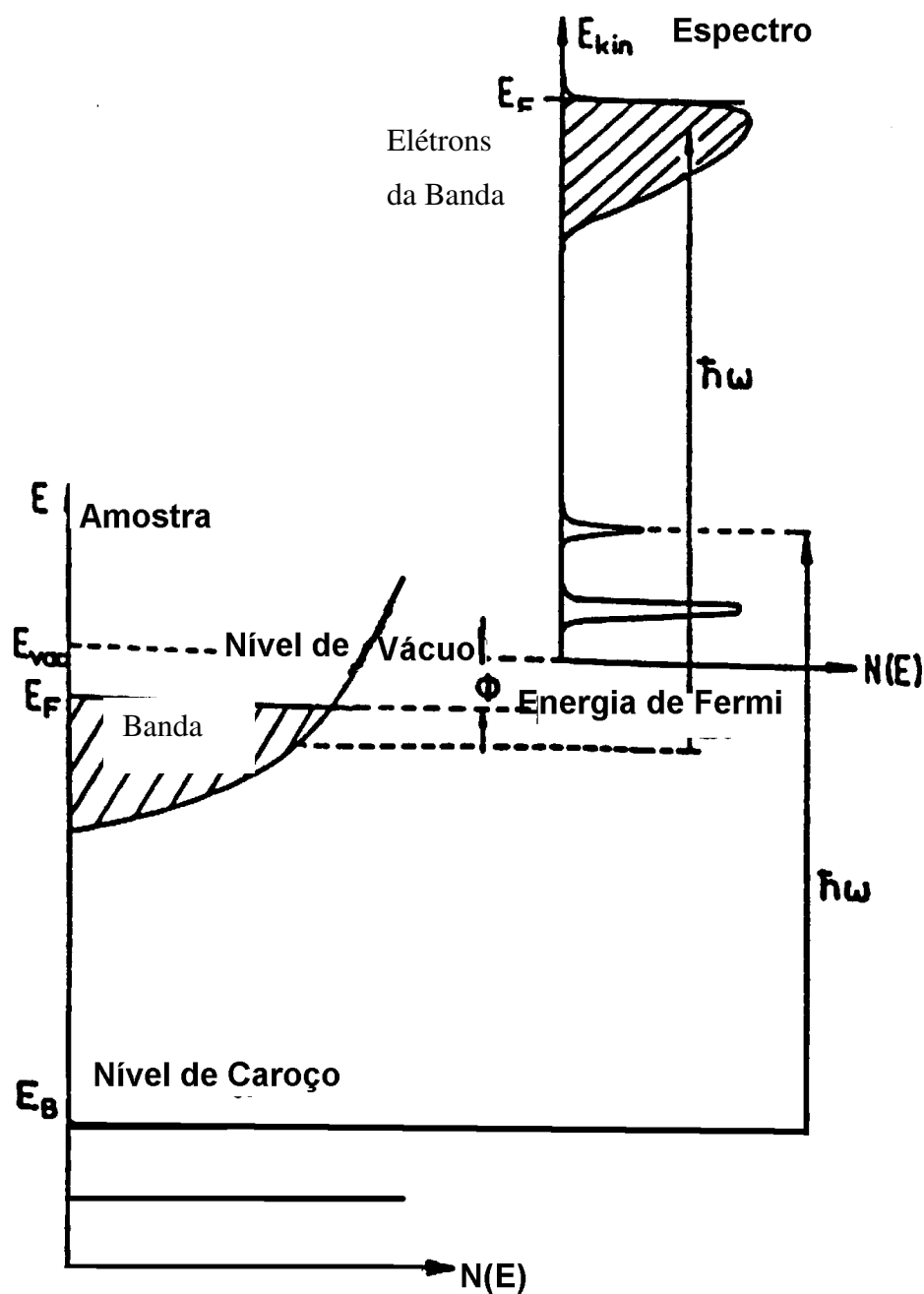


Figura 3.2 – Esquema ilustrando a relação entre a densidade de estados num sólido e a distribuição energética ($\hbar\omega$) dos fotoelétrons. A abcissa natural para os fotoelétrons é a energia cinética com o seu zero no nível de vácuo da amostra ($E_{\text{cin}} = \hbar\omega - |E_B| - \phi$). Os experimentalistas geralmente preferem usar E_B como abcissa. E_B é a chamada energia de ligação dos elétrons, que em sólidos está referida geralmente ao nível de Fermi, enquanto que para átomos e moléculas livres está referida ao nível de vácuo (Haufner¹).

3.1.2 - Linha de base dos espectros de fotoemissão

Só alguns dos elétrons fotoemitidos conseguem sair do material sem ter algum processo de dispersão inelástica, no qual eles perdem parte da sua energia e passam a formar parte do *background* do espectro (Hufner¹, pag. 124). Existem vários métodos possíveis para a subtração do *background* (Hufner¹, pag.141); tendo sido o Método de Shirley usado no nosso caso. O método considera os pontos anteriores à região do pico como referência para uma aproximação polinômica que aumenta linearmente com a energia, e que é posteriormente subtraída do pico. O procedimento já vem implementado em todos os espectrômetros comerciais, sendo então de fácil aplicação e foi aplicado neste trabalho cada vez que foi necessário eliminar o *background*.

3.2 - Medida da concentração atômica

Mediante a relação das áreas dos fotoelétrons emitidos por cada átomo corrigidas pela seção de choque do átomo (relacionada à probabilidade de um fóton excitar esse orbital atômico), e corrigida também pela energia cinética típica do fotoelétron emitido, consegue-se ter uma boa medida da composição atômica relativa do material. Por tratar-se de um valor relativo, o resultado é bem mais preciso, já que várias das incertezas sistemáticas dos fatores integrantes da fórmula se cancelam entre si, diminuindo o efeito da incerteza. As componentes mais importantes do erro são então as provindas de erros aleatórios, ou seja mudanças da situação instantânea de medida que só podem ser avaliados estatisticamente. Também o procedimento usado para eliminar a contribuição do *background* inelástico (Shirley, ref. Hufner¹) introduz erro aleatório por sub ou sobre estimativa do *background*. Com as condições de medida experimentais otimizadas para ter uma boa reprodutibilidade dos dados, podemos estimar um erro na concentração relativa da ordem de 3%, como mostrado no **Quadro 3.3**; ver Hufner¹, 68.

Intensidade de fotoemissão (Nº de elétrons)

$$I = B \cdot \sigma[\hbar\omega, \alpha, E(i,x)] \cdot \lambda_{\text{tot}}[E(i,x)] \cdot T(i,x) \cdot n(x)$$

Fator Instrument.

Seção de choque para fotoemissão de elétrons da camada “i” do átomo “x”.
 $\hbar\omega = 1486,6 \text{ eV}$
 $\alpha = \text{ângulo entre fóton incidente e elétron emitido.}$

Profundidade de escape

Coef. de Transmissão dos elétrons através da superfície

Densidade do elemento x

Para intensidades relativas:

$$\frac{I_{N1s}}{I_{C1s}} = \frac{\sigma_{N1s}}{\sigma_{1sC}} \cdot \left(\frac{E_{N1s}}{E_{C1s}}\right)^{0,71} \cdot \frac{n_N}{n_C}$$

com n_N e $n_C \sim [N]$ e $[C]$ (concentração em at. %, com $n_N + n_C = 100$)

então temos :

$$\frac{[N]}{[C]} = \frac{\sigma_{C1s}}{\sigma_{N1s}} \cdot \left(\frac{E_{C1s}}{E_{N1s}}\right)^{0,71} \cdot \frac{I_{N1s}}{I_{C1s}}$$

Aplicando método de propagação :

$$\frac{\Delta[N]}{[N]} + \frac{\Delta[C]}{[C]} = \frac{\Delta I_N}{I_N} + \frac{\Delta I_C}{I_C} + \frac{\Delta \sigma_C}{\sigma_C} + \frac{\Delta \sigma_N}{\sigma_N} + \frac{0,71 \cdot \left(\frac{E_C}{E_N}\right)^{-0,29} \cdot \frac{(\Delta E_C \cdot E_N - E_C \cdot \Delta E_N)}{(E_N)^2}}{\left(\frac{E_C}{E_N}\right)^{0,71}}$$

então

$$\frac{\Delta[N]}{[N]} \cong 3\%$$

Quadro 3.3 – Erro na medida de concentrações por XPS. Estima-se o erro a partir das incertezas instrumentais pelo método de propagação de erros.

3.3 - Deslocamento químico

A energia de ligação dos elétrons 1s do N e do C é sensível ao ambiente químico que os rodeia. Isso significa que a mudança de posição e/ou forma dos picos está associada a modificações na estrutura local. Uma forma de aprofundar-se na informação contida nestas mudanças é a realização de uma análise de componentes de um pico determinado. Se admite que cada ambiente químico corresponde a um pico de forma gaussiana (ou lorentziana, ou uma combinação linear delas), e se realiza um processo de decomposição do pico experimental em componentes (ver **Figura 3.4**), que é chamado também de deconvolução, embora não corresponde com o significado matemático dessa expressão. Esta decomposição nunca é única e deve ser analisada com olhos críticos não se limitando ao simples procedimento matemático. A importância de uma decomposição é que ela reflete e esclarece a interpretação que o pesquisador está fazendo dos resultados.

Uma vez obtidos os componentes individuais, eles devem ser relacionados com um ambiente químico determinado. Para fazer isso temos várias maneiras de proceder básicas:

- 1) analisar os ambientes químicos possíveis e usando conhecimentos básicos de química, em particular a eletronegatividade, determinar qual é a ordem esperada de energias para cada um;
- 2) comparar com bases de dados experimentais, buscando os valores de energia correspondentes as configurações esperadas;
- 3) realizar cálculos teóricos *ab-initio* ou semi-empíricos que aplicam os conhecimentos atuais da física atômica a cada ambiente químico⁴, retornando uma energia de ligação.

Neste trabalho se considerou satisfatória uma hipótese quando ela satisfaz sem contradições os três procedimentos.

Um outro aspecto a se levar em conta é que várias das conclusões que mostraremos aqui só podem ser obtidas com informações extras que provêm de outros tipos de análises. Estas conclusões serão explicadas com detalhe nos capítulos correspondentes.

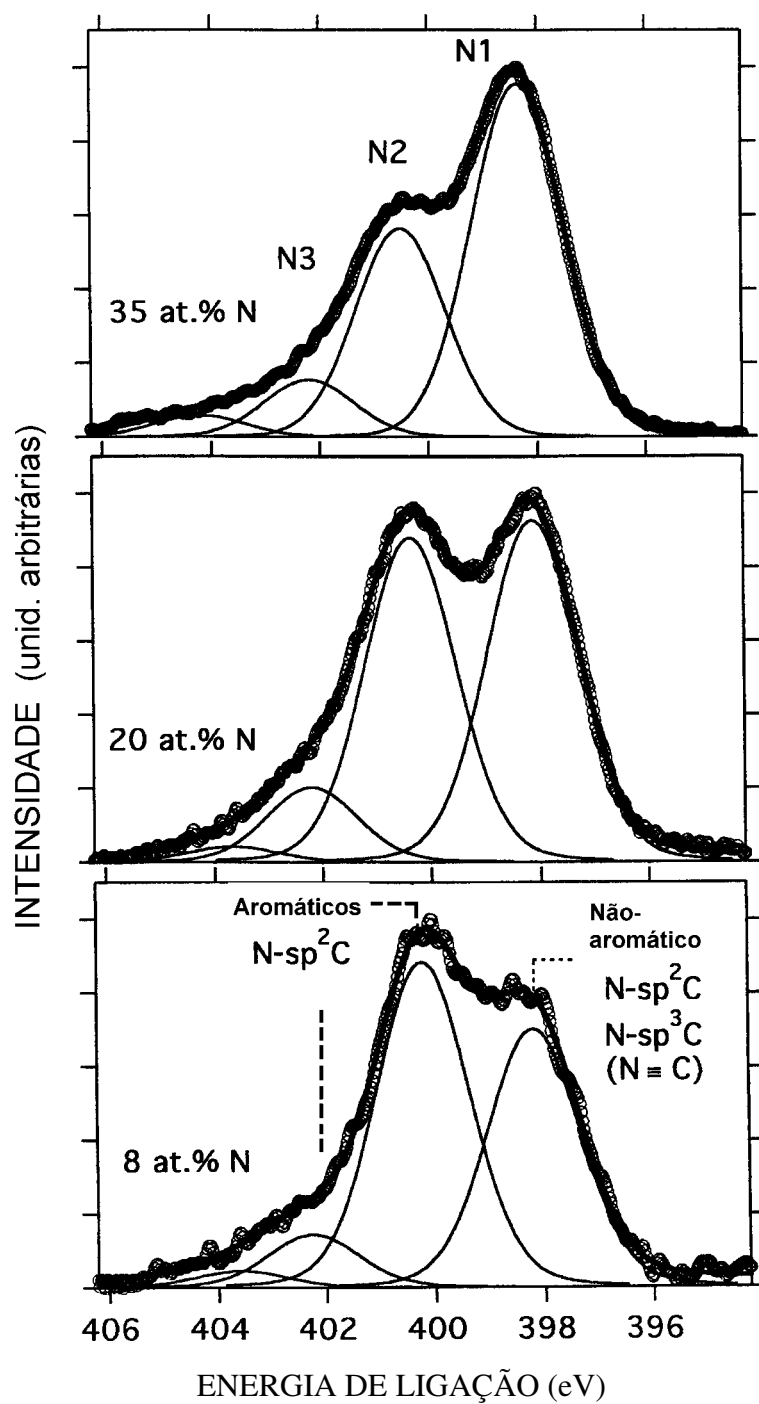


Figura 3.4 – Componentes *gaussianas* do pico N1s. A componente a 398,3 eV é associada a estruturas não aromáticas, fora do plano, predominantes a altas [N]. O componente a 400,5 eV é associado a estruturas aromáticas planas, com elétrons deslocalizados, predominantes a baixas concentrações de nitrogênio⁶.

3.4 - O Pico de XPS N 1s

O nitrogênio tem 7 elétrons, sendo a sua configuração eletrônica: $[N] = 1s^2 2s^2 2p^3$. Como vimos, os raios X conseguem excitar a camada 1s do nitrogênio gerando elétrons cujas energias de ligação estão entre 398 e 400 eV. A distribuição energética (forma do pico) dos elétrons emitidos nesta região é sensível ao ambiente químico ao redor do nitrogênio. A análise dos componentes correspondentes a distintos ambientes químicos que formam o pico de N 1s é bastante mais clara que no caso do pico de C 1s que analisaremos numa seção posterior. No N 1s (**Figura 3.4**) notaremos a presença de 2 picos claramente resolvidos em amostras não hidrogenadas, enquanto que no C 1s nunca encontramos picos resolvidos. Isto é devido em parte ao maior número de ambientes químicos diversos a que estão submetidos os elétrons do carbono, já que o carbono pode estar ligado com o nitrogênio ou com outro carbono e tem quatro ligações possíveis, enquanto que o nitrogênio só pode estar ligado a carbono (já que consideramos desprezível a probabilidade de dois nitrogênios estarem ligados entre si dentro do material, vista a facilidade que teriam para se liberar como N_2 gasoso) e tem só três ligações possíveis. Essa diversidade maior produz um continuum de energias possíveis para a emissão fotoelétrica do C1s. Mas se observamos que a largura do pico de N 1s é maior que a do C 1s deduziremos que essa “sensibilidade” tão diferente dos fotoelétrons do nível 1s de N e C tem que ter outra origem. Neste trabalho de tese a explicação desse fato é atribuída à existência no nitrogênio do par de elétrons isolados (*lone pair*), como explicaremos a continuação.

Os elétrons do par isolado do N constituem uma densidade eletrônica que pode passar de um estado bem localizado ao redor do núcleo do átomo de N em compostos não aromáticos (ver **Figura 3.5**) a um estado deslocalizado, compartilhando a carga desses dois elétrons entre vários átomos (ver **Figura 3.6** e referência Pine⁵, pág. 81). Isso produz uma diferença de densidade eletrônica no átomo de nitrogênio quando passa de uma configuração com respeito à outra, que é claramente detectada no XPS N 1s, em picos bem resolvidos a mais de 1 eV um do outro como veremos na próxima seção. O carbono também pode apresentar estruturas com elétrons deslocalizados ou localizados, mas ele não tem um par isolado que permita, analogamente ao que acontece com o nitrogênio,

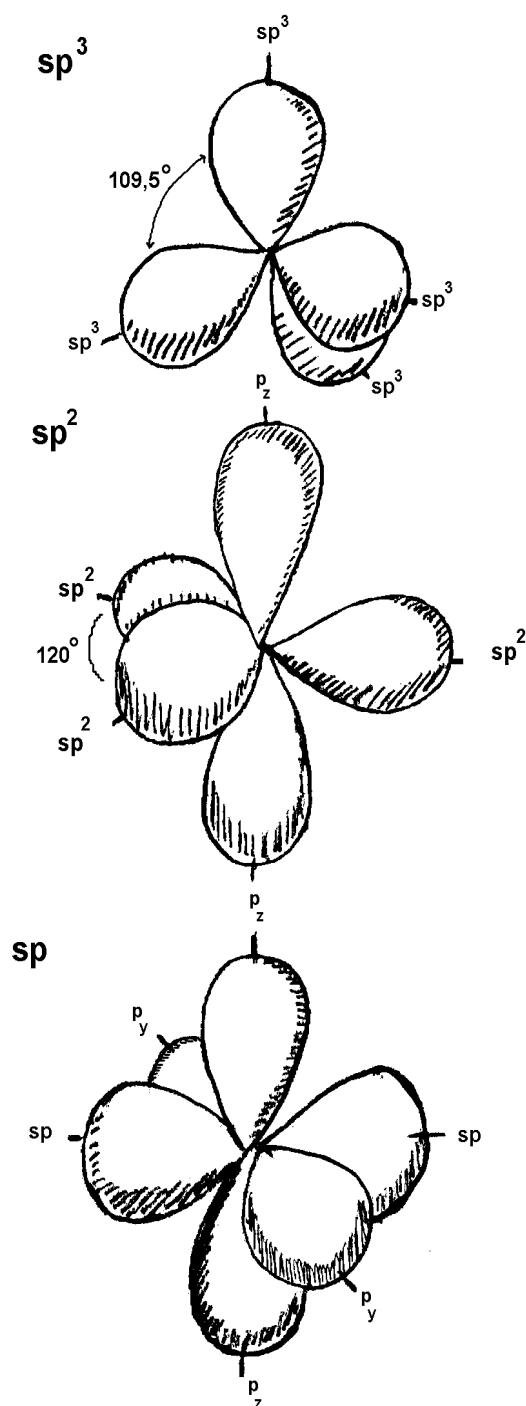


Figura 3.5 – Configurações espaciais dos orbitais híbridos do nitrogênio, indicando o ângulo de ligação para as ligações σ que formam o esqueleto do material.

acrescentar a densidade eletrônica da configuração deslocalizada participando do deslocamento eletrônico, produzindo assim um aumento na energia de ligação dos elétrons 1s que levasse a resolver os picos das duas configurações dentro do nosso material. Os deslocamentos entre os diversos componentes são menores, como veremos na seção de C 1s.

Vejamos então as características dos picos para materiais obtidos em diversas condições de fabricação.

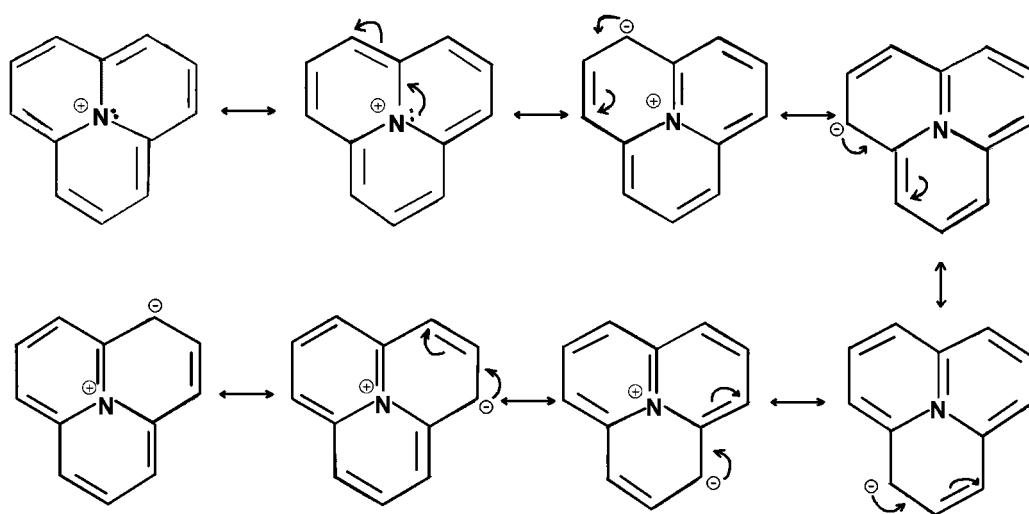


Figura 3.6 – Deslocalização eletrônica em compostos aromáticos com nitrogênio. Vemos como o N cede o seu par isolado de elétrons à ressonância eletrônica. Como resultado, os C dos anéis aumentam a sua densidade eletrônica negativa (diminuindo a E_B dos elétrons C1s), enquanto que o núcleo do átomo de N fica menos blindado, atraindo mais os elétrons N1s, que aumentam então a E_B , aparecendo como componente a energias maiores. As modificações no nitrogênio são visíveis por causa da maior sensibilidade deste pico comparado com o C1s.

3.5 - Análise do pico XPS N 1s para a-CN_x (não hidrogenado) com concentração variável de N

Dentro dos experimentos realizados, estudamos a variação das características do material devido a presença de nitrogênio em concentrações de 0 a 32 at.% dentro da rede carbonada⁶. As amostras foram preparadas na câmara de IBAD descrita no *Capítulo II*. Para obter as variações na concentração de nitrogênio mudamos de forma controlada a intensidade da corrente de íons N₂⁺ do canhão de assistência conseguindo filmes com concentrações de até 26 at. % N. Para obter concentrações maiores foi necessário usar N₂ também no canhão de sputtering, atingindo um máximo de 32 at.% nesta série. As condições de deposição estão resumidas na **Tabela 2.6**, e descritas na **Figura 2.7**, do *Capítulo II*. Vemos como a medida que aumentamos a taxa de bombardeamento (I/A) a concentração de nitrogênio aumenta, e diminui a taxa de deposição.

O pico de XPS N 1s mostrou uma interessante evolução para quantidades crescentes de N dentro da amostra que podemos ver na **Figura 3.7**. No quadro desta figura, podemos ver a relação direta que existe entre a intensidade integrada dos picos e a concentração de nitrogênio, corroborando que as medidas de intensidade em diferentes amostras não foram afetadas por fatores experimentais espúrios e dando validade à comparação direta de intensidades de fotoemissão para picos equivalentes, uma vez normalizadas pelo número de varreduras. Nesta figura, claramente aparecem resolvidos dois picos que chamaremos N1 e N2. N1 a $\sim 398,3 \pm 0,1$ eV e N2 aproximadamente $400,5 \pm 0,1$ eV de energia de ligação. A baixas concentrações de nitrogênio o pico N2 é predominante, enquanto que a altas concentrações de N (sendo as maiores atingidas por volta de 32 at.% N) o pico N1 se faz claramente predominante. Ambos picos aumentam para concentrações crescentes de nitrogênio, mas a taxa de crescimento entre eles é diferente.

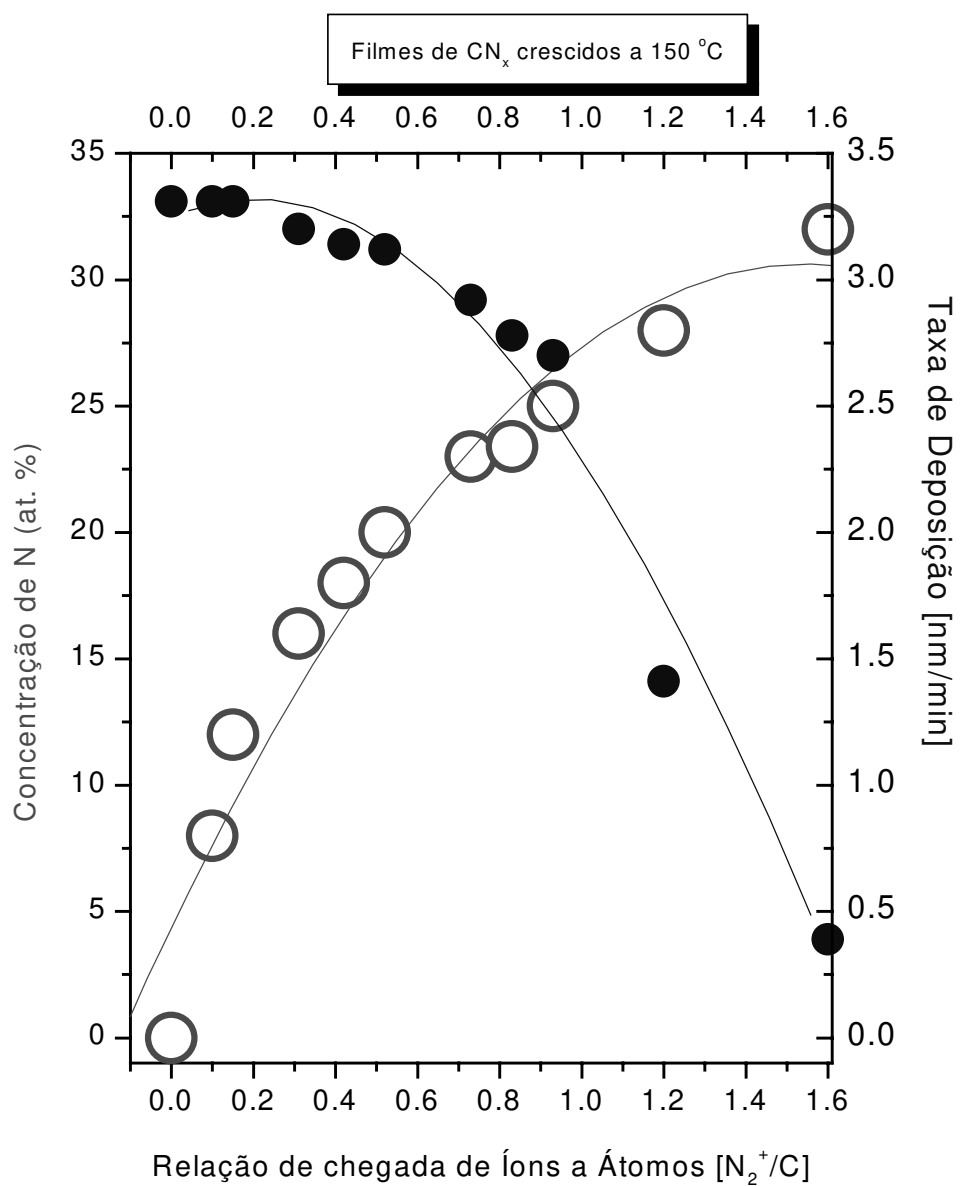


Figura 2.7 – [N] (○) e Taxa de deposição (●) em função da relação entre o número de íons de nitrogênio provindos do canhão de assistência e o número de átomos de carbono provindos da pulverização

Procurando estabelecer a origem destes dois picos reproduzimos na **Tabela 3.8**, as posições esperadas para distintas configurações atômicas do nitrogênio obtidas por cálculos teóricos⁴. Nos resultados ali obtidos fica claro um aspecto bem conhecido (Pine⁵, pag. 222) da configuração eletrônica dos compostos orgânicos, que é que os compostos

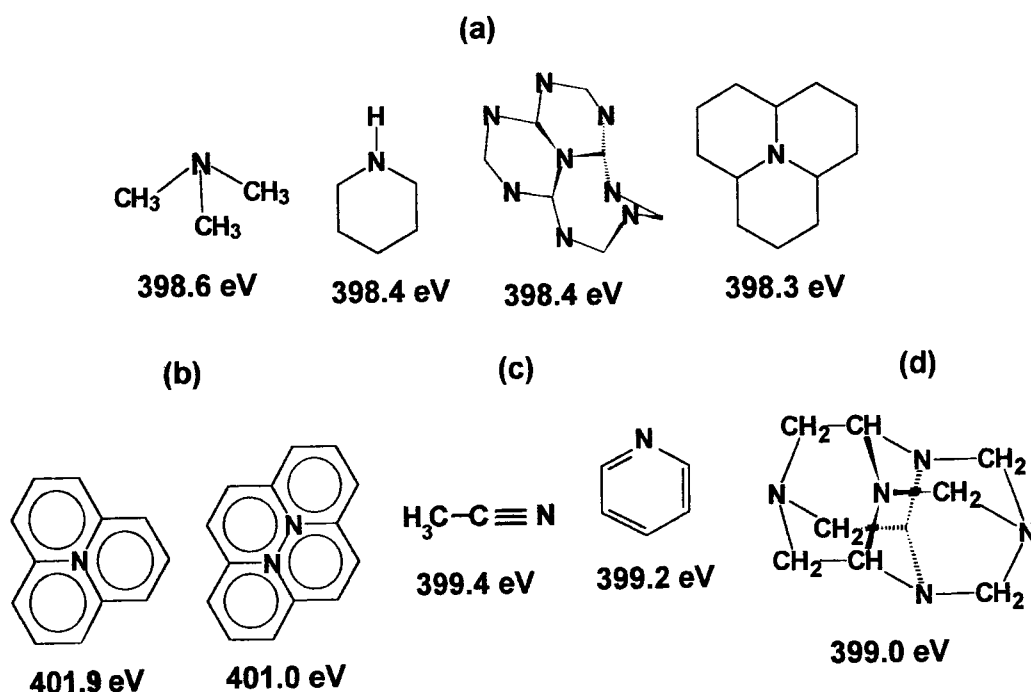


Tabela 3.8 – Tabela de resultados de cálculos teóricos realizados por métodos semi-empíricos para determinar a energia de ligação, EB, de distintas configurações atômicas de nitrogênio. Note-se como os cálculos confirmam que as estruturas aromáticas aparecem a energias maiores que as não aromáticas.

do tipo aromático apresentam energias de ligação dos elétrons internos mais altas que as dos átomos que formam parte dos compostos não aromáticos.

Lembramos que nos anéis aromáticos os elétrons compartilhados pelos átomos do anel não estão localizados entre dois núcleos atômicos; eles formam uma nuvem eletrônica deslocalizada por todo o anel, o que dá uma estabilidade extra a esse tipo de

composto e toda uma série de propriedades singulares. Os elétrons de valência de um átomo de N que forma parte de um anel aromático estão mais afastados do núcleo, e então a densidade eletrônica perto do núcleo é menor comparada com um átomo de N que forma parte de um composto não aromático. Como consequência os elétrons internos do N são afetados mais diretamente pela força electrostática do núcleo, e então têm maior energia de ligação.

Na **Figura 3.6**, se ilustra este fenômeno. Então num primeiro nível de interpretação que iremos aprofundando ao longo desta análise podemos interpretar o pico N2 como correspondente a nitrogênio formando parte de ambientes aromáticos. E o pico N1 corresponde a nitrogênio em ambientes não aromáticos. Esta explicação é simples e é fundamentada em conceitos bem estabelecidos da estrutura eletrônica do nitrogênio. Então, baseados nesta interpretação podemos ver que com uma concentração crescente de nitrogênio dentro do material, vai se perdendo a aromaticidade do mesmo em favor de ambientes não aromáticos. Quer dizer que a geometria espacial que favorece a aromaticidade, que é a plana, se faz menos favorável para concentrações altas de nitrogênio predominando nessas condições ambientes não aromáticos.

3.5.1 - Componentes não aromáticos

Temos caracterizado em forma geral o pico N1 a 398 eV de energia de ligação. Agora nos cálculos teóricos apresentados na **Figura 3.8**, podemos ver várias configurações atômicas que correspondem a arranjos não aromáticos (onde o par isolado de elétrons do nitrogênio está em orbitais localizados). Temos em princípio três situações diferentes do átomo de nitrogênio :

- 1) ligação tripla entre o nitrogênio e o carbono ($C\equiv N$), **Figura 3.8 (c)**, onde o N compartilha toda a densidade eletrônica praticamente com um único átomo de carbono. A hibridização é tipo sp tendo dois orbitais a 180 graus que formam, um deles, uma

ligação tipo σ e o outro é ocupado pelo par de elétrons isolados; e dois orbitais p perpendiculares entre si e aos anteriores, e que formam ligações tipo π . Existem claras evidências experimentais de que este componente se encontra a 398 eV de energia de ligação⁷, dada a correlação existente entre ele e o pico de $C\equiv N$ a 2200 cm^{-1} no infravermelho que caracteriza esta vibração.

- 2) Pode acontecer do N ter três ligações simples com três átomos diferentes de carbono **Figura 3.8 (a)**. Aqui a hibridização pode ser sp^3 , tetraédrica, com ângulos próximos a 109° (como no caso da amônia, NH_3 , ver ref. 5, pag. 81), ou sp^2 , plana, com ângulos de 120° . O par isolado ocupa um orbital sp^3 no primeiro caso (dando ângulos de 107°) ou um orbital p no segundo, perpendicular ao plano dos orbitais sp^2 . Na **Figura 3.5**, vemos ilustradas estas densidades eletrônicas, notando os ângulos característicos de cada configuração. No intuito de encontrar uma medida de referência experimental que nos sirva como apoio direto desta atribuição da componente $\sim 398\text{ eV}$ nos vemos na dificuldade de que o carbono sempre tem tendência a formar uma porcentagem importante de ligações múltiplas em presença de nitrogênio. Então simplesmente para ter uma idéia aproximada analizaremos o pico de XPS N 1s para N introduzido num cristal de Si por bombardeamento a baixa energia, apresentado na **Figura 3.9**. Como o Si não tem tendência a formar ligações múltiplas, só simples, então podemos supor que o nitrogênio ficara numa região dentro de uma rede tetra-coordenada, amorfizada pelo bombardeamento. Então o N estará ligado a três átomos de Si, forçado a uma hibridização próxima a sp^3 . Vemos que este pico está centrado em $\sim 398\text{ eV}$ de E_B . Como existe também o efeito da electronegatividade, que no Si é 2.14 em relação a 2.75 do carbono (ver Sanderson¹⁹, pág.139) puxando a energias de ligação menores ao C 1s, podemos tomar o valor de 398 eV como uma cota inferior para a energia dos elétrons N 1s quando o N esta tri-coordenado (com hibridização sp^3 ou sp^2). Isto está em acordo com os valores observados para o N em $a-CN_x$ para a componente que associamos a ligações tipo sp^3 ou sp^2 (tri-coordenadas) do N.

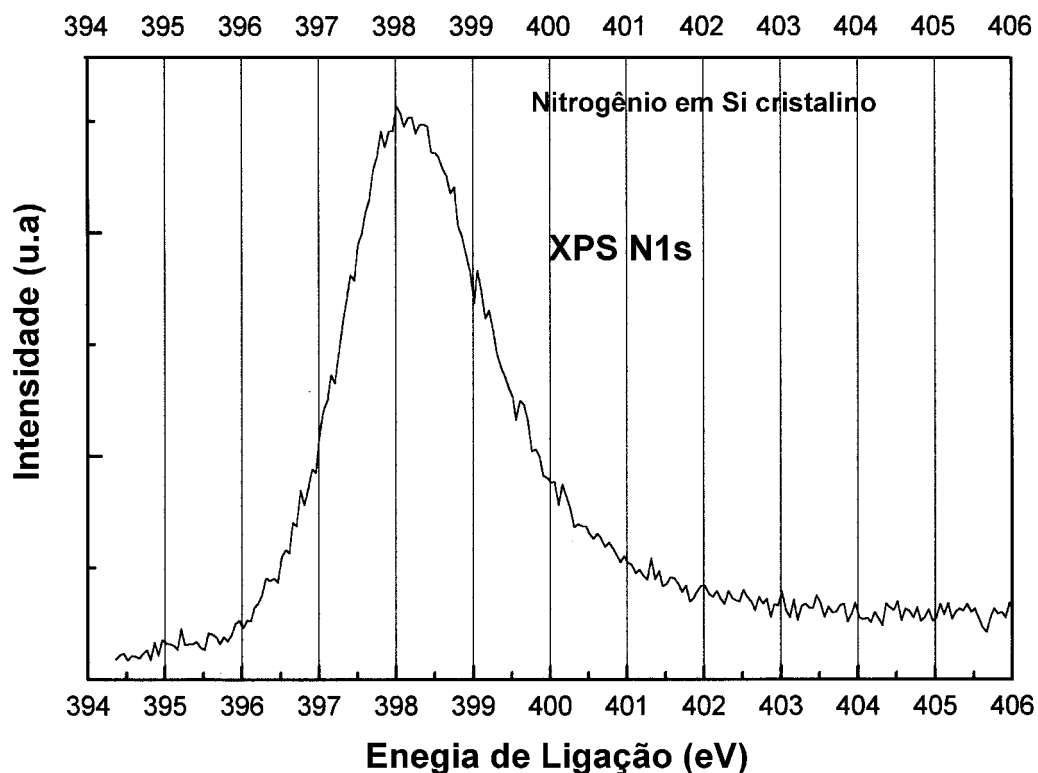


Figura 3.9 – Pico de XPS N1s medido para silício cristalino bombardeado com um feixe de íons de nitrogênio. Como o silício só tem tendência a formar ligações tipo sp^3 , o nitrogênio é induzido a manter este tipo de hibridização, formando ligações simples. Isto ilustra a tendência deste tipo de configuração eletrônica do nitrogênio a dar picos XPS N1s com energias de ligação (E_B) por volta de 398 eV.

- 3) Hibridização tipo sp^2 com ligações duplas não aromáticas (localizadas). Aqui o nitrogênio formaria uma ligação dupla com um carbono e uma outra ligação simples com um outro carbono. Também neste caso o par de elétrons isolados ocupam um dos orbitais híbridos. Os ângulos de ligação se aproximam a 120° . A maneira mais fácil de entender que esta componente também está em $E_B \sim 398$ eV é pensar que se trata de um caso intermediário entre a ligação tripla e a simples, ambas por volta de 398 eV. Além disso também existe um aumento na região do infravermelho correspondente às

- 3) ligações duplas quando o pico a 398 eV aumenta, só que é mais difícil concluir uma correlação porque essa região do infravermelho apresenta também outros componentes, e tem um comportamento mais complexo que o pico isolado do $C\equiv N$. Isto será analisado com mais detalhe no *Capítulo VI*.

As evidências indicam que esses três componentes mencionados não estão resolvidos, e aparecem todos na região imediatamente próxima a 398 eV, e a presença deles no material se faz predominante a altas concentrações de nitrogênio. Esta superposição dos três componentes não é verificada claramente nos cálculos realizados, e então corresponde a aspectos não tidos em conta nos modelos por ela utilizados, mais isso não é surpreendente tendo em conta que os métodos usados trabalham com modelos de materiais ideais, onde não existem distorções. No nosso caso prático de um material obtido em condições de bombardeamento iônico e que não apresenta um ordenamento capaz de produzir linhas de difração de raios X, não podemos esperar uma distribuição homogênea dos parâmetros atômicos tais como ângulo de ligação, distâncias entre átomos, ou densidade eletrônica em geral. Por isso os resultados teóricos têm que ser estudados com cuidado, corroborando-os sempre com a informação experimental disponível, que neste caso indica claramente uma falta de exatidão da teoria na predição da energia de ligação de ligações triplas e algumas duplas, provavelmente devido a que são as mais afetadas por distorções que não foram levadas em conta no modelo teórico do material.

3.5.2 - Componentes aromáticos

Temos atribuído ao pico N2 situado a $400,5 \pm 0,1$ eV de energia de ligação uma origem de fotoelétrons provenientes de nitrogênios que se encontram em configurações aromáticas. Quanto maior o número de átomos envolvidos na deslocalização eletrônica (*cluster* aromático), maior será a Energia de ligação dos elétrons N 1s. Isso é corroborado nos resultados de cálculos teóricos apresentados na **Tabela 3.8**, onde vemos as energias de ligação de elétrons N 1s de configurações aromáticas de distintos tamanhos. Por exemplo, os elétrons N 1s na piridina (um único anel aromático) têm $E_B \sim 399.2$ eV, enquanto que para o nitrogênio no centro de três anéis aromáticos, os elétrons N 1s têm $E_B \sim 401.9$ eV.

Então, os componentes que aparecem com energias maiores que 400 eV na **Figura 3.4**, podem ser atribuídas a nitrogênios de *clusters* aromáticos maiores.

O componente principal a ~400.6 eV corresponde provavelmente ao nitrogênio com os seus elétrons de valência deslocalizados em poucos anéis. Cabe destacar que o par de elétrons isolados do N também participa da deslocalização eletrônica, sendo então menos visíveis nos nitrogênios aromáticos, como ficará evidente nas análises de espectroscopia no ultravioleta (UPS), que detectam a presença do *lone pair*, como veremos no *Capítulo IV*.

Resumindo, os componentes do pico de XPS N 1s que estão por volta de 400 eV de E_B correspondem a configurações aromáticas tais que quanto maior o número de átomos envolvidos junto com o nitrogênio na deslocalização eletrônica, maior é a energia de ligação dos elétrons N 1s .

3.5.3 - Componentes do pico XPS N 1s segundo a literatura do a-CN_x

Existem discrepâncias e incertezas na atribuição dos componentes do pico de N 1s na literatura. O componente a 398 eV (N1) tem sido associado com átomos de N ligados a carbono tipo sp^3 por Souto *et al.*⁸, Hammer⁹, Sjöström¹⁰, Baker¹¹, etc. Outros autores identificam este pico como devido a $C\equiv N$ (Marton⁷). Menos frequente são assinações deste pico a ligação dupla, tipo sp^2 do nitrogênio com carbono (Siegbahn¹², Souto⁸).

Uma possível fonte da contradição pode ser tentar generalizar. Temos que ter em conta a grande variedade de materiais que pode ser obtida com carbono e derivados, pelo qual essas atribuições podem ter validade específica para cada caso. Baseados na comparação de dados de XPS principalmente com dados de espectroscopia infravermelho (que veremos no *Capítulo VI*) é possível concluir que o pico de 398 eV contém as contribuições dos três tipos de ligações não aromáticas : sp^3 , sp^2 e sp , predominando a primeira para baixas concentrações de nitrogênio (< 10 % at.), e desenvolvendo

gradativamente as sp^2 e sp para concentrações maiores, como demostram os espectros infravermelho (*Capítulo VI*).

Para o pico a 400 eV (N2) é geralmente aceito que a sua origem são estruturas aromáticas envolvendo o nitrogênio (Souto⁸; Sieghban¹²). Quanto maior o *cluster* aromático no qual se encontra o N, maior a energia de ligação (ver cálculos teóricos em Souto *et al.*⁸).

Resumindo, a atribuição do componente do pico de N 1s a $398,3 \pm 0,1$ eV a nitrogênio sp^3 , sp^2 e sp não aromáticos, e o pico a $400,5 \pm 0,1$ eV a ambientes aromáticos permite explicar os dados experimentais obtidos durante este trabalho de tese, e os existentes na literatura, permitindo esclarecer antigas incoerências.

3.6 - Materiais não hidrogenados (α -CN_x). Efeito da energia de bombardeamento

Em geral, se trabalhou com uma energia de bombardeamento direto desde o canhão de assistência próxima de 100 eV, com feixes de nitrogênio, ou argônio.

Para energias superiores a 100 eV os efeitos foram tendentes a diminuir a concentração de nitrogênio no material. O argônio, devido a sua massa, induz *sputtering* preferencial do nitrogênio.

Se consideramos agora a energia total incidente, relacionada à taxa I/A (número de íons que chegam do canhão de assistência por cada átomo que se deposita desde o alvo de *graphite*), ela sim pode ter influência nas características do material segundo o proposto no modelo de sub-implantação (Lifshitz *et al.*¹³, 1990). Segundo este modelo pode-se esperar uma densificação do material para correntes crescentes (I/A passando de 0.15 a 0.5). No caso do N₂ bombardeando o C, é difícil separar o efeito do bombardeamento do efeito puramente químico de reação entre os átomos (devido ao aumento de [N], mesmo porque as reações químicas que acontecem no processo de formação do material dependem das

energias dos reagentes. Estes efeitos (o aumento de energia e de [N]) atuam no mesmo sentido e não serão tratados separadamente neste trabalho de tese.

3.7 - Materiais não hidrogenados (a-CN_x). Efeito da temperatura

O nitrogênio forma com o carbono alguns compostos voláteis como o cianogênio, (CN)₂, que têm uma alta probabilidade de serem eliminados da câmara de deposição sem permanecer no filme em formação. Como consequência disso a concentração de nitrogênio no filme a altas temperaturas é menor. Na **Figura 3.10**, podemos notar alguns efeitos interessantes. Ali se apresentam os espectros N 1s de quatro amostras. Três delas, a CN41, CN76 e CN77 foram obtidas em condições experimentais (fluxo de gás nitrogênio, corrente de canhão de assistência) que permitem obter uma concentração de nitrogênio máxima (>30 at.%), para temperaturas menores que 150 °C. Vemos que passando de temperaturas menores de 150 °C até 700 °C a concentração de nitrogênio cai de 31 a 24 at. % (caindo também a taxa de deposição).

Como já vimos que a [N] produz uma mudança significativa no espectro XPS N 1s é bom comparar duas amostras de baixa e alta temperatura com concentrações de N parecidas. A amostra CN73 foi obtida a 150 °C controlando a quantidade de nitrogênio introduzida no filme mediante a corrente do canhão de assistência. Ela é útil porque tem uma concentração de N parecida com a amostra obtida a 700 °C. podemos notar claras diferenças nos espectros, devido então à ação da temperatura. Vemos que quanto maior é a temperatura, maior é a definição dos domínios aromáticos representados pelo componente de ~400 eV e os domínios não aromáticos que aparecem a 398 eV. A maior temperatura os picos se afastam, ficando melhor definidos, e com um maior predomínio relativo do pico aromático (400 eV). Estruturalmente, isso concorda com informações provenientes da físico-química dos materiais de carbono. Sabemos que os processos de aquecimento (*annealing*) produzem materiais mais grafíticos^{14, 15}; tanto que o diamante aquecido o suficiente se transforma em grafite (a forma alotrópica do carbono mais estável termodinamicamente a temperaturas próximas à ambiente).

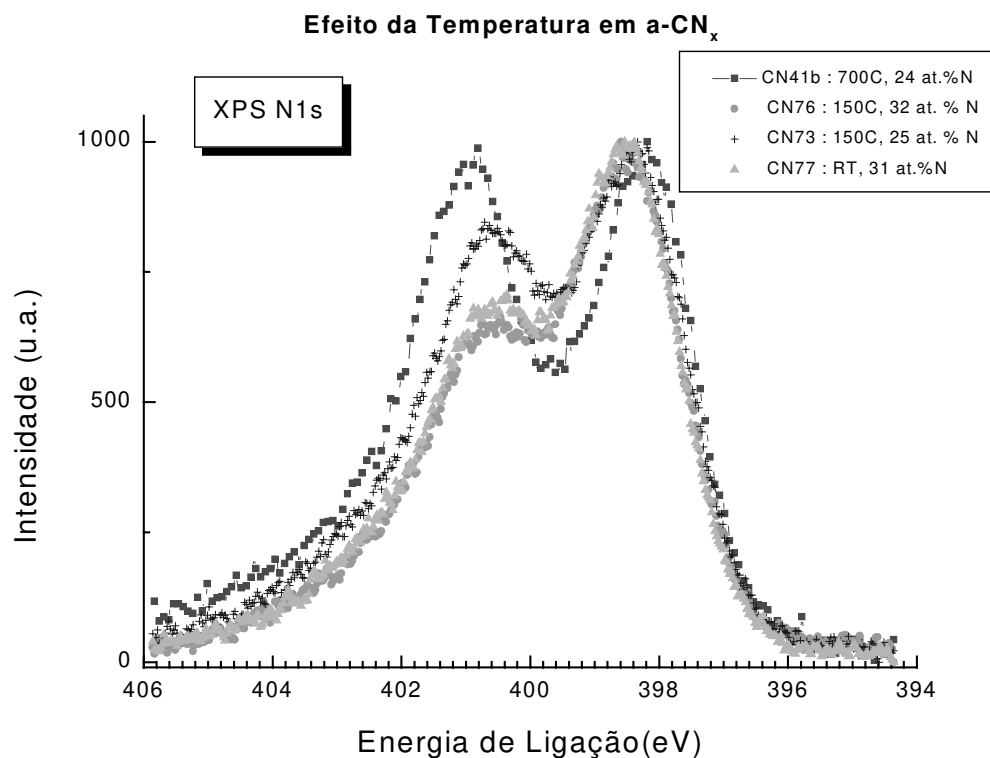


Figura 3.10 – Efeito da temperatura de substrato na fabricação de filmes de a-CN_x. Notamos que o aumento da temperatura favorece a formação de ambientes aromáticos, representados pelo pico a 401 eV, que se faz mais definido.

Além disso, sabemos que todo processo de aquecimento permite uma reorganização das ligações que formam o material, especialmente aquelas que estavam tensas e forçadas; esse processo favorece a formação de domínios melhor definidos, principalmente no caso de anéis aromáticos, que precisam uma geometria plana que pode se perder por ligações tensionadas. Assim, tudo parece consistente para admitir que a temperatura alta (>500°C) produz um material com a suas “fases” aromáticas e não aromáticas melhor definidas, e com uma predominância relativa maior da fase aromática que para temperaturas baixas

(< 150 °C). A menor concentração de nitrogênio dos materiais obtidos a temperaturas altas também contribui para parte do predomínio da fase aromática, que já vimos acontece a baixas concentrações de N, mas fica evidente que a temperatura alta incrementa esse predomínio, como visto na **Figura 3.10**. A causa da menor concentração de N é que a alta temperatura favorece a volatilização das espécies voláteis nitrogenadas que se formam durante o processo de crescimento.

3.8 - Materiais hidrogenados (a-CN_x:H). Efeito da concentração variável de hidrogênio

A presença de hidrogênio na câmara de deposição (através do canhão de assistência) produz modificações nas características do material obtido. O pico de XPS N 1s é sensível a estas modificações como podemos verificar na **Figura 3.11**. Nela se mostram os espectros XPS N 1s de três amostras depositadas a 150 °C, mantendo fixa a pressão parcial de N₂, e com quantidades crescentes de H no canhão de assistência. As concentrações de hidrogênio no material resultante foram medidas por técnicas nucleares (ERDA) e aparecem na **Tabela 3.12**. As concentrações de nitrogênio medidas por XPS e RBS também aparecem e são menores quanto mais hidrogenada a amostra.

O que podemos observar é que o H produz modificações no pico N 1s que se correspondem à diminuição dos componentes aromáticos (>400 eV) e não aromáticos (~398 eV), e ao aparecimento de um componente a 399 eV, que então está associado a ligações N-H ou NH₂ (ver Souto⁸). Existem vários indicativos que confirmam ou reforçam esta interpretação. É bem conhecida a grande afinidade do N pelo H; maior que a do C por ser o N mais electronegativo. Estando o H presente na câmara de deposição, o nitrogênio se ligará a um ou dois hidrogênios (o NH₃ é volátil e vai embora do material), ficando numa configuração com energia de ligação N 1s ~399 eV. Os hidrogênios assumem uma posição terminal, interrompendo a cadeia de C e N, tanto na fase aromática (400 eV) quanto na não aromática (398eV), pelo qual esses componentes diminuem em favor da de NH_x (399 eV).

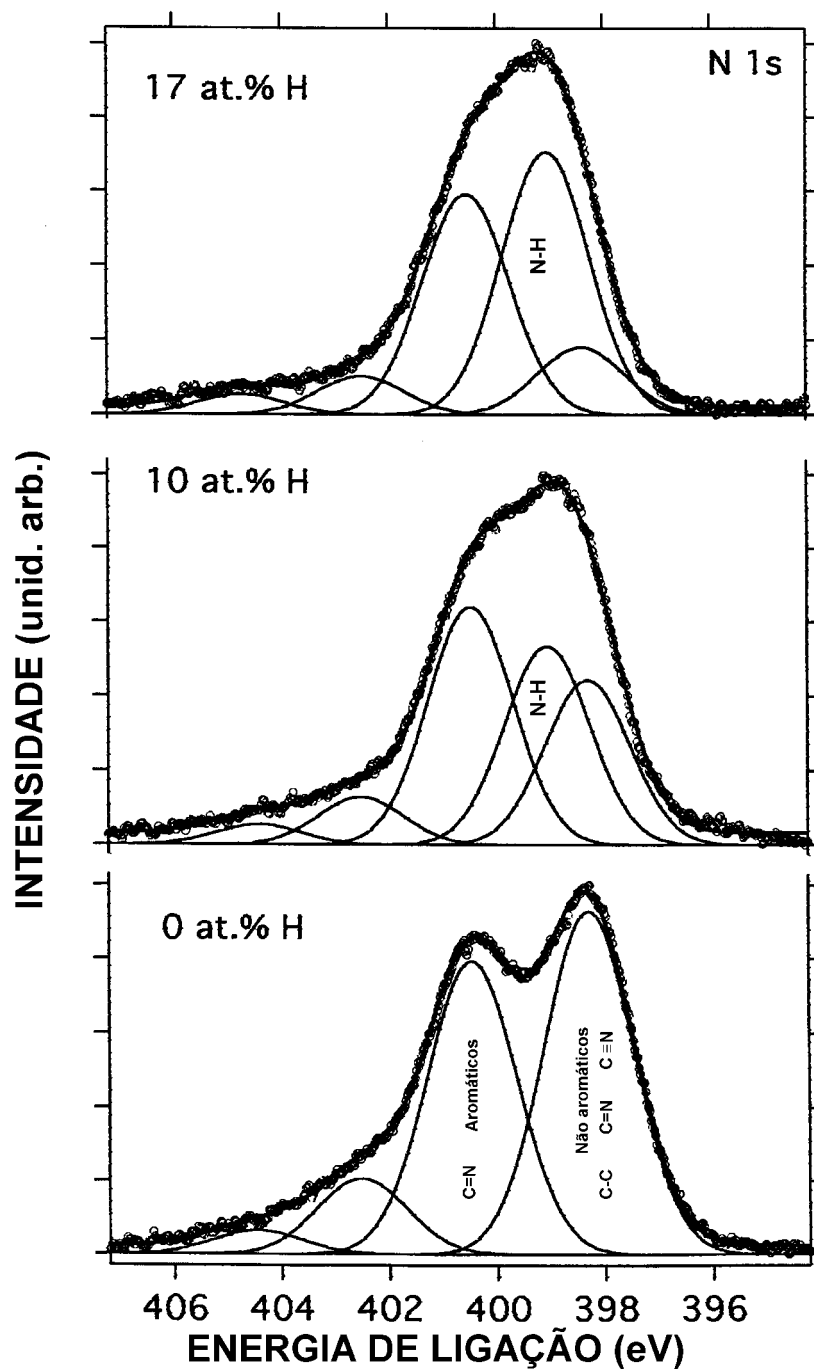


Figura 3.11 – Modificações do pico de XPS N 1s devidas à incorporação de hidrogênio¹⁷. Vemos como o componente não aromático (398 eV) é atacado em maior proporção que a fase aromática (mais estável) pelo hidrogênio. O novo ambiente químico do N, agora ligado preferentemente a H, está representado pelo componente que cresce a 399 eV. A temperatura de deposição se manteve constante a 150 °C.

A concentração global de N diminui por causa da existência, em presença de H, de várias espécies voláteis do N, como o próprio NH_3 , ou as aminas (R-NH_2). Então aumenta a probabilidade do nitrogênio não ficar no filme em formação (e também diminui a taxa de deposição, como visto no *Capítulo II* ou na referência Hammer, Victoria, Alvarez¹⁶). Vários efeitos relacionados à presença de hidrogênio serão explicitados no *capítulo de espectroscopia IR*, mas o mais relevante para o que estamos falando é a confirmação no IR da presença de grupos NH e NH_2 , feita mediante uso de Deutério¹⁶.

Amostra	T _S (°C)	PH ₂ (%)	[H] (at. %)	[C] (at. %)	[N] (%)	ρ_m (g/cm ²)	E _{Tauc} (eV)	E _{LE} (eV)
CN23	150	0	0.0	78.0	22.0	2.20	0.05	-0.20
CN25	150	40	10.0	71.5	18.5	1.90	0.35	0.10
CN26	150	60	14.0	67.5	18.5	1.80	0.75	0.50
CN27	150	70	17.0	67.0	16.0	1.75	1.05	0.75

Tabela 3.12 - Concentração de amostras hidrogenadas medida por ERDA.

Na referência Hammer, Victoria, Alvarez¹⁷, apresenta-se uma análise conjunta por várias técnicas das amostras aqui mencionadas obtidas por IBAD. Na referência Souto e Alvarez⁸, se apresenta um efeito completamente análogo para amostras obtidas por *sputtering*.

Resumindo, o hidrogênio atua diminuindo a quantidade de N disponível para ambientes aromáticos ou não aromáticos, ficando inserido como parte da cadeia carbonada. No entanto o hidrogênio em presença de nitrogênio prefere ocupar posições terminais, na forma de NH_2 ou NH. Estas espécies são associadas, neste trabalho ao componente do pico de XPS N 1s que aparece em ~399 eV. A formação de espécies voláteis diminui a concentração de N inversamente ao grau de hidrogenação do material, e também diminui a taxa de deposição do filme em formação.

3.9 - Materiais hidrogenados (a-CN_x:H). Efeito da temperatura

A temperatura é um importante parâmetro que influencia a cinética de crescimento dos filmes sendo produzidos. No caso da presença de hidrogênio na câmara de deposição, o efeito é especialmente evidente pelo fato do hidrogênio formar espécies voláteis com o carbono e o nitrogênio a temperaturas relativamente baixas, como indicado na **Tabela 2.8**, (*Capítulo II*). Um parâmetro que acusa sensivelmente a mudança de cinética de deposição é a taxa de deposição.

Amostra	T _s (°C)	PH ₂ (%)	DR (nm/ min)	N/C (%)	A _{NH} (%)	ANsp ³ C (%)	ANsp ² C (%)	E _{Tauc} (eV)	E _{LE} (eV)
CN26	150	40	2.4	27.5	42.0	17.0	41.0	0.75	0.50
CN14	300	40	1.5	22.0	23.0	32.5	44.5	0.65	0.10
CN34	400	40	1.2	21.5	15.0	38.5	46.5	0.55	0.00
CN37	500	40	0.5	17.5	7.5	43.5	49.0	0.35	-0.25
CN42	700	15	0.4	30.0	6.0	51.0	43.0	-	-0.60
CN41	700	0	2.3	31.0	0.0	51.0	49.0	-	-0.60

Tabela 3.13 – Efeitos da temperatura em a-CN: H.

Na **Tabela 3.13**, temos os dados correspondentes a uma série de amostras, quatro das quais foram depositadas a uma temperatura de substrato entre 150 e 500° C mantendo uma pressão parcial constante de hidrogênio na câmara de deposição de $p_{H_2}/p_{tot} = 40\%$; podemos notar claramente a diminuição da taxa de deposição (DR) com o aumento da temperatura. Isto significa que a massa de espécies voláteis que saem da câmara sem reagir a altas temperaturas aumenta , o que é lógico visto que a maior temperatura existem mais espécies que volatilizam, e também as velocidades dos processos de volatilização são maiores.

Uma outra observação interessante é que a concentração de nitrogênio diminui com o aumento de temperatura, o que significa que as espécies voláteis contêm nitrogênio (como

já sabíamos da **Tabela 2.9**), e principalmente aumenta a quantidade de N_2 recombinação na câmara. Observando a evolução do espectro de XPS, na **Figura 3.14**,

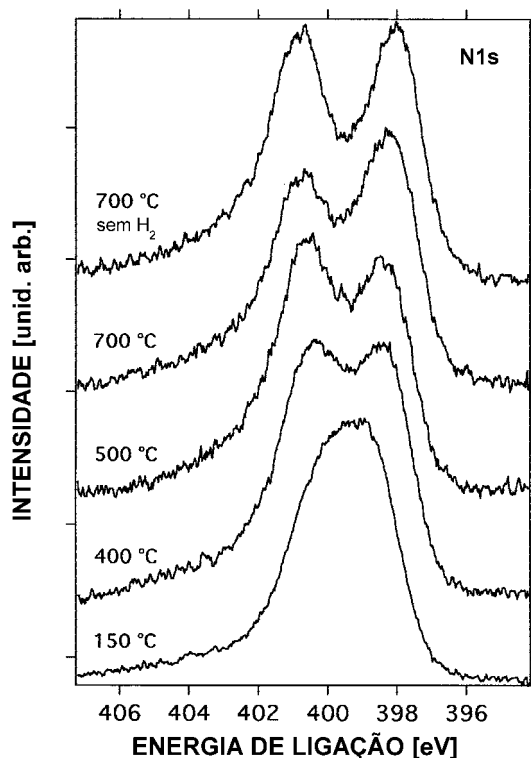


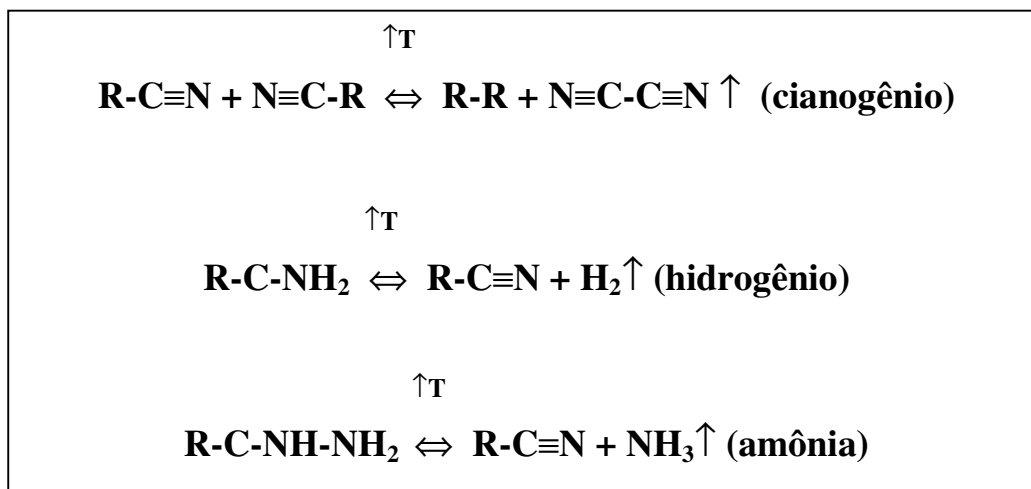
Figura 3.14 - Efeito da temperatura de substrato nas características de filmes de a-CN:H, analisada através do pico XPS N1s. Notamos que a temperaturas maiores, a assimilação de hidrogênio dentro do filme cai, como é revelado pela presença de dois picos resolvidos a ~398 e ~400,5 eV característicos de materiais com pouco hidrogênio.

podemos notar que com o aumento de temperatura, se priorizam os componentes a 398 (não aromáticos) e a 400 (aromáticos) frente ao componente a 399 ($R-NH_x$), o que significa que quanto maior a temperatura a quantidade de hidrogênio que entra no material é menor.

Deduzimos isto baseados na evolução análoga dos picos de XPS N 1s em amostras feitas a temperatura constante com quantidades crescentes de hidrogênio analisadas no *item anterior*. O predomínio do pico aromático (~400 eV) frente ao não aromático (~398 eV) a altas temperaturas está governado pela concentração de nitrogênio, como visto na seção Análise do pico XPS N 1s para materiais não hydrogenados com concentração variável de N.

As outras duas amostras foram depositadas a 700° C, com 15% e 0% de H₂. Como era de se esperar, os espectros XPS N 1s têm claramente resolvidos os componentes a ~398 e ~400 eV, mas o hidrogênio presente na câmara para uma das amostras revela ter influência na estrutura do material, diminuindo o componente aromático frente ao não aromático, e introduzindo um pequeno componente de NH_x a 399 eV. Poderíamos dizer então que a temperaturas altas (>600° C) o hidrogênio catalisa a formação de estruturas não aromáticas, o que é lógico pensando que o N tem tendência a formar espécies terminais NH_x em presença de H, e que a altas temperaturas a probabilidade do H ir embora é maior, deixando na sua partida um ambiente não aromático de nitrogênio, como exemplificado no **Quadro 3.15**.

Na referência Hammer, Victoria, Alvarez¹⁷ se realiza uma análise conjunta destes dados junto com informações provenientes de espectroscopias no infravermelho, visível, *Raman* e UPS, que aqui são tratadas em capítulos separados.



Quadro 3.15 - Exemplos de reações químicas que produzem espécies voláteis durante o processo de deposição de a-CN_x:H

Resumindo, a concentração de hidrogênio em a-CN:H diminui a temperaturas altas, junto com a concentração de nitrogênio devido a formação de espécies voláteis. Também

favorece o predomínio de ambientes não aromáticos no material para temperaturas maiores que 600° C. Tudo isso é evidenciado analisando qual componente predomina: o aromático (Área N_{arom.} 400 eV), o não aromático (Área N_{não arom.} 398 eV) ou o hidrogenado (Área NH_x, 399 eV) de acordo com os dados da **Tabela 3.13**.

3.10 - O Pico XPS C 1s

Como já foi mencionado, este pico é mais difícil de analisar por estar formado por um número maior de componentes (comparado com N 1s) que se superpõe numa estreita faixa de energias (menor que o pico de N 1s). Nesse sentido podemos dizer que o pico C 1s é “menos sensível” à estrutura do material que o pico de N 1s, e temos argumentado que esse comportamento diferente é devido à não existência do par de elétrons isolado no carbono (que no nitrogênio tem um papel fundamental na diferenciação do pico aromático do não aromático por entrar na deslocalização eletrônica). Embora isso, é possível realizar uma decomposição em componentes *gaussianas* que permite clarificar a discussão e comparar melhor com resultados de outras análises. Nas próximas seções analisaremos primeiro aspectos gerais do pico para depois passar à análise de componentes no material não hidrogenado. Também comentaremos a posteriori aspectos do a-CN:H (hidrogenado).

3.11 - Análise do pico XPS C 1s para materiais não hidrogenados com concentração variável de N

O pico de XPS C 1s também apresenta mudanças devidas à modificação da estrutura do material pela introdução de nitrogênio. Na **Figura 3.16**, podemos notar várias mudanças:

- deslocamento do máximo a energias de ligação maiores
- aumento da concentração de nitrogênio produz um alargamento do pico
- A área do pico diminui

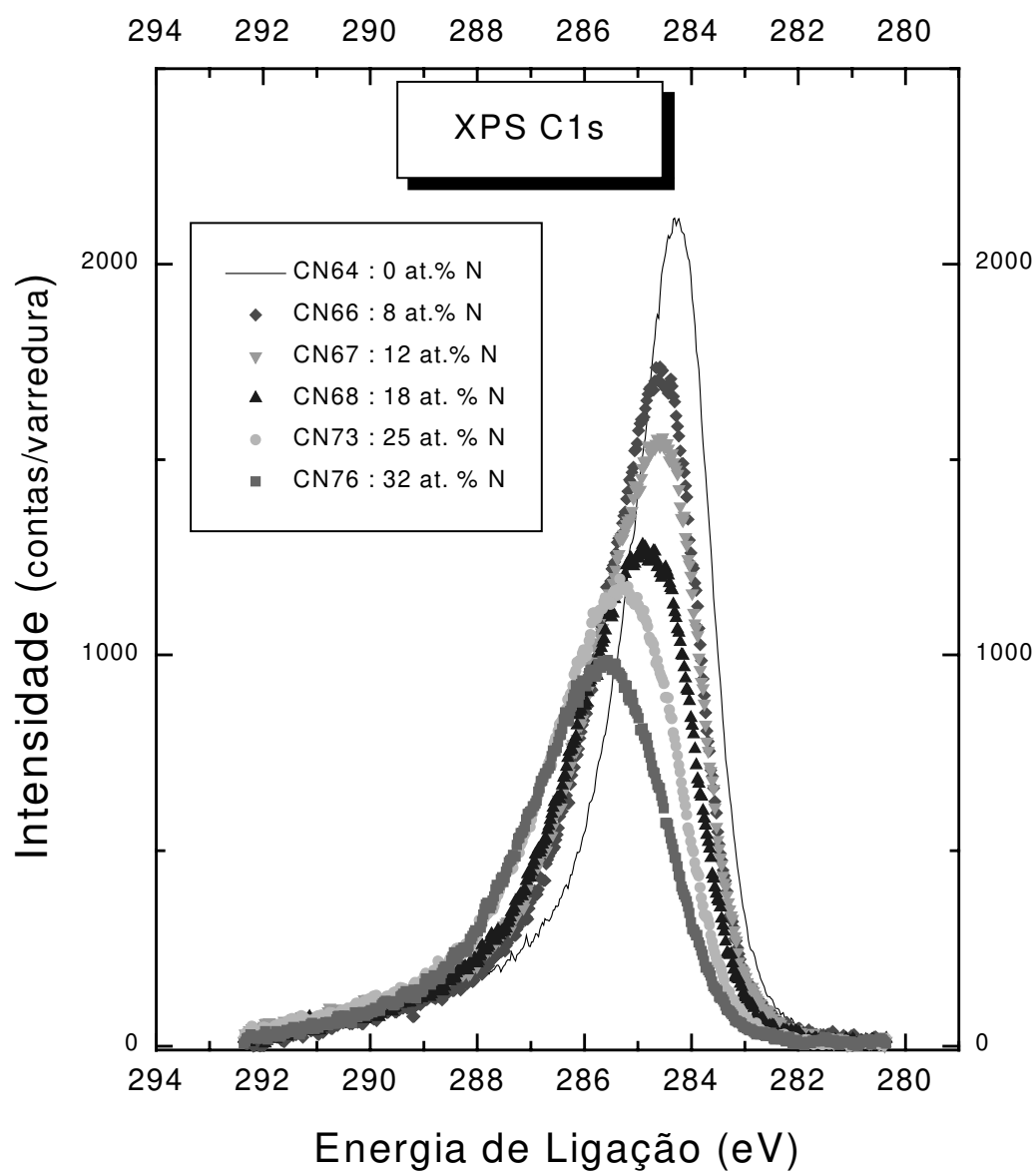


Figura 3.16 - Mudanças no pico de XPS C1s para a-CN_x com quantidades crescentes de nitrogênio. O máximo se desloca a energias maiores (por maior eletronegatividade do N), o pico se alarga (por formação de novos ambientes químicos) e a área diminui (por diminuição da concentração de carbono).

Na **Tabela 3.17**, temos a quantificação desses efeitos, que usaremos na explicação do comportamento do pico. Em primeiro lugar, o deslocamento do pico para altas energias indica que os elétrons interiores do carbono estão mais ligados ao núcleo. Isso acontece quando os elétrons de valência estão sendo compartilhados com átomos de maior electronegatividade que o carbono, que é o caso do nitrogênio. Isso diminui a interação (efeito de blindagem) dos elétrons de valência do carbono com o núcleo, e aumenta a ligação electrostática dos elétrons C 1s, tendo como consequência um deslocamento para maiores energias de ligação no espectro XPS.

C 1s	ÁREA	ENERGIA do MAX.	LARGURA (FWHM)	ALTURA
(Nº amostra)	(unid.arb)	(eV)	(eV)	(contagens/ varredura)
CN64	5057	284.3	1.8	12118
CN66	4703	284.6	2.2	1737
CN67	4718	284.5	2.5	15575
CN68	4087	284.9	2.6	1283
CN73	4041	285.3	2.9	1194
CN76	3391	285.6	3.0	987

Tabela 3.17 - Quantificação dos efeitos do aumento de concentração de nitrogênio observados no pico de XPS C1s no intervalo 280,4 – 292,4 eV de energia de ligação.

Com relação ao alargamento do pico, este é consequência da criação de novos ambientes químicos para o carbono devido à chegada do nitrogênio. No carbono puro o pico é a soma de componentes que basicamente se diferenciam pela hibridização do carbono e pelo fato de ser ou não aromático. A densidade eletrônica ao redor do átomo de carbono, que é o que determina a variação da posição do pico, é diferente para o C sp^3 ou sp^2 ou sp , e ainda sabemos que no caso de carbono sp^2 a aromaticidade (compartilhamento dos elétrons por vários átomos que formam um ou vários anéis) modifica bastante as características dessa densidade eletrônica. É assim que podemos considerar que o pico de XPS C 1s no carbono puro está constituído pela soma de quatro componentes básicas: C sp^3 , C sp^2 não aromático, C sp^2 aromático e Csp. Esses ambientes químicos estão ilustrados na **Figura 3.18**.

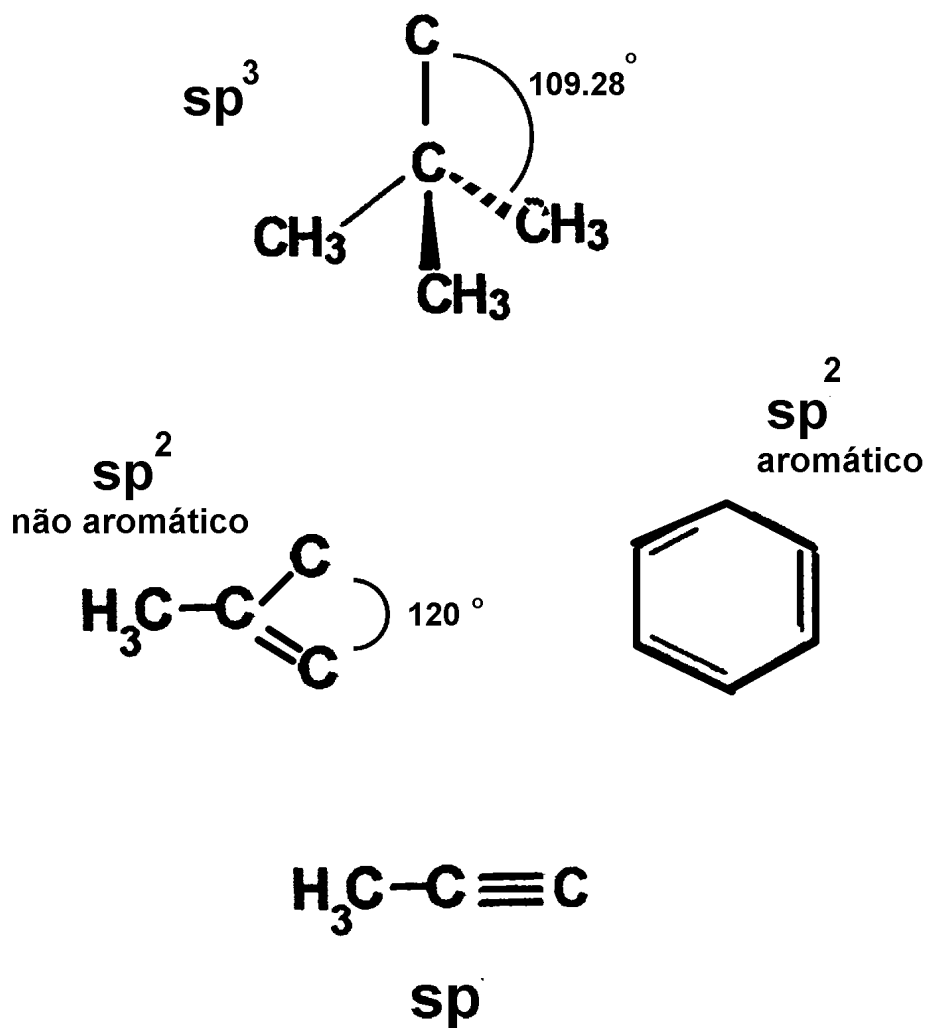


Figura 3.18 - Ambientes químicos correspondentes as distintas hibridizações no carbono puro.

No $a-CN_x$, no entanto, temos essas mesmas 4 componentes para carbonos que não estão ligados a N, e outras 4 para os carbonos que sim estão ligados a N, que aparecem a maiores energias. Para concentração de N de 35 at.% quase todo o C está ligado a um N, sendo o pico mais largo e mais deslocado da série.

Na **Figura 3.19**, temos uma decomposição razoável do pico de C 1s para carbono puro e materiais com até 35 at. % de nitrogênio que analisaremos na continuação.

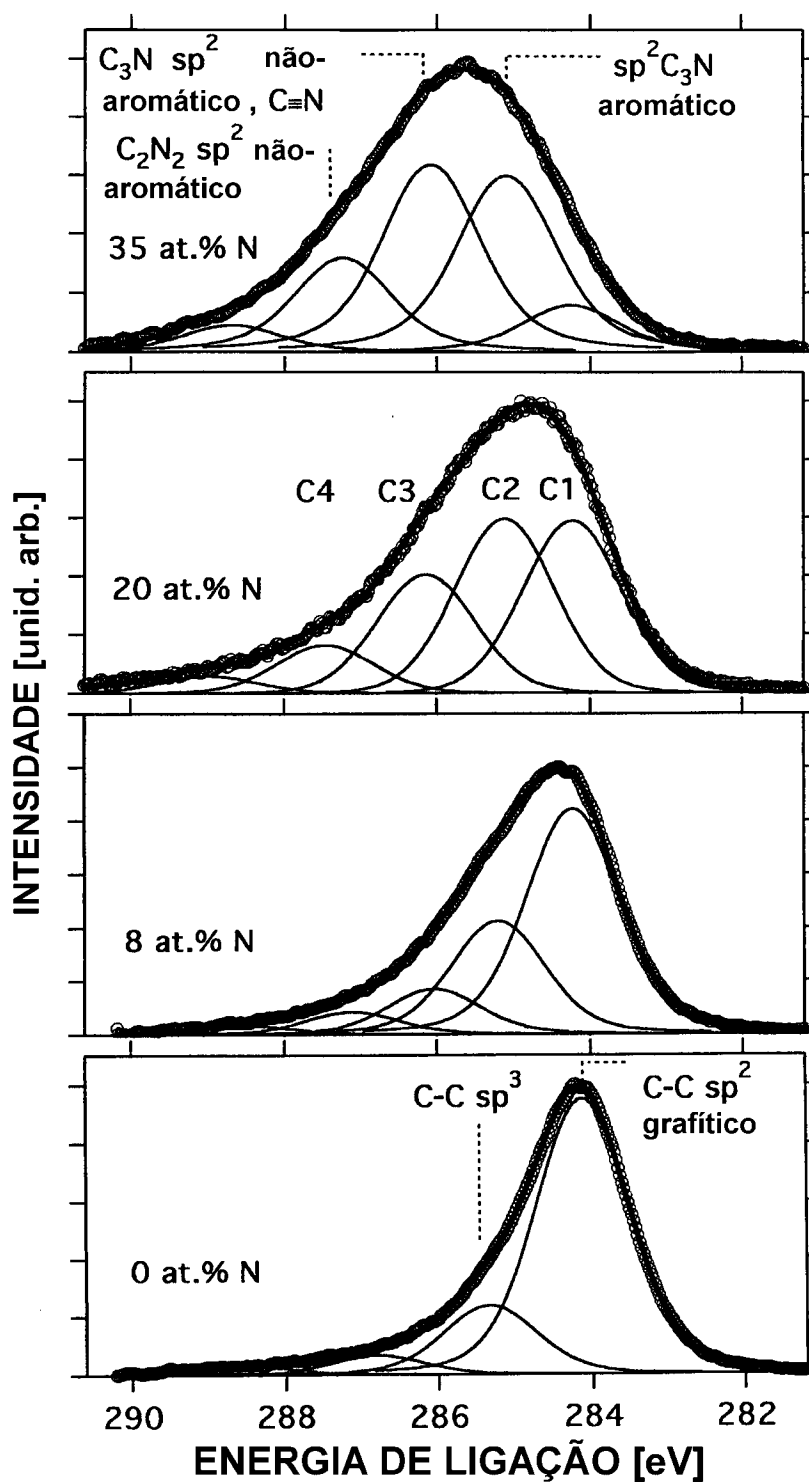


Figura 3.19 - Decomposição do pico de XPS C1s em componentes Gaussianos⁶. Os componentes associados em ambientes aromáticos (C1 para carbono puro e C2 para ambientes com nitrogênio) diminuem a sua contribuição relativa para [N] > 20 at.%. No entanto, os componentes não aromáticos (C3 e C4) aumentam.

No carbono puro (pé da figura) vemos a existência de basicamente dois componentes: um de intensidade maior a baixas energias e outro menor a altas energias. Pelo analisado para o N1 tudo indica que alguns dos componentes que esperamos ter estão superpostos no componente a 283.4 eV. Na **Tabela 3.20**, temos indicação dos valores de energia medidos para C 1s em distintos compostos.

Nome	Fórmula	Posição pico C1s	Referência
C implantado em Si	SiC _x	283.1	Marton ⁷
C altamente tetraédrico	C _x (sp ³)	285.8	
diamante	C _x (sp ³)	283.5	Hufner ¹
grafite	C _x (sp ²)	284.7	Hufner ¹
cianogênio	N≡C-C≡N	286	
piridina	C ₅ NH ₆	285.5	
pirrol	C ₄ NH ₅	285.4	
adenina		288 - 290	med. exp.
benzeno	C ₆ H ₆	284.8	
grafite referência		284.4	med. exp.
graf. impl. Ar 100 eV		284.4	med. exp.
graf. impl. Ar 150 eV		284.4	med. exp.

Tabela 3.20 - Valores de energia de ligação para o pico XPS C1s em distintos compostos.

Os picos C 1s de grafite (284.7) e diamante (283.5) ¹ aparecem a energias próximas ao menor valor. O benzeno (284.8) aparece a energias parecidas com o grafite. O pico em carbono altamente tetraédrico (sp³) aparece a 285.8, na região de mais altas energias. Então no caso do carbono não parece existir separação evidente em energias por causa da aromaticidade. E tudo indica que o pico de C tipo sp³ pode estar a energias mais altas. Concluimos que o intenso componente a baixa energia (C1) corresponde a C sp² aromático e não aromático. E que o componente a energias maiores corresponde a C sp³. Na falta de confirmação experimental mais direta desta afirmação acrescentamos informação relacionada com o bombardeamento de grafite com argônio apresentada na **Figura 3.21**. O grafite é a mais pura manifestação de hibridização sp² aromática deslocalizada. Então o bombardeamento só pode produzir um material menos aromático, com menor porcentagem de hibridização sp². O que observamos é o aparecimento de uma cauda a altas energias

visto na **Figura 3.21** ou que indica que as novas espécies não aromáticas aparecem a energias mais altas apoiando essa interpretação.

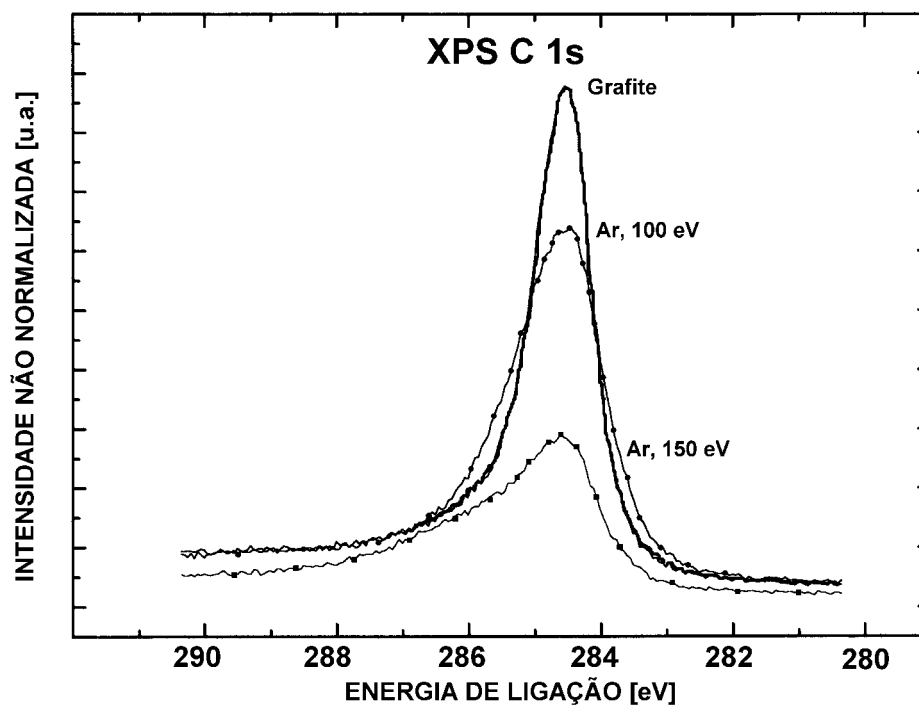


Figura 3.21 - Alargamento a altas energias no pico de XPS C1s produzido pelo bombardeamento de grafite com argônio. Podemos deduzir então que as altas energias estão associadas a ligações não aromáticas (sp^3 , sp^2) induzidas pelo bombardeamento com Ar. As intensidades não foram normalizadas.

Para o $a-CN_x$, a medida que introduzimos quantidades crescentes de nitrogênio começam a predominar componentes nas energias maiores, devido ao efeito do N na densidade eletrônica. Em ambientes aromáticos com N, o carbono ganha uma certa carga negativa produto da deslocalização eletrônica do par de elétrons isolados do N (**Figura 3.6**). Devido a isso é razoável esperar que os componentes aromáticos apareçam a energias menores que os não aromáticos (contrário ao caso do N 1s, e contrário ao efeito da electronegatividade). Tendo isso em conta vemos que o pico de C 1s reflete também o que tínhamos salientado no N 1s: para concentração de N > 20 at. % os componentes não aromáticos passam a predominar no material frente aos aromáticos (**Figura 3.19**).

Devemos esclarecer que existem dificuldades experimentais (carregamento, resolução, calibração) que fazem que os dados medidos de C 1s na literatura tenham uma incerteza grande, pelo qual se encontram ainda bastantes resultados contraditórios entre eles, inclusive a posição dos próprios picos de diamante e grafite. Então a interpretação das componentes do C 1s dada nem sempre está em acordo com outros dados experimentais, mas à luz dos resultados obtidos neste trabalho resulta ser uma explicação bastante coerente. Algumas correlações estatísticas que apoiam esta interpretação estão desenvolvidas na referência Hammer¹⁸.

Quanto à diminuição da área do pico de C 1s, ela é facilmente explicada pelo fato da área ter uma correlação linear (decrecente) com a concentração de nitrogênio (**Tabela 2.8**). Então a diminuição na intensidade integrada do pico de carbono é simples consequência da diminuição da concentração de carbono.

Resumindo, o pico de XPS C 1s é sensível à introdução de nitrogênio no carbono amorfo evidenciando um deslocamento a altas energias (devido à maior eletronegatividade do N) e um alargamento (devido os novos componentes C-N). A análise de componentes harmoniza com o modelo apresentado nesta tese, indicando que para [N] > 20 at.% a estrutura do material se faz predominantemente não aromático.

3.12 - Análise do pico XPS C 1s para materiais hidrogenados

Usando a **Figura 3.22**, podemos analisar os efeitos da introdução de hidrogênio em a-CN e a-C (como referência). Nos dois casos a presença de hidrogênio na câmara de deposição tem como resultado um estreitamento do pico C 1s, que também se faz mais simétrico. Os efeitos de deslocamento são pequenos, e preferimos não tirar conclusões deles, mesmo porque já destacamos que a concentração de nitrogênio tem uma marcada

influência na posição do pico, e o hidrogênio, por ser menos eletronegativo, se espera que tenha uma influência direta bem menor na posição no pico.

No entanto, o estreitamento e simetrização do pico por causa do hidrogênio é bem interessante para ilustrar um efeito esperado do hidrogênio, que é o de contribuir para a eliminação das ligações fracas do material.

Em ausência de H na câmara, algumas ligações conseguem se formar embora tenham um grau de distorção grande com relação à ligação perfeita. Os aspectos energéticos termodinâmicos do processo permitem que a ligação distorcida, embora mais fraca, seja suficientemente estável. Esses ambientes distorcidos são variados e alargam o pico de C 1s por representar configurações eletrônicas diferentes.

Agora, quando introduzimos hidrogênio, que é um átomo de alta mobilidade dentro do material (especialmente durante o processo de formação), as ligações com hidrogênio passam a ser mais favoráveis energeticamente que as fracas, e estas últimas não se formam com tanta frequência; esse é um processo dinâmico onde o H atua como intermediário que muitas vezes nem fica ligado nessa posição, mas então “catalisa” a formação de uma ligação mais forte. Este efeito do hidrogênio é bem conhecido por ter sido estudado nos materiais de Si (Street¹⁸). Então como consequência lógica desse processo o pico se faz mais estreito, por ter ligações mais uniformes, com menos “dispersão” nos valores de ângulo e comprimento de ligação, ou seja com menos “distorção”.

A distribuição de densidades eletrônicas ao redor do átomo de carbono tem uma dispersão menor e provavelmente esse mesmo motivo faz com que o pico seja mais simétrico. No capítulo de análise do material por espectroscopia infravermelho voltaremos a considerar o efeito do hidrogênio, que naquele caso têm consequências mais claras e notórias. Também as medidas de tensão (*stress*) revelam essa influência.

Para o a-CN_x os picos são mais largos que no carbono puro, como é lógico dada a existência de uma diversidade maior de ambientes químicos do carbono motivada pela presença do nitrogênio. O efeito do hidrogênio neste material é análogo ao caso do H no

carbono puro, diminuindo o número de ligações fracas, produzindo um estreitamento do pico de XPS C 1s.

Resumindo, o H tem um efeito uniformizante na estrutura do a-C e o a-CN_x, favorecendo indiretamente a formação de ligações melhor definidas no seu esqueleto carbonado. Isto se revela através do estreitamento do pico C 1s.

3.13 – Bibliografia

1. S. **Hufner**, *Photoelectron Spectroscopy: principles and applications*. Springer –Verlag, Berlin, 1996. 2nd Edition.
2. J.**Moulder**, W. Stickle, P. Sobol, K. Bombem, *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin Elmer Corporation, 1992.
3. D.**Briggs** and M. Seah, *Practical Surface Analysis*, John Wiley & Sons, New York, 1983.
4. S. **Souto**, M. Pickholtz, M. C. dos Santos and F. Alvarez, Phys. Rev. B, Vol.57, 2436, 1998
5. S. **Pine**, J. Hendrickson, D. Cram and G. Hammond, *Organic Chemistry*, McGraw-Hill, Tokyo, 1980
6. P.**Hammer**, N. Victoria and F. Alvarez, J. Vac. Sc. and Techol. A, 18 (5), Sep/Oct 2000
7. D. **Marton**, K.J.Boyd and J.W.Rabalais, International Journal of Modern Physics B, Vol.9, No. 27, 3527-3558
8. S. **Souto**, and F. Alvarez, Appl. Phys. Lett., Vol. 70, No. 12, 1539-1541, 1997
9. P. **Hammer**, M. Baker, C. Lenardi and W. Gissler, Thin Solid Films 290-291, 107 (1996)
10. H. **Sjöström**, S. Stafström, M Boman, and J. Sundgren, Phys. Rev. Lett. **75**, 1336 (1995).
11. M. **Baker** and P. Hammer, Surface and Interface Analysis **25**, 629-642, 1997
12. K.**Sieghban**, et al., *ESCA: Atomic, Molecular and Solid State Structure Studied by Means of Electron Spectroscopy*, Almquist & Wiksells Boktryckeri AB, Uppsala, vol. 20 (1967).
13. Y. **Lifshitz**, S. Kasi, J. Rabalais and W. Eckstein, Phys. Rev. B **41**, 10468 (1990)
14. N. **Hellgren**, M. Hohansson, E. Broitman, L. Hultman, and J. Sundgren, Phys. Rev. B **59**, 5162 (1999)
15. C. **Ronning**, H. Feldermann, R. Merk, H. Hofsäss, P. Reinke and J. Thiele, Phys. Rev. B **58**, 2207 (1998)
16. F. **Alvarez** , N.M.Victoria, P.Hammer, F.L.Freire Jr. and M.C. dos Santos. Appl. Phys.Lett., 73, 1065 (1998).
17. P.**Hammer**, N. Victoria and F. Alvarez, J. Vac. Sci. and Technol. A, 16 (5), 2941, 1998.
18. R.A.**Street**, in *Hydrogenated Amorphous Silicon*, Cambridge University Press, 1991.
19. R.T. **Sanderson**, *Simple Inorganic Substances*, R.B.Krieger Publishing Company, 1989

CAPÍTULO IV

Análise do material por espectroscopia de fotoelétrons no ultravioleta (UPS)

4.1 - Introdução - Aspectos básicos

Quando irradiamos o material em estudo com fótons provenientes de uma fonte de luz ultra-violeta, tipicamente as linhas He I (21.2 eV) e He II (40.8 eV), produzimos a fotoemissão de elétrons correspondentes a banda de valência. O processo é equivalente ao caso de XPS¹ (ver **Figura 3.2**, *Capítulo III*), só que os elétrons de valência têm uma seção de choque maior para essas baixas energias das linhas He I e He II. Por serem os níveis dos elétrons de valência num sólido todos muito próximos do nível de Fermi, observamos uma banda que é a soma dos componentes gerados pelos fotoelétrons provenientes de cada tipo de ligação presente no material, como vemos na **Figura 4.1**.

Essa distribuição de fotoelétrons usada comparativamente numa série de amostras reflete então as modificações que estão acontecendo na estrutura do material, devido as ligações químicas realizadas pelos elétrons de valência. Temos que ter em conta que a intensidade de cada componente do pico total depende não só do número de potenciais fotoelétrons existentes no material, mas também da seção de choque do tipo de elétron envolvido (ver **Tabela 3.3**, *Capítulo III*, *equação (1)*). Por exemplo, os elétrons do hidrogênio não têm influência direta no espectro UPS por causa da baixa seção de choque, e os de nitrogênio 2p terão uma marcada presença², como vemos na **Tabela 4.2**.

Em resumo, a análise UPS nos dá uma visão da densidade de estados da banda de valência do material, a menos da correção devida às seções de choque e dos elétrons inelasticamente dispersados. Isto também é possível pela não conservação do momentum k que caracteriza os estados eletrônicos dentro do sólido amorfo (ver Street³ pag.84).

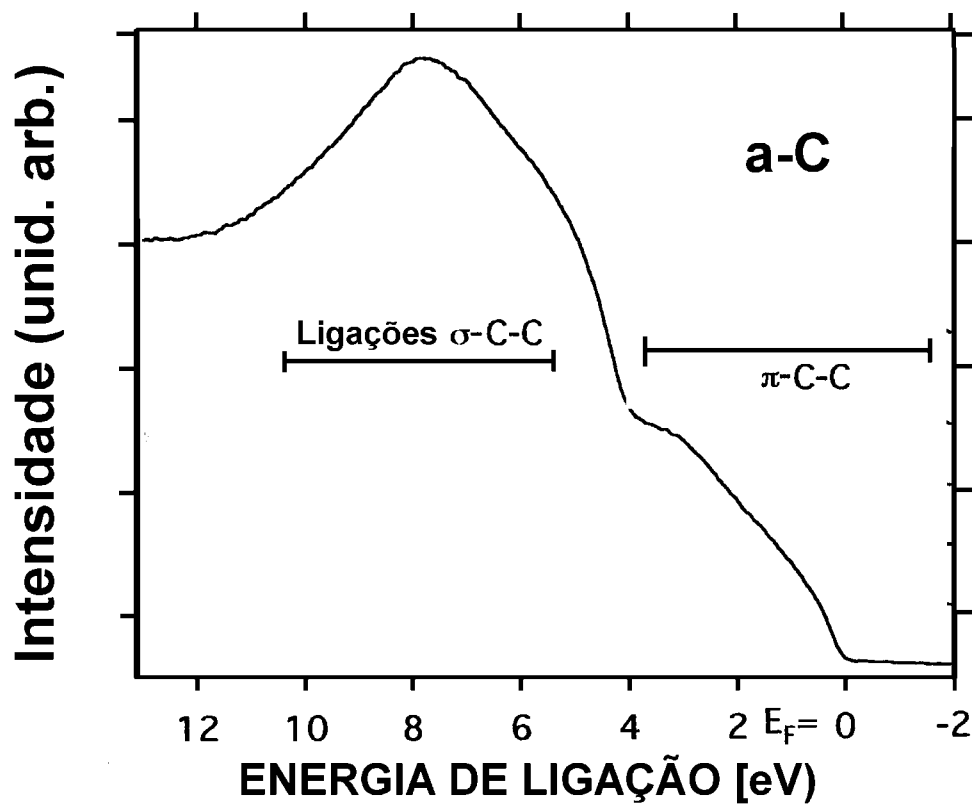


Figura 4.1 - Distribuição de fotoelétrons emitidos por a-C mediante excitação com luz ultravioleta (UPS HeII, 40,8 eV). A região de 0 a 4 eV corresponde a ligações tipo π . As energias maiores estão as de tipo σ .

Orbital atômico	Seção de choque para 40.8 eV
Hidrogênio 1s	0.2892
Carbono 2s	1.170
Carbono 2p	1.875
Nitrogênio 2s	1.086
Nitrogênio 2p	4.351

Tabela 4.2 - Valores de seções de choque² para orbitais presentes no a-CN_x:H. Note-se o predomínio do N 2p que tem 15 vezes mais probabilidade que o H1s de atingir uma fotoemissão. O hidrogênio então praticamente não tem influência direta no espectro UPS.

4.2 - Linha de base dos espectros de UPS

Também se utiliza o método de Shirley, como mencionado na *seção 3.1.2*. É necessário esclarecer que se considera que o erro do método, quando aplicado a intervalos de energia > 10 eV, é considerável, devido a que o *background* de elétrons espalhados inelasticamente já não se ajusta bem ao modelo de Shirley (Hufner¹, pág. 141). Mas pode ser usado, como é feito aqui, para facilitar conclusões relativas entre as amostras, de tipo qualitativo que não são afetadas por incertezas na avaliação do *background*.

4.3 - Espectro UPS do carbono amorfo (a-C)

Os fotoelétrons detectados são originários dos orbitais 2s e 2p do carbono, que passam a formar orbitais moleculares tipo σ ou π , que dão origem à banda de valência do material.

Na **Figura 4.1**, podemos ver a distribuição de fotoelétrons para a-C (espectro rotulado 0 at.% N), que representa a densidade de estados eletrônicos (com reservas devidas ao efeito da seção de choque). Como era de se esperar, para um sólido amorfo, não existe nenhum tipo de estrutura fina como no caso molecular ou cristais, e as bandas são largas. Podemos notar a existência de duas regiões bem definidas: a região entre 0 a 4 eV e a região para $E > 4$ eV. Ambas são evidentemente a soma de várias contribuições que também se estendem na outra região. Para interpretar a origem desta densidade eletrônica utilizaremos por um lado os resultados de cálculos teóricos realizados utilizando métodos *ab initio* e semi-empíricos⁴, em conjunto com considerações deduzidas de medidas feitas em espécies químicas que apresentam diferentes configurações dos mesmos átomos. Por exemplo no caso do carbono podemos comparar espectros de polietileno $(CH_2)_n$, diamante, grafite e fulereno (ver Hufner¹, 174). Em ambos os casos as conclusões são que :

- a região de menor energia, de 0 a 4 eV (com componentes chegando até 6 eV) corresponde a elétrons provenientes de orbitais 2p (ou híbridos com forte influência deles) em ligações tipo π (densidade eletrônica fora do eixo de ligação). A densidade de estados de mais baixa energia, perto da borda da banda, corresponde a elétrons relacionados a ambientes aromáticos. Isto se explica lembrando que quanto maior o tamanho dos clusters aromáticos, menor é o gap (Robertson⁵, pag.243), e então aparecem estados tipo “metálicos”, com grande facilidade para passar á banda de condução. Esses estados de “elétrons livres” tem baixas energias de fotoionização.
- E as altas energias correspondem às ligações tipo σ que são as mais energéticas. Notemos que o fato do material ser amorfo elimina considerações de simetria que, existindo, requerem ser tidas em conta para a análise dos picos obtidos. A análise se simplifica refletindo diretamente os conceitos básicos da teoria atômica e molecular.

4.4 - Espectro UPS de a-CN_x (não hidrogenado)

Estudaremos nesta seção as mudanças acontecidas nos espectros de UPS da série de amostras de a-CN_x cuja fabricação foi descrita no *Capítulo II*. Na **Figura 4.3**, temos os espectros de amostras com concentrações de 0, 8, 12, 20, 26 e 35 at. % N. Vamos analisar as claras mudanças que acontecem nos espectros (devido à crescente presença de nitrogênio) separando-as em regiões. A interpretação dada para cada região provém da seqüência de energias esperada para cada tipo de ligação de acordo com a teoria atômica, molecular e de sólidos. Esta seqüência pode ser obtida de uma maneira clara para a agrupação atômica em estudo mediante cálculos *ab initio* e “semi-empíricos”. Estes cálculos se encontram na referência Souto *et al.* ², e os usaremos como base na nossa interpretação.

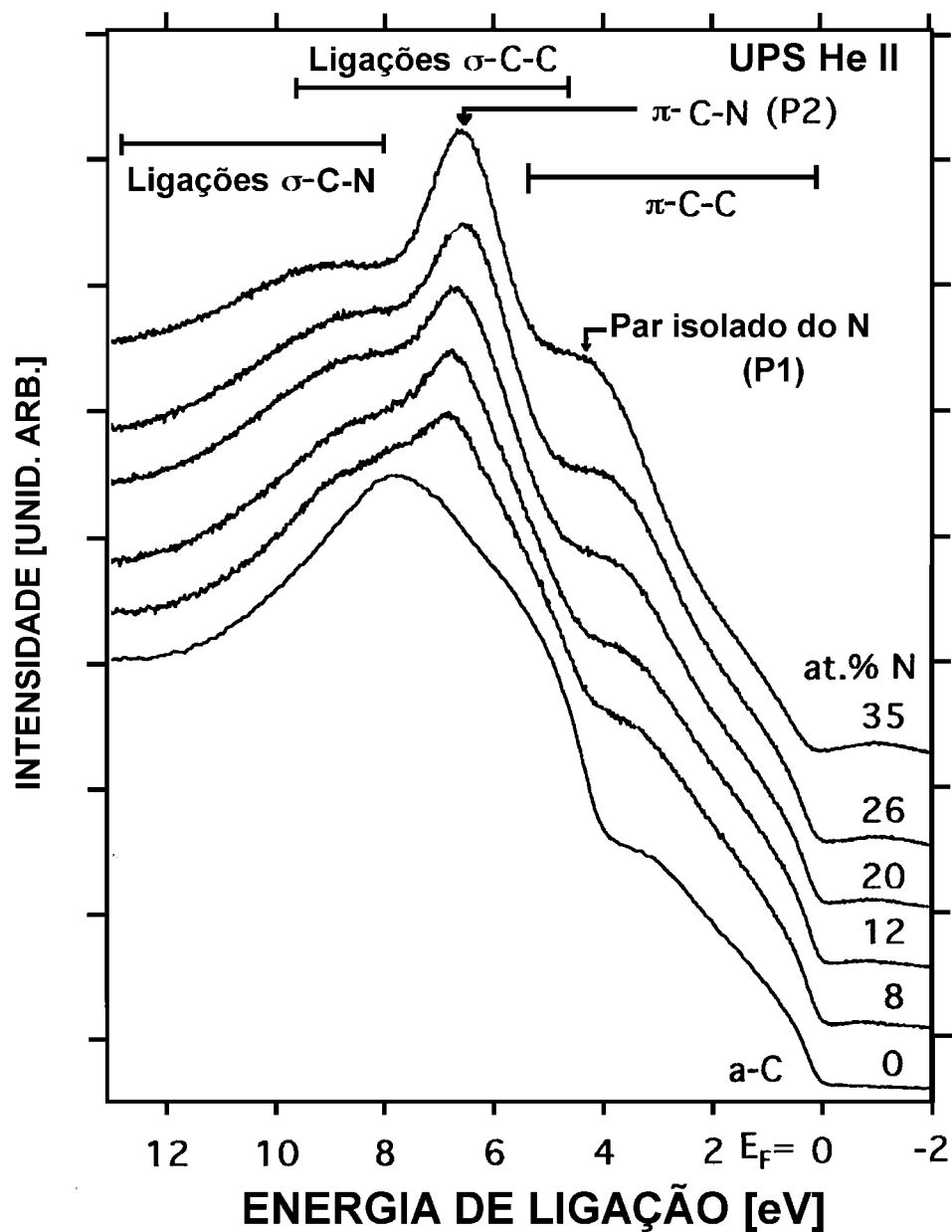


Figura 4.3 - Mudanças no espectro UPS devidas a presença crescente de N no $a\text{-CN}_x$ ⁶. Identificamos : de 0-3.5 eV, fotoelétrons de ligações C=C π ; de 3.5-5 eV, par isolado do N; de 5 – 8 eV, ligações de C=N π ; para energias maiores a 8 eV, ligações tipo σ C-C e C-N.

Para facilitar a explicação da interpretação proposta para os espectros, também vamos nos apoiar na decomposição em componentes gaussianos que podemos ver na **Figura 4.4**, e iremos mencionando ao longo da seção.

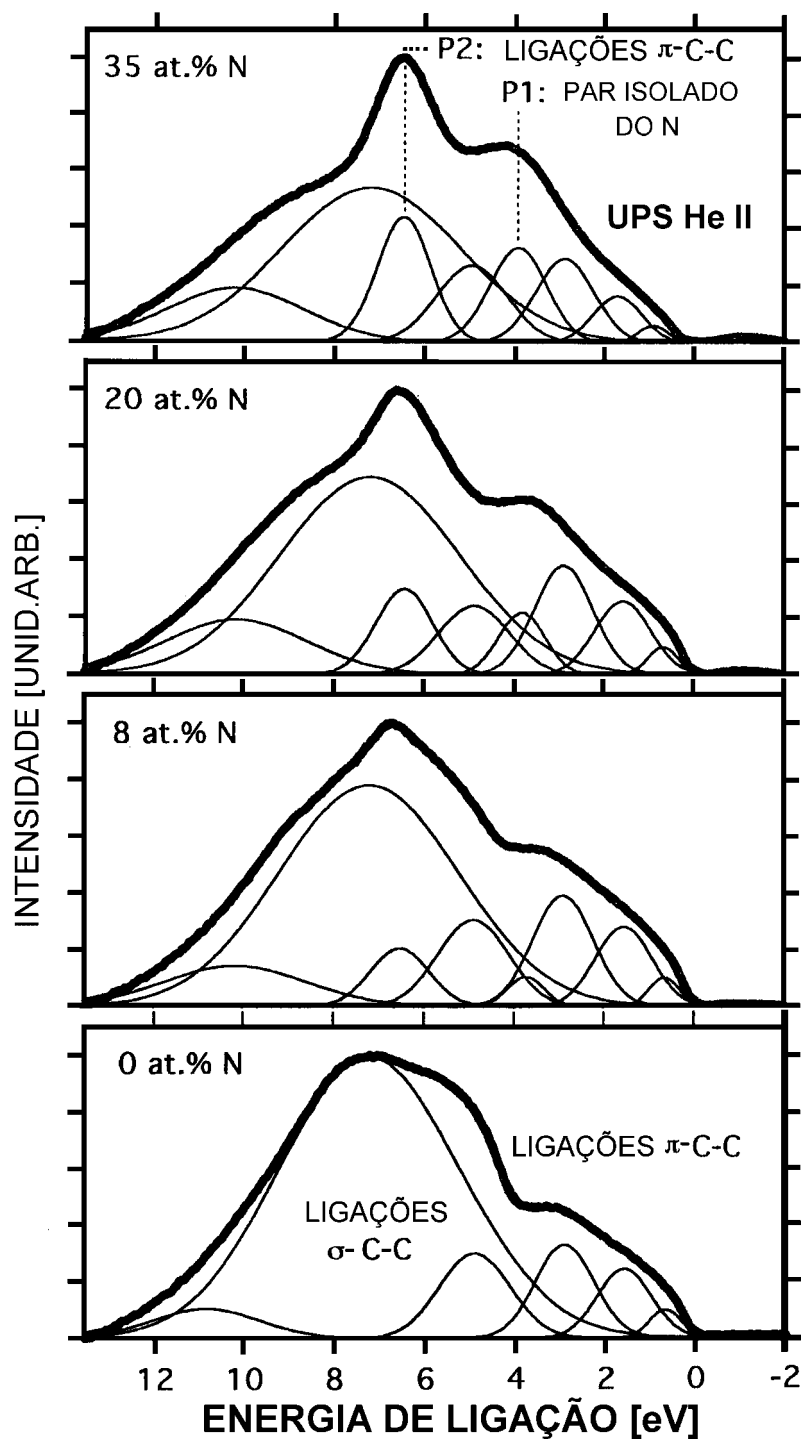


Figura 4.4 - Decomposição gaussiana dos espectros UPS ⁶. A decomposição mostra o crescimento da componente P1 correspondente ao par isolado do nitrogênio, e da P2, correspondente a C=N π com o aumento da [N].

Diferenciamos então, as seguintes regiões:

- De 0 a 3.5 eV temos fotoelétrons associados a ligações π de elétrons C2p (orbitais 2p do carbono). Em particular pertencentes a ambientes grafíticos ou aromáticos capazes de emitir alguns elétrons a baixas energias (favorecido pela deslocalização eletrônica). Também vamos ter nessa região fotoelétrons associados a ligações mais fracas do material devido a distorções, e também a defeitos como ligações pendentes. Estes fotoelétrons estão representados pelos 3 componentes de mais baixa energia de todos os espectros da **Figura 4.4**.

A tendência desta região é diminuir a quantidade de fotoelétrons nela detectados para [N] maiores a 20 at. % . Isto está de acordo com as conclusões do *Capítulo de XPS* no sentido em que o material se faz menos grafítico e aromático para altas concentrações de N, passando a predominar ambientes não aromáticos, sem elétrons deslocalizados. Também está de acordo com o fato de que o material se faz menos condutor, e mais transparente para altas [N]. (*Capítulo VII*).

- De 3.5 a 5 eV temos uma região associada ao par isolado de elétrons do nitrogênio. Como vimos na **Figura 3.6 do Capítulo III**, esse par entra na deslocalização eletrônica em *clusters* aromáticos, o que o faz menos visível nesta região. Em conclusão, o aumento observado para a contagem de fotoelétrons nesta região também indica que o material se faz menos aromático, e que o N adquire configurações nas quais conserva o par de elétrons isolado bem localizado, como acontece em estruturas não aromáticas. Os fotoelétrons do par isolado estão representados por um único componente gaussiano (P1) com máximo perto de 4 eV e que vemos crescer na **Figura 4.4**, a medida que aumenta a [N].
- De 5 a 8 eV observamos o crescimento de um pico bem definido (P2) que associamos a elétrons π de ligações entre carbono e nitrogênio. O pico C-N π se define cada vez melhor na medida que aumenta a concentração de N. Podemos observar também o componente C-C π centrado por volta de 5 eV, que vai diminuindo a intensidade a

medida que aumenta o componente $C-N\pi$, como é lógico acontecer devido a que as ligações $C-C$ estão sendo substituídas por $C-N$.

- De 6 a 10 eV observamos a evolução dos elétrons que estavam ligados com maior energia, ou seja, os elétrons de ligações σ . Podemos notar o deslocamento do máximo desta região, começando no C puro, para energias maiores. Isto indica que estes fotoelétrons correspondem a ligações mais fortes, que é justamente o caso das ligações $\sigma C-N$ e $\sigma C-C$ que formam o esqueleto estrutural do material. O deslocamento se explica porque as ligações $C-C$ estão sendo substituídas pelas $C-N$, de maior energia de ligação. O largo componente centrado entre 7 e 8 eV na **Figura 4.4**, representa esta região.

4.5 - Espectro UPS de $a-CN_x:H$ (material hidrogenado)

Como já foi mencionado, os fotoelétrons provenientes do hidrogênio não são detectados no espectro UPS devido à baixa seção de choque que eles têm. No entanto, sabemos que o hidrogênio tem efeitos importantes na formação do material :

1. Diminuir a formação de ligações fracas no esqueleto de carbono-nitrogênio, a semelhança do que acontece no caso do silício³.
2. Produzir ligações “terminais” da cadeia de carbonos, tipo NH_2 , devido à grande afinidade do hidrogênio com o nitrogênio (inclusive formação de espécies voláteis como amônia, aminas, metano, que diminuem a taxa de deposição, ver *Capítulo II*).

Na **Figura 4.5**, vamos analisar as conseqüências destes fenômenos nos espectros UPS.

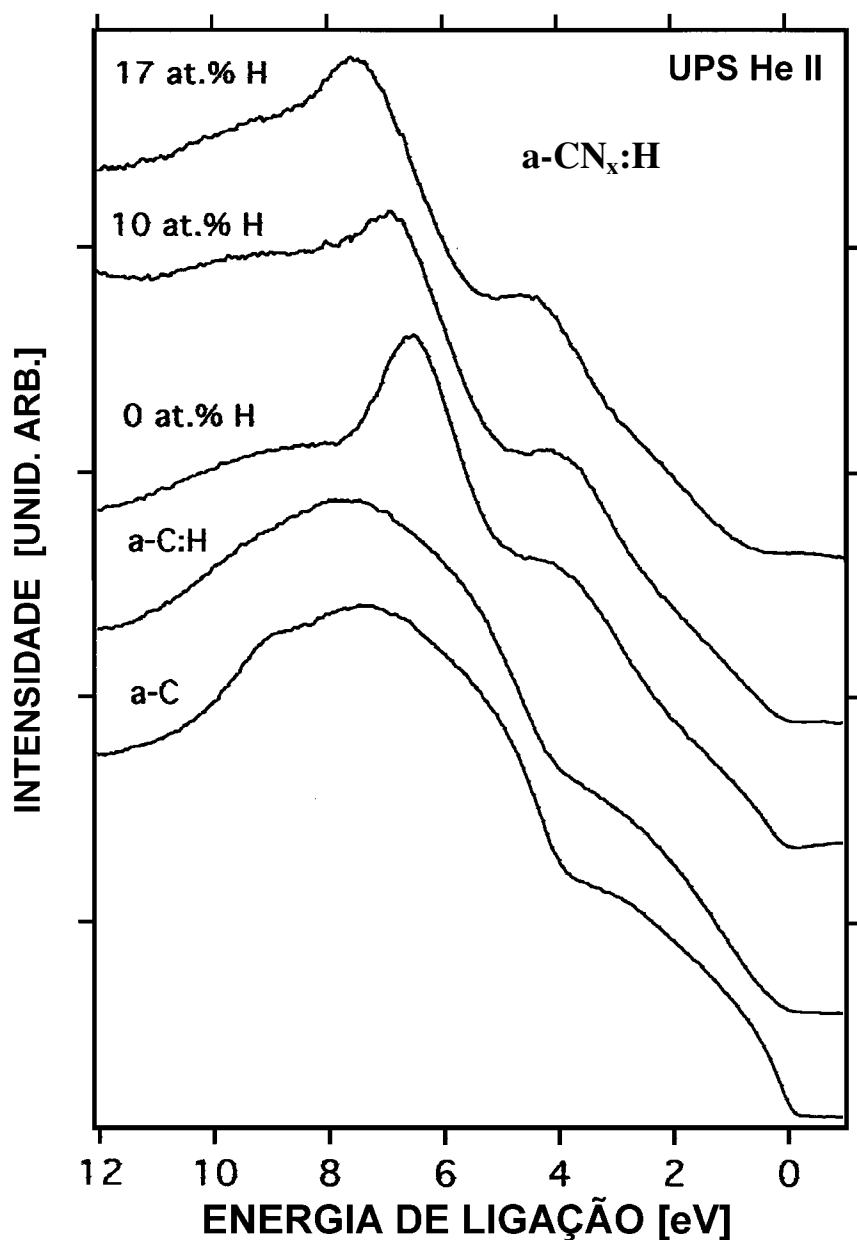


Figura 4.5 - Espectros UPS para $a\text{-CN}_x\text{:H}$ (ver Tabela 3.12), mostrando o efeito de quantidades crescentes de hidrogênio no filme⁷. Na região de 0-3.5 eV são eliminados estados π de ligações fracas, distorcidas; de 3.5 a 5 eV se evidencia o pico do par isolado do N, presente em ligações tipo NH; de 5 a 8.5 eV o pico de fotoelétrons $\text{C}=\text{N } \pi$ se desloca a energias mais altas, devido a formação de ligações mais fortes $\text{C}=\text{N } \pi$ (não distorcidas) e N-H.

A interpretação das regiões é a mesma que para o material não hidrogenado. Pode-se observar os seguintes efeitos :

- Na região de 0 a 3.5 eV, associada a estados π deslocalizados, ligações mais fracas e defeitos do material se produz uma diminuição da densidade de estados, incluindo retração da borda da banda de mais de 0.9 eV. O espectro UPS mostra assim uma mudança que apoia a idéia de que com a presença de H o material passa a ter menos ligações fracas e defeitos pelo efeito 1, e também menos disponibilidade de elétrons deslocalizados por causa do efeito 2. Os ambientes de deslocalização eletrônica são limitados e diminuídos por causa de esse efeito “terminal” do H, que produz *clusters* aromáticos menores que no material não hidrogenado, unidos por uma fase não aromática hidrogenada, como sugerido pelos espectros da **Figura 3.11**, analisado no *Capítulo III*.
- Na região de 3.5 a 5 eV se evidenciam estados claramente associados com a presença de nitrogênio, que não aparecem no carbono puro nem no carbono hidrogenado. Estão centrados por volta de 4.2 eV, e se fazem mais evidentes com o aumento da concentração de hidrogênio no material. Já vimos que esses fotoelétrons correspondem às energias associadas ao par isolado do nitrogênio. O aumento dessa região indica que uma proporção maior dos N que formam parte do material agora têm o par de elétrons isolado num orbital bem definido, diferente do que acontece quando eles participam da deslocalização eletrônica em *clusters* aromáticos (ver **Figura 3.6**, *Capítulo III*). Isto está de acordo com a interpretação do pico de XPS N 1s de a-CN:H, **Figura 3.11**, *Capítulo III*), onde ficou evidente que novas ligações N-H se formam preferencialmente em lugar das ligações C-N, deixando o nitrogênio com o par isolado bem localizado.
- Na região de 5 a 8.5 eV temos a presença de um pico que também está claramente relacionado ao nitrogênio, e que para amostras não hidrogenadas associamos com fotoelétrons de ligações C-N π . Com a presença de crescentes concentrações de H existem mudanças nessa região, passando o pico de 6.5 eV a 7.6 eV. Este deslocamento para energias maiores indica que os fotoelétrons que estamos analisando estão adquirindo uma configuração mais estável, mais favorável energeticamente, por causa

do H. Não é possível definir aqui uma causa específica para este fato, mas existem várias causas que justificam este efeito: *i)* sabemos que, por um lado, as ligações π do nitrogênio podem ser favorecidas geometricamente pela presença de um H ligado ao nitrogênio (ligações C=NH), porque elimina as tensões que surgem quando o N está unido à cadeia carbonada por dois pontos. Os orbitais p da ligação dupla interagem melhor, e então a ligação π é mais estável, mais energética. *ii)* Se tiver dois H ligados ao nitrogênio já não temos ligações π (a 6.5 eV), então predominam as ligações tipo σ , que são mais fortes e energéticas, aparecendo a energias maiores (7.6 eV).

- Na região de energias maiores a 8.5 eV aparecem as ligações σ C-N do esqueleto de carbono que são mais fortes que as C-C. No entanto, as ligações σ C-C formam uma larga banda que vai desde 4 até 10 eV.

Resumindo, os espectros UPS de a-CN_x estão em acordo com a conclusão de que temos um material que muda de uma estrutura com predominância de ambientes grafíticos ou aromáticos a baixas concentrações de N, para outra com predominância de ambientes não aromáticos. Isto é revelado 1) pela diminuição do número de fotoelétrons na região de 0-3.5 eV, associada a elétrons deslocalizados, defeitos e dangling bonds; 2) pelo aumento do componente centrado em ~4eV correspondente ao par isolado do N; 3) Pelo aumento da intensidade do componente entre 6 –7 eV correspondente a ligações π C-N.

A presença crescente de hidrogênio na câmara de deposição tem efeitos parecidos nos espectros, mas por motivos totalmente diferentes. No caso, o H atua impedindo a formação de ligações fracas e se adicionando a ligações múltiplas preferencialmente do N. O pico C-N π a 6.5 eV é substituído pelo pico C-NH a 7.6 eV, que aparece a energias maiores pela contribuição dos elétrons 1s do H. A borda da banda de valência se retrai (até 1 eV) ficando o material mais transparente e tendo uma diminuição notória dos estados grafíticos (correspondentes a clusters grandes) e de defeitos que apareciam na região de baixas energias de ligação.

4.6 – Bibliografia

1. S. **Hufner**, *Photoelectron Spectroscopy: principles and applications*. Springer –Verlag, Berlin, 1996, 2nd Edition.
2. J. J. **Yeh** and I. Lindau, Subshell Photoionization Cross Sections, Atomic data and Nuclear Data Tables, Vol. 32, No.1, January 1985, pag. 7.
3. R.A.**Street**, in *Hydrogenated Amorphous Silicon*, Cambridge University Press, 1991.
4. S. **Souto**, M. Pickholtz, M. C. dos Santos, F. Alvarez, Phys. Rev. B, Vol.57, 2436, 1998.
5. J. **Robertson**, Prog.Solid St.Chem. Vol. 21, pp 199-333, 1991.
6. P.**Hammer**, N. Victoria and F. Alvarez, J. Vac. Sc. and Techol. A, 18 (5), Sep/Oct 2000.
7. P.**Hammer**, N. Victoria and F. Alvarez, J. Vac. Sci. and Technol. A, 16 (5), 2941, 1998.

CAPÍTULO V

Análise do material por espectroscopia de absorção no ultravioleta e visível (UV-VIS)

5.1 - Introdução – Aspectos básicos

A irradiação de materiais sólidos com luz de comprimentos de onda entre 300 e 2500 nm (4,1 a 0,5 eV) produz transições eletrônicas entre os níveis das bandas de energia do sólido. A absorção produzida por essas transições na radiação incidente pode ser detectada por transmissão ou por reflexão, dependendo do arranjo experimental usado (ver **Figura 5.1**). Ganhamos assim uma noção da densidade de estados do material através das transições eletrônicas que nele se produzem.

5.2 - Cálculo do coeficiente de absorção α

A transmitância T medida experimentalmente para um filme fino depositado num substrato transparente é uma função $T = f(\alpha, d, n_f, n_s)$, o mesmo que a refletância, onde α é o coeficiente de absorção do material, d é a espessura, e n_f e n_s são os índices de refração do filme e do substrato respectivamente. A forma explícita desta função pode ser obtida aplicando-se conceitos de electrodinâmica básica¹. O que nós estamos interessados em calcular é o valor de α no intervalo de energias do UV-VIS. Para isso, temos que realizar a inversão da expressão $T = f(\alpha, d, n_f, n_s)$. Matematicamente este processo leva à resolução de um sistema indeterminado. A melhor forma de levantar a indeterminação depende do caso, e discutiremos algumas possibilidades na continuação.

1. Realizar também medidas da refletância do filme e usar a equação $R = f(\alpha, d, n_f, n_s)$. O sistema fica agora determinado e podemos obter α por métodos numéricos. Matematicamente existem ainda dificuldades porque o sistema não converge facilmente por ter várias soluções². Além disso a medida experimental de R geralmente não se

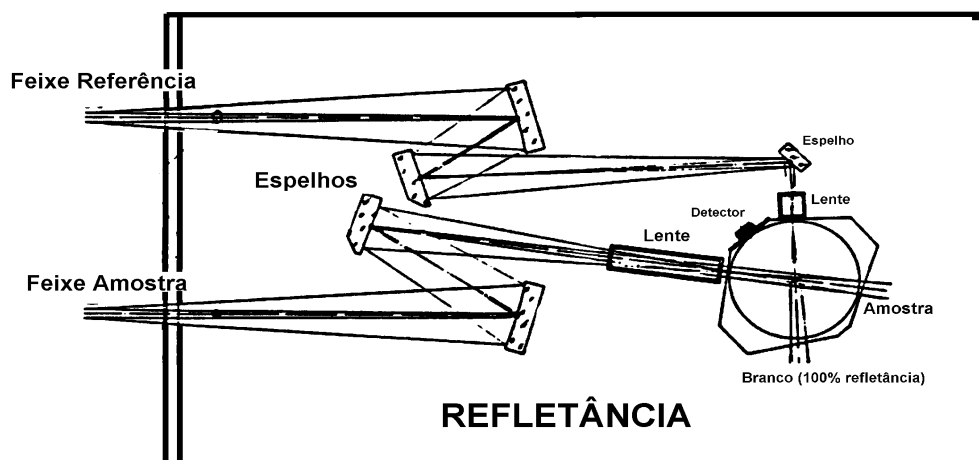
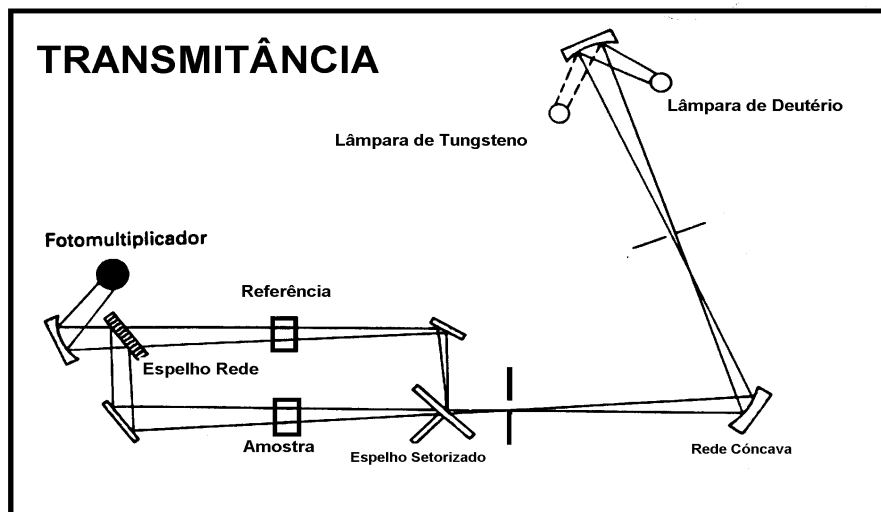


Figura 5.1 - Arranjos experimentais correspondentes à medida dos espectros de absorção no ultravioleta e visível quando o feixe atravessa a amostra (transmitância) ou reflete nela (refletância). As lâmpadas de deutério (UV) e tungstênio (visível - infravermelho) emitem os feixes de luz que são colimados e dirigidos mediante espelhos para incidir na amostra e chegar posteriormente ao detector. No caso da refletância, se utiliza uma esfera integradora para poder recolher a luz dispersada em todas direções na superfície do filme.

considera confiável. Também existem métodos numéricos recentes que obtêm o valor de α só usando a transmitância, só que precisam de computadores de grande capacidade de cálculo e demoram na obtenção dos resultados³.

2. Se o filme transparente produz o fenômeno de interferência, pode-se usar a informação extra da posição dos máximos e mínimos e, com algumas aproximações, calcular α (ver Swanepoel⁴). No caso dos filmes de a-CN e a-CN:H estes não produzem interferência devido à pequena espessura e forte absorção dos mesmos, inviabilizando a aplicação destes métodos bastante usados para filmes de silício e germânio.
3. Realizar aproximações convenientes das equações para obter uma equação explícita $\alpha = f(T)$, e medir a espessura do filme independentemente usando o valor no cálculo. Estas aproximações são válidas para valores grandes de α ⁵, o que as faz especialmente adequadas para o nosso caso, dado que os filmes de a-CN e a-CN:H são bastante absorventes. A forma mais simplificada do coeficiente de absorção é: $\alpha = [\ln(I/T)] / d$. Esta expressão se comporta bem, como já foi dito, nas regiões de alta absorção, as quais incluem a maior parte do espectro dos nossos materiais, incluindo a região do cálculo do *gap*, como veremos na próxima seção. E se só é usada com fins comparativos para uma série de amostras medidas em condições equivalentes, o método resulta amplamente suficiente⁶.

No caso deste trabalho de tese, testes realizados com os diferentes métodos levam à conclusão que o método 3 é perfeitamente adequado, sendo também o mais fácil e rápido de implementar, o que torna bastante clara a escolha. Todos os valores de α aqui apresentados foram obtidos com a equação $\alpha = [\ln(I/T)] / d$, medindo a espessura d num perfilômetro.

5.2.1 - Regiões do espectro de α

Na análise das características dos espectros UV-VIS é necessário fazer referência ao Si por ter sido alvo de numerosos estudos ópticos que forneceram abundante informação sobre os métodos de caracterização óptica.

Na **Figura 5.2**, temos uma amostra de Si amorfo, uma de carbono amorfo e uma de nitreto de carbono, todos obtidos na mesma câmara de IBAD, segundo os procedimentos explicitados no *Capítulo II*. A amostra de Si nos permite diferenciar basicamente 3 regiões no espectro:

1. a região de alta absorção ou região de Tauc para $\alpha > 10^5 \text{ cm}^{-1}$. No Si cristalino e no Si amorfo de qualidade eletrônica esta região começa com valores de α duas ordens de grandeza menores⁷ (10^3 cm^{-1}) correspondendo a transições eletrônicas entre a banda de valência e a de condução. Por um processo matemático conveniente de convolução dos estados de valência e condução, Tauc chega a uma expressão empírica (ver Tauc⁸) que é aplicável a semicondutores amorfos, onde as bordas das bandas não estão bem definidas como num cristal. Neste modelo, na região de Tauc a densidade de estados aumenta com $\sqrt{E}$. O uso desta expressão para o cálculo do *gap* a partir dos espectros de transmitância é explicado na seção seguinte, e tem demonstrado ser de bastante utilidade para caracterizar as propriedades ópticas do material.
2. A borda de absorção, ou região de Urbach. $\alpha < 10^5$ Corresponde a transições desde estados de ligações distorcidas e defeitos às bandas (cauda-banda e banda-cauda). Considera-se que responde a uma lei exponencial do tipo: $\alpha = \exp(E/U_b)$, onde U_b é um parâmetro chamado energia de Urbach e que é associado ao grau de desordem do material⁹. Para semicondutores como o a-Si:H, menos desordenados, é possível distinguir uma sub região para baixas absorções, a região sub-*gap*, que corresponde a transições de estados dentro do *gap*, correspondentes a defeitos como ligações pendentes (*dangling bonds*).

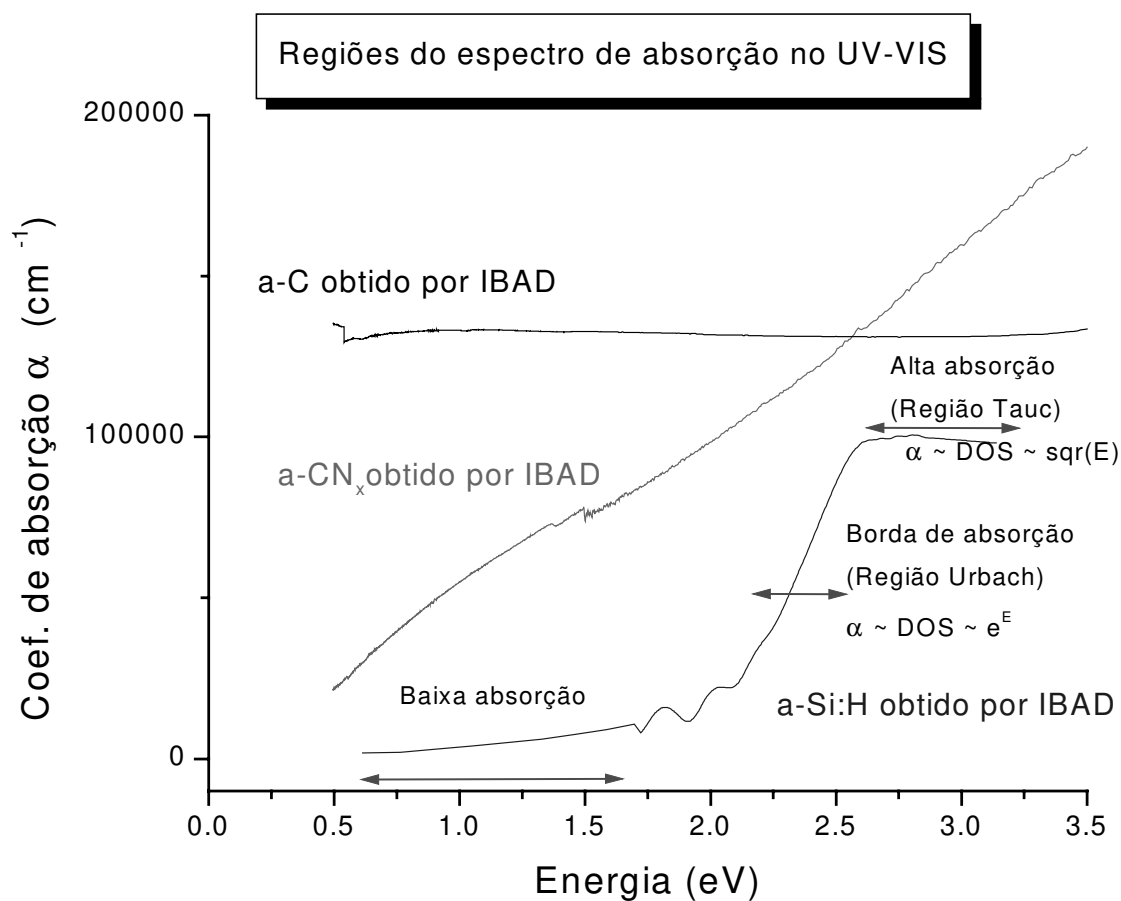


Figura 5.2 - Características gerais dos espectros de absorção obtidos por deposição assistida por feixe de íons (IBAD). Já no caso do silício amorfo nota-se um valor do coeficiente de absorção muito mais alto que o correspondente a Si de qualidade eletrônica em todas as regiões, indicando estados introduzidos pelo bombardeio associados a defeitos e desordem na rede amorfa. No carbono a absorção é ainda maior devido a presença de ligações π , ausentes no Si. Estas ligações introduzem uma densidade de estados (DOS) em toda a região dentro do gap, advindos de defeitos (baixa absorção), e ligações tipo π de diversos tipos de ambientes, aromáticos ou não. Se usou escala de absorção linear e não logarítmica, como se costuma, por ser mais adequada neste caso para mostrar os efeitos mencionados.

3. A região transparente, para $\alpha < 10^3 \text{ cm}^{-1}$ onde o material absorve devido a transições de estados próximos entre si (estados de defeitos perto da banda de valência; estados eletrônicos perto da banda de condução, transições intra-banda) .

Esta divisão em regiões ultrapassa em 2 ordens de grandeza os limites tradicionais de α usados pelos pesquisadores em Si de qualidade eletrônica. Então, observamos como o método de bombardeamento iônico usado (IBAD) é capaz de produzir materiais com uma densidade de estados sub-gap maior do que a esperada por outros métodos. Isto pode ser claramente atribuído à desordem induzida pelo bombardeamento.

O carbono e o nitreto de carbono amorfos revelam propriedades ópticas bastante diferentes das do Si :

- Coeficiente de absorção α maior em pelo menos uma ordem de grandeza.
- Borda de absorção larga e pouco definida.

A divisão em regiões fica então mais difusa e, ao longo deste capítulo, faremos uma explanação da origem deste comportamento. Estas diferenças evidentemente estão relacionadas com a grande diferença no comportamento químico do Si e do C, onde o Si só produz ligações tipo σ , sendo o defeito principal a ligação pendente, de energia bastante bem definida, enquanto que os materiais de C têm as ligações tipo π , que são as que dominam o *gap*, existindo vários tipos de defeitos e configurações atômicas que geram estados “dentro do *gap*” (Robertson¹⁰).

Parâmetros classicamente usados com Si , Ge e outros semicondutores como o *gap* E_{04} (que analisaremos numa outra seção) ficam fora do intervalo de medida para o a-C e a-CN_x (e já se mostrava inadequado para o Si amorfo obtido na câmara). Devemos ser cuidadosos, então, para generalizar conceitos e conclusões típicos do Si e Ge para o caso do carbono.

5.3 - Cálculo de constantes ópticas

5.3.1 - Gap de Tauc

Os resultados matemáticos do cálculo de Tauc⁸ para semicondutores amorfos levam a obtenção da seguinte expressão: $(\alpha \cdot E)^{1/2} = B(E - E_T)$. Como conhecemos a curva $\alpha = [\ln(1/T)] / d$, então é costume fazer o gráfico $(\alpha \cdot E)^{1/2} = f(E)$ e obter E_T , o gap de Tauc, mediante a inclinação e ordenado na origem da reta que ajusta na parte reta do espectro de α dentro da região de Tauc.

Neste modelo a borda de absorção é descrita como produto de transições ópticas de primeira ordem, envolvendo excitação de elétrons da banda de valência ocupada para a banda de condução desocupada, com a única restrição da conservação da energia. Na prática, numerosas medidas realizadas em toda uma diversidade de substâncias têm demonstrado a utilidade do *gap* de Tauc como parâmetro sensível à estrutura eletrônica do material.

5.3.2 - Gap E_{04} e E_{05}

É também costume usar como parâmetro de comparação entre os espectros de absorção de semicondutores amorfos como Si ou Ge o valor da energia correspondente a uma absorção de 10^4 cm^{-1} , chamado de E_{04} . No caso do C, só os filmes hidrogenados permitem obter este valor, porque os coeficientes de absorção dos materiais não-hidrogenados são várias ordens de magnitude maiores que os de Si, e permanecem sempre maiores que o valor de 10^4 cm^{-1} no intervalo de medida considerado. Em substituição a este parâmetro, é adequado definir para fins comparativos o E_{05} , valor da energia da radiação que produz uma absorção de 10^5 cm^{-1} e que será usado para o análise dos nossos filmes.

5.4 - Estudo de a-CN_x (não hidrogenado)

5.4 - Estudo de a-CN_x (não hidrogenado)

Os espectros correspondentes a materiais obtidos com concentrações variáveis de N são apresentados na **Figura 5.3**.

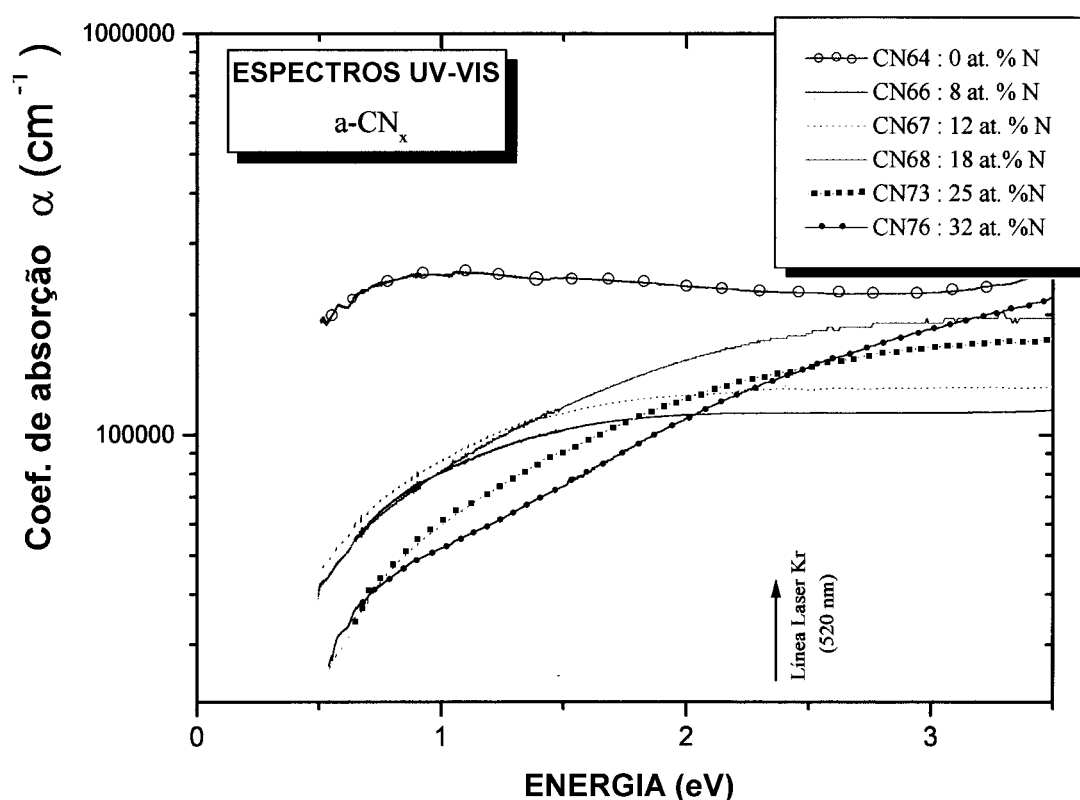


Figura 5.3 - Modificações na densidade de estados eletrônicos de a-CN_x devido a presença crescente de N nos filmes, vistos por espectroscopia UV-VIS. Nota-se um deslocamento de estados da região de baixa absorção para a de alta absorção com o aumento da [N], já que os filmes de alta [N] absorvem menos que os outros a baixas energias, mas absorvem mais que eles a altas energias. O motivo: o material se faz menos aromático, e também com menos distorções e defeitos, contendo mais ligações π não aromáticas e σ , que aparecem a energias maiores.

Temos vários aspectos interessantes a observar :

- os valores de coeficiente de absorção são maiores que 10^4 cm^{-1} em todas as regiões dos espectros, notavelmente para o caso do carbono puro que atinge sempre $\alpha > 10^5$.
- A borda de absorção não está bem definida e o espectro apresenta uma inclinação suave, quase constante em todo o intervalo de medida, continuando até a região do infravermelho afastado (*far infrared*); ver **Figura 5.7**. Se revela assim a existência de uma continuidade de estados eletrônicos dentro do *gap* em forma de uma longa cauda. No *Capítulo VII*, veremos que isto está de acordo com o fato dos materiais terem uma condutividade elétrica a temperatura ambiente alta.
- A crescente presença de nitrogênio tem o efeito de diminuir a densidade de estados a energias menores que 2 eV. Esses estados, por causa da presença de N, passam a energias maiores. Para concentrações maiores que 20 at.% N podemos notar um salto no decréscimo do valor do coeficiente de absorção, coincidindo com a mudança na estrutura do material proposta nos *Capítulos anteriores*.

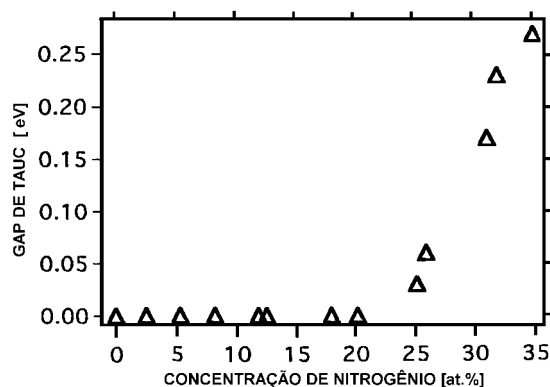


Figura 5.4 - Aumento do gap de Tauc com o aumento da concentração de nitrogênio. O material se faz mais transparente.

Na **Figura 5.4**, podemos notar o aumento do valor de E_{Tauc} para concentrações maiores a 20 at.% N, o que confirma que a crescente presença de nitrogênio produz alargamento do *gap*, removendo estados de dentro do *gap* que passam a maiores energias.

Uma outra confirmação experimental do comportamento da absorção está dada pela intensidade Raman de cada material medida para excitação com um laser de 520 nm. Esta intensidade é inversamente proporcional ao coeficiente de absorção do material: maior $\alpha \Rightarrow$ menor penetração do laser $\Rightarrow$ menor volume de material que produz espalhamento da luz $\Rightarrow$ menor intensidade Raman. É interessante que esta medida não depende do valor da espessura do material, a qual pode estar afetada de considerável erro por causa da irregularidade do mesmo. Os resultados estão na **Figura 5.5**, e confirmam uma diminuição notória do coeficiente de absorção do material para $[N] > 20$ at. %.

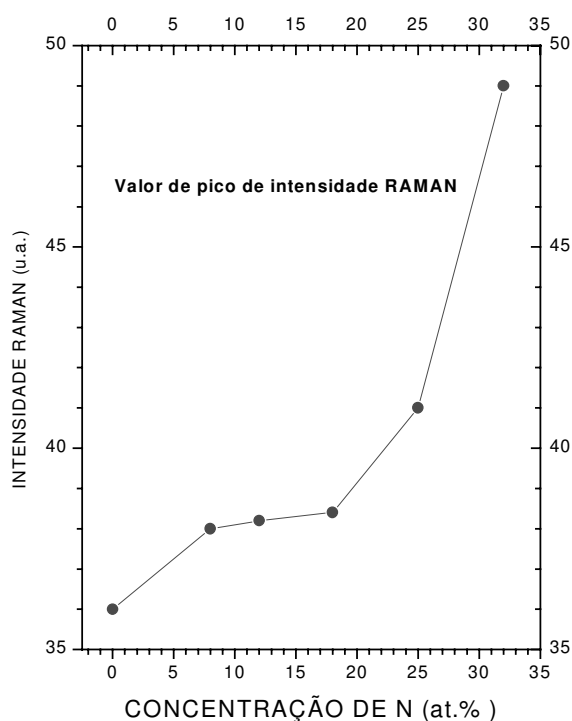


Figura 5.5 - Aumento da intensidade Raman com o aumento da concentração de nitrogênio. O laser de Kr, linha de 520 nm, penetra no material até uma distância que depende do coeficiente de absorção. Quanto mais penetra, maior é a intensidade Raman, porque aumenta o volume de material que espalha a luz do laser. A medida é bastante sensível, e os valores mostram claramente como aumenta a transparência do material para $[N] > 20$ at. %, refletindo uma mudança estrutural.

O aumento de intensidade Raman não é aqui atribuído a efeitos estruturais devido a que estes, segundo o já explicado, corresponderiam a uma diminuição no caráter aromático do material para altas [N]. Como os materiais aromáticos têm uma polarizabilidade muito maior que os não aromáticos, o efeito seria contrário ao observado experimentalmente.

Podemos agora interpretar os resultados obtidos comparando-os com os já analisados dos espectros XPS e UPS. A baixas concentrações de N os resultados indicam que temos um material predominantemente aromático ou grafítico (*Capítulo III*), tensionado (*Capítulo VII*), com estados eletrônicos capazes de produzir transições de baixas energias no espectro visível, com transições próximas entre si num quase contínuo de estados entre a banda de valência e a de condução. Associamos esses estados a:

- 1) Elétrons em ligações distorcidas: *stressadas*, fracas ou incompletas;
- 2) elétrons relacionados a *clusters* aromáticos ou grafíticos.

Na medida que aumenta a [N], os ambientes aromáticos vão sendo substituídos por ambientes não aromáticos com ligações localizadas e o material relaxa, saindo de configurações espaciais planas tensionadas (geradas pela presença de nitrogênio até concentrações de 20 at. %)¹², para outras mais lineares, poliméricas, fora do plano e bastante menos *stressadas*. O *stress* também reflete a transição estrutural que acontece no material, tendo um valor limite de *stress* a partir do qual a forma relaxada é mais estável termodinamicamente e acontece o predomínio dela frente à estrutura aromática.

O aumento da concentração de N nos materiais vai acompanhada, então, de vários efeitos simultâneos:

- a) contribuir com a diminuição da densidade de estados a baixas energias em favor de estados de mais altas energias devido ao caráter mais energético da ligação C-N frente a C-C¹². Por isso as curvas de absorção (**Figura 5.3**) se cruzam a altas energias e o a-CN_x é mais transparente do que o a-C nessa região.
- b) Diminuição abrupta do coeficiente de absorção da região de baixas energias a partir de 20 at.% N, porque se elimina simultaneamente toda uma série de estados produto de tensões e distorções dentro do material e que aparecem para o material relaxado a energias maiores, aumentando a densidade de estados naquela região. Isto está

relacionado com a diminuição notória do *stress* do material a partir de ~20 at. % N (Capítulo VII).

Resumindo, a mudança na estrutura do material para uma forma mais relaxada, e a maior energia da ligação C-N com relação a C-C fazem que a densidade de estados nos espectros UV-VIS se desloque de baixas a altas energias com a crescente presença de N nos filmes depositados. Detecta-se claramente a transição estrutural para $[N] \approx 20$ at.% N. Os resultados são inteiramente compatíveis com os de XPS e UPS já analisados.

5.5 - Estudo de a-CN_x:H (material hydrogenado)

O efeito do hidrogênio como a) destruidor de ligações fracas e b) formador de ligações terminais N-H e NH₂ (que relaxam o material) já explicitado nos capítulos anteriores tem um efeito notório nos espectros UV-VIS. O deslocamento da densidade de estados para altas energias se faz ainda mais evidente no caso do hidrogênio, como podemos ver na **Figura 5.7**, devido a uma ação química mais agressiva do hidrogênio por ser um átomo pequeno e bastante reativo. O material se faz mais transparente, o que se reflete claramente no aumento do *gap* de Tauc com o aumento da concentração de H nos filmes (**Tabela 5.6**)¹³.

Amostra	T _S (°C)	PH ₂ (%)	[H] (at.%)	[C] (at.%)	[N] (%)	E _{Tauc} (eV)
CN23	150	0	0.0	78.0	22.0	0.05
CN25	150	40	10.0	71.5	18.5	0.35
CN26	150	60	14.0	67.5	18.5	0.75
CN27	150	70	17.0	67.0	16.0	1.05

Tabela 5.6 - Podemos ver o aumento do Gap de Tauc com a concentração de H (medida por técnicas nucleares) obtida no filme mediante aumento da porcentagem de pressão parcial de H₂ no canhão de assistência.

Concluindo, os efeitos devidos ao aumento da [H] no material vistos nos espectros UV-VIS são análogos aos vistos para o aumento na [N], mas bem mais intensos ou evidentes. Este comportamento já tinha sido observado para espectros UPS (*Capítulo IV*), que também mostram a densidade de estados nesta região mas deduzida estudando a distribuição de fotoelétrons em função da energia de ligação, em lugar das transições ópticas de elétrons devidas à energia de ftons.

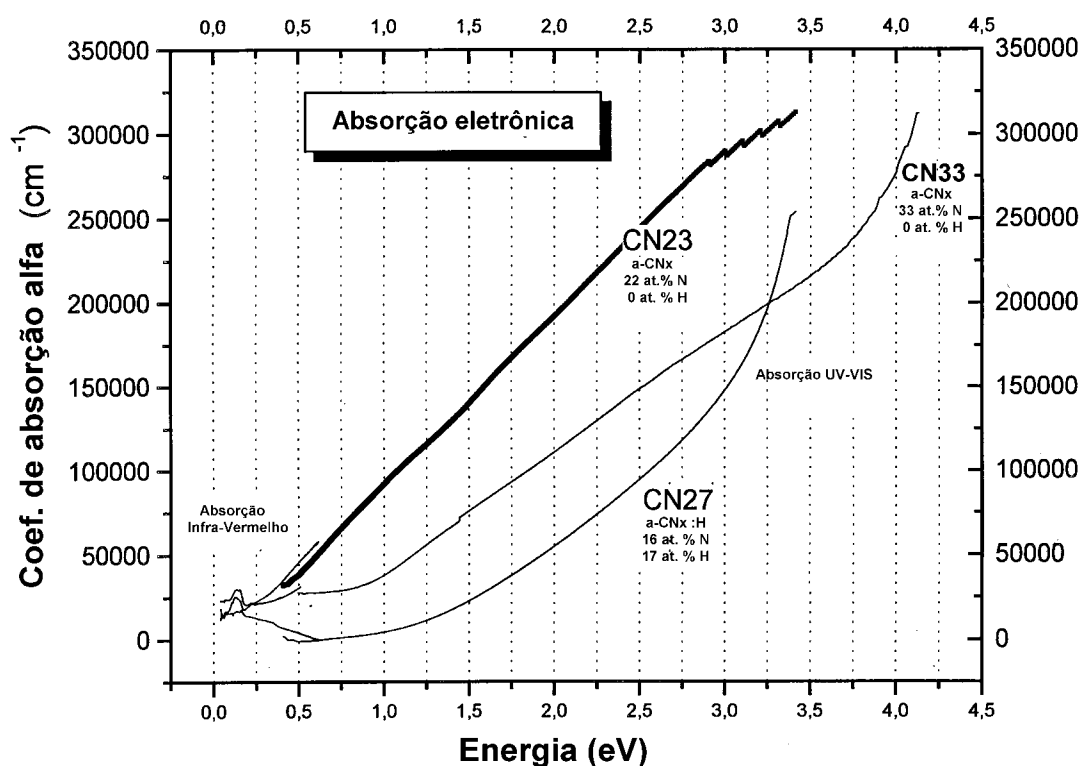


Figura 5.7 - Efeitos do aumento da concentração de nitrogênio e hidrogênio no a-CN_x. Os dois atuam no sentido de diminuir a densidade de estados a baixa energia e aumentar a altas energias, mas o hidrogênio tem um efeito mais contundente. Também se observa que a densidade de estados no infravermelho é uma continuação da que vem do UV-VIS, explicando a inclinação observada no infravermelho.

5.6 - Resumo do capítulo

Os espectros UV-VIS analisados confirmam a existência de uma mudança de estrutura importante para $[N] > 20$ at. %, evidenciada por um salto no coeficiente de absorção. Tanto para aumento da $[N]$ quanto para aumento da $[H]$ acontece um deslocamento da densidade de estados de baixas energias para altas energias, devido a maior energia das ligações C-N comparado com C-C. O salto abrupto para $[N] > 20$ at.% indica a existência de um efeito estrutural que também desloca um número considerável de estados para altas energias; este efeito é associado a um relaxamento do material, diminuindo notoriamente o *stress* como mostraremos no *Capítulo VII*, e eliminando estados de baixas energias associados a ligações tensionadas, distorcidas ou incompletas.

No *Capítulo VI*, veremos mais evidências deste efeito de relaxamento. O aumento do *gap* do material para $[N]$ ou $[H]$ altas é uma consequência direta das mudanças enunciadas.

5.7 - Bibliografía

1. **Reitz**, Milford, Christy, Fundamentos de la teoría electromagnética, 4a edición, Addison-Wesley Iberoamericana (1996).
2. **J. Cisneros**, G. Rego, M. Tomiyama, S. Bilac, J. Gonçalves, a. Rodriguez and Z. Arguello, Thin Solid Films, **100**, 155-167 (1983).
3. **I. Chambouleyron**, J. M. Martinez, A. C. Moretti and M. Mulato, Applied Optics, Vol. 36, No.31, (1997)
4. **R. Swanepoel** , J. Phys. E **16**, 1214 (1983).
5. **J. Pankove**, *Optical Processes in Semiconductors*, Dove Publications NY, 1975.
6. **I. Bove**, Trabajo de Seminario IFFI, Montevideo, 1998.
7. **R.A.Street**, in *Hydrogenated Amorphous Silicon*, Cambridge University Press, 1991.
8. **J. Tauc**, R. Grigorovici, and A. Ancu, Phys. Stat. Sol. **15**, 627 (1966).
9. **F. Urbach**, Phys. Rev. **92**, 1324 (1953).
10. **J. Robertson**, Diamond and Related Materials 6 (1997) 212-218.
11. **S. Souto**, M. Pickholtz, M. C. dos Santos and F. Alvarez, Phys. Rev. B, Vol.57, 2436,1998.
12. **F. Alvarez**, M.C. dos Santos and P. Hammer, Appl. Phys. Lett. 73, 3521 (1998).
13. **P.Hammer**, N. Victoria and F. Alvarez, J. Vac. Sci. and Technol. A, 16 (5), 2941,1998.

CAPÍTULO VI

Estudo do material por espectroscopia vibracional infravermelho (IR) e espalhamento Raman

6.1 - Introdução à espectroscopia vibracional

Nos capítulos anteriores temos trabalhado fundamentalmente com processos que envolvem os elétrons do átomo: fotoemissão e transições eletrônicas. Neste capítulo analisaremos duas técnicas que proporcionam informação das ligações atômicas através do espectro vibracional das mesmas. Do ponto de vista prático experimental, as espectroscopias no infravermelho e *Raman* nos permitem detectar as vibrações características de cada tipo de ligação que existe no material e, por comparação com informação já conhecida, podemos deduzir a natureza das mesmas¹.

Do ponto de vista teórico sabemos que para o estudo dos movimentos atômicos podemos considerar separadamente os elétrons de valência e o resto do átomo considerado como um núcleo iônico (aproximação de Born-Oppenheimer). Os movimentos do núcleo iônico também podem ser analisados independentemente um do outro, de forma tal que resolvendo o Hamiltoniano do sistema podemos calcular separadamente as energias vibracionais das rotacionais, translacionais e de *spin*². Esse cálculo pode ser feito usando a aproximação “harmônica”, onde supomos que os núcleos atômicos do nosso material são um conjunto de osciladores harmônicos simples.

A solução clássica deste problema consiste em achar os modos normais de um conjunto de partículas que executam pequenas oscilações; o resultado deste cálculo dá as frequências teóricas de vibração. No caso da existência de uma ordem de longo alcance, como no caso dos cristais, os modos de vibração são principalmente coletivos. No caso de moléculas ou materiais amorfos (particularmente no caso do carbono e derivados) não temos ordem de longo alcance (só em pequenas regiões, *clusters*), de forma tal que as frequências de vibração das ligações podem se calcular considerando um oscilador

harmônico simples de duas partículas, como se faz para moléculas pequenas. Então, podemos pensar que a frequência de oscilação está dada por:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{M}}$$

Onde (K) é a constante de força da ligação e (M) é a massa reduzida dos átomos que a formam. Isto significa que a frequência provável em que obteremos picos nos espectros infravermelho ou dependerá da força da ligação e da massa dos átomos constituintes. É por isso que pode-se usar a substituição de um átomo por um isótopo como ferramenta de identificação das ligações em que esse átomo participa.

As características dos picos a serem obtidos varia dependendo do grau de ordenamento do material, e do tamanho dos ambientes ordenados. 1) No caso de cristais temos ordem de longo alcance para um número elevado de átomos, então obtemos uns poucos picos intensos e bastante estreitos. 2) Para moléculas temos um número maior de picos mas em geral são também estreitos, embora podendo ser largos para alguns tipos de vibrações (como O-H). 3) Para sólidos amorfos temos em geral picos largos em forma de bandas.

No caso de *clusters* ordenados, estes vão contribuir com vibrações coletivas cuja frequência sai do cálculo de modos normais, porém com picos de largura maior que os cristais.

No caso do a-C e derivados, os picos dos espectros infravermelho têm origem em vibrações locais (com frequência de oscilação dada pela fórmula do oscilador harmônico simples) ou em vibrações coletivas de *clusters* ordenados (frequência dada por cálculo de modos normais), dependendo da estrutura do material, como veremos ao longo do capítulo.

6.2 - Intensidade no Infravermelho

A intensidade de uma absorção no infravermelho depende fundamentalmente da variação do momento dipolar elétrico ($\partial\mu$) que aconteça durante a vibração da ligação (ou conjunto de ligações se for um modo coletivo):

$$I = \frac{N\pi}{3c\nu_i} \left(\frac{\partial\mu}{\partial Q_i} \right)^2$$

E também do número de osciladores (N) e da frequência da oscilação (ν_i). A variável Q representa aqui coordenadas espaciais atômicas³.

Para que exista absorção basta que a ligação ou o conjunto de ligações em estudo tenha um momento dipolar permanente. Isto acontece naturalmente quando os dois átomos que formam a ligação são diferentes, dependendo o valor do momento dipolar da eletronegatividade dos átomos. Se os átomos que formam a ligação forem iguais, a existência do momento dipolar dependerá agora da simetria do ambiente: quanto mais assimétrico maior será o momento dipolar nesse conjunto atômico, e maior a intensidade no infravermelho (mas sempre menor que o caso de dois átomos diferentes).

Então, se existe uma variação na estrutura de um material que modifique a simetria dos ambientes atômicos, isto será refletido nas intensidades dos espectros infravermelho desses ambientes.

Resumindo, quanto maior for o momento dipolar de uma ligação e o número delas que aparecem no material, maior será a intensidade infravermelha. O momento dipolar será maior quanto maior seja a diferença de eletronegatividades dos átomos que formam a ligação. Para ligações entre átomos iguais (por exemplo C-C) ou vibrações coletivas, o

momento dipolar depende da simetria do ambiente, e então a intensidade infravermelho é sensível a ela.

6.3 - Intensidade Raman

No caso da espectroscopia *Raman*, a radiação absorvida pelo processo vibracional provém da própria luminescência do material quando irradiado com um laser, através de um processo de espalhamento que inclui a participação de fônons. A situação física é diferente do caso do infravermelho, e neste caso a intensidade depende fundamentalmente da polarizabilidade da ligação ou do conjunto de ligações, e do volume (V) atingido pela

radiação:

$$I \propto V \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial Q_i} \right)^2 \quad (\text{ver Steele}^3)$$

O volume (V) depende da espessura atingida (d), e esta do coeficiente de absorção (α) do material ($d = -\ln(I_{\text{laser}})/\alpha$). Estes dois pontos serão os importantes para a nossa análise, onde consideraremos a dependência com a polarizabilidade (p) para explicar a forma dos espectros Raman, e usaremos a dependência da intensidade com o coeficiente de absorção (α), como verificação das medidas de coeficiente de absorção realizadas por transmitância (mencionado no *Capítulo V*).

6.3.1 - Características dos espectros correspondentes a *a-C*

Para o caso de um material puro como o carbono, os momentos dipolares existentes nele não serão devidos às diferenças de eletronegatividades intrínsecas dos átomos porque só têm um tipo de átomo: carbono. Nesse caso, o material terá atividade no infravermelho somente se existirem assimetrias estruturais. Por exemplo, o diamante, que é perfeitamente simétrico em todas as direções, não apresenta atividade no IR.

No entanto o grafite, que tem distinta simetria no plano dos anéis aromáticos com relação ao plano transversal, já apresenta alguns modos de vibração coletivos que aparecem no IR (Walters *et al.*⁴). Para o caso do carbono amorfo obtido por IBAD, podemos observar, na **Figura 6.1**, a existência de atividade vibracional na região entre 800 e 1800 cm^{-1} . Esta região corresponde a atividade de ligações C-C e C=C, e vibrações coletivas de grupos de átomos, por isto que a chamaremos de “região do esqueleto de C”. A atividade que vemos é fraca se comparada com as de a-CN_x que aparecem na mesma figura, e indica a presença de assimetrias na estrutura do material. Isto é de se esperar porque o carbono apresenta três tipos de ligações : simples, dupla e tripla distribuídas na estrutura e além disso, as ligações que formam o esqueleto do material têm alta probabilidade de não serem perfeitas, devido à amorficidade.

Tudo isto configura uma assimetria geral do ambiente do a-C que é refletida na presença dessas absorções. A forma desta absorção pode-se ver melhor na **Figura 6.2**. Notamos que se trata de uma larga banda centrada aproximadamente em 1240 cm^{-1} . Esta região corresponderia a ligações simples C-C ou a vibrações coletivas de *clusters* grafíticos ou aromáticos. Dado o grande volume de estudos realizados sobre a estrutura do a-C que indicam o predomínio de ligações tipo π , e a correspondente hibridização sp^2 no C, podemos concluir que esta absorção está evidenciando vibrações coletivas de *clusters* aromáticos ou grafíticos essencialmente planos, unidos por uma rede tridimensional espacial que apresenta uma certa porcentagem de ligações simples, de acordo com o conhecido modelo de *clusters* (Robertson⁵). Como veremos, numa seção posterior, a mudança deste tipo de estrutura para uma outra mais linear ou polimérica, com menos planos grafíticos, produz um deslocamento da absorção das vibrações π para energias maiores.

Também observemos o valor alto do coeficiente de absorção (**Figura 6.1**) ainda nesta região do espectro, o que já tinha sido observado no *Capítulo V*, e é indício da existência de uma continuidade de estados eletrônicos vazios e cheios que ocupam esta região e que pode ser produto de pequenas distorções de ligações π devidas ao *stress* do material, e também estados de defeitos induzidos pelo bombardeamento e pelo *stress*. Estes estados veremos que tendem a desaparecer com a introdução de N e H no material.

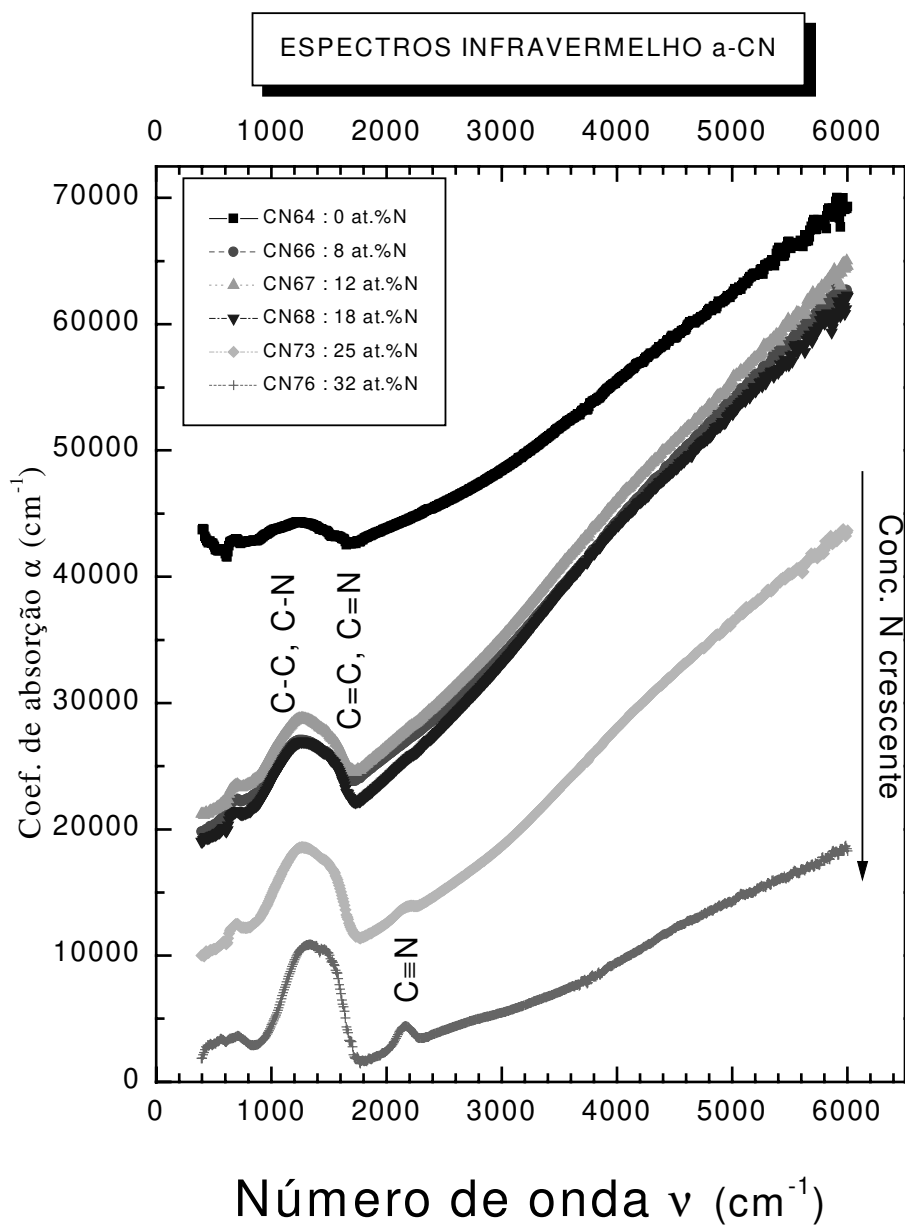


Figura 6.1 – Espectros de absorção no infravermelho para uma serie de carbono amorfo com concentrações crescentes de nitrogênio. Note-se o aumento da intensidade na região do esqueleto de carbono (800-1800 cm^{-1}), a aparição da banda a 2100 devida a C≡N, a queda do valor absoluto do coef. de absorção por ficar o material mais transparente, e a melhor definição da borda a 1600 cm^{-1} , correspondente a ligações π não aromáticas.

Com relação ao espectro Raman de a-C (normalizado), este aparece na **Figura 6.2**, e apresenta uma absorção dentro dessa mesma região mas com o máximo deslocado para energias maiores. A intensidade real do espalhamento Raman do a-C (não normalizada) é menor que a do a-CN_x mas sendo ainda significativa. Esta absorção tem sido amplamente usada na literatura como constatação da estrutura tipo *clusters* já mencionada⁵, o que está perfeitamente em acordo com o enunciado para o espectro IR. Só que ao longo deste capítulo demonstraremos a falta de sensibilidade da espectroscopia Raman para detectar as variações estruturais em a-CN_x que observaremos por outras técnicas, o que coloca um chamado de alerta ao seu uso como prova da presença da estrutura de *clusters* gráficos.

Resumindo, o carbono amorfo obtido por IBAD apresenta absorção no infravermelho na chamada “região do esqueleto de carbono”, entre 800 e 1800 cm⁻¹, indicando a existência de assimetria na rede carbonada. Essa assimetria é atribuída à própria diversidade de ligações que o carbono possui e também a distorções das ligações tipo π por tensões ocasionando provavelmente também presença de defeitos tipo π (Robertson⁶). Se considera como indício destas últimas o alto valor do coeficiente de absorção, representativo de estados vazios e ocupados próximos entre si na região ao redor do nível de *Fermi*. Tanto o espectro IR quanto o RAMAN são compatíveis com a existência de uma estrutura de *clusters* gráficos planos interconectada por uma rede tridimensional de ligações variadas, mas com uma proporção importante de ligações simples.

6.4 – Características dos espectros correspondentes ao a-CN_x

A introdução de quantidades crescentes de N na rede de carbono amorfo tem várias consequências visíveis nos espectros infravermelho, como notamos na **Figura 6.1**, que são:

- aumento da intensidade da absorção vibracional na região do esqueleto de C (entre 800 e 1800 cm⁻¹)
- Mudança da forma e posição do máximo da larga banda dessa região.

- Aumento da absorção na região de ligações triplas ($\sim 2150\text{ cm}^{-1}$)
- Diminuição do valor absoluto do coeficiente de absorção α .

Procederemos a explicar cada uma dessas mudanças à luz do modelo que temos proposto nos capítulos anteriores.

De acordo com a teoria básica de infravermelho (Colthup *et al.*^{7,8}), a introdução de nitrogênio no material, que é um átomo com eletronegatividade bastante maior que do carbono, deve ter um efeito importante no espectro infravermelho devido à formação de ligações C-N de alto momento dipolar. Este simples raciocínio explica o aumento da intensidade da banda do esqueleto de carbono para concentrações crescentes de nitrogênio no material.

No entanto, Kaufman⁹ e colaboradores observaram, trabalhando com a-CN_x:H que a substituição de N¹⁴ por N¹⁵ não produzia deslocamento isotópico nesta região, concluindo que a absorção observada é devida então a um efeito indireto do N, que quebraria a simetria de planos grafíticos, sendo estes os causantes da atividade IR. Ainda mais, eles reforçaram essas conclusões observando a coincidência dos espectros no IR das amostras por eles estudadas, e concluíram que essa mesma quebra de simetria está ativando no IR os modos vibracionais dos planos grafíticos “G” e desordenados “D” ativos em Raman. Através de numerosas referências a aquele trabalho, as idéias propostas por Kaufman *et al.*⁹ foram generalizadas a materiais não hidrogenados, e a derivados de carbono em geral. Ao longo deste capítulo daremos evidências de que as observações feitas naquele trabalho não são certas para a-CN_x, e daremos uma explicação diferente aos fatos observados por Kaufman *et al.* para amostras hidrogenadas. Para esclarecer as questões aqui levantadas, foi necessário realizar a experiência de substituição isotópica para a-CN_x, não hidrogenado. Também foi útil a realização de cálculos teóricos que esclarecem e facilitam a compreensão de várias conclusões¹⁰. Todos esses assuntos serão abordados em próximas seções.

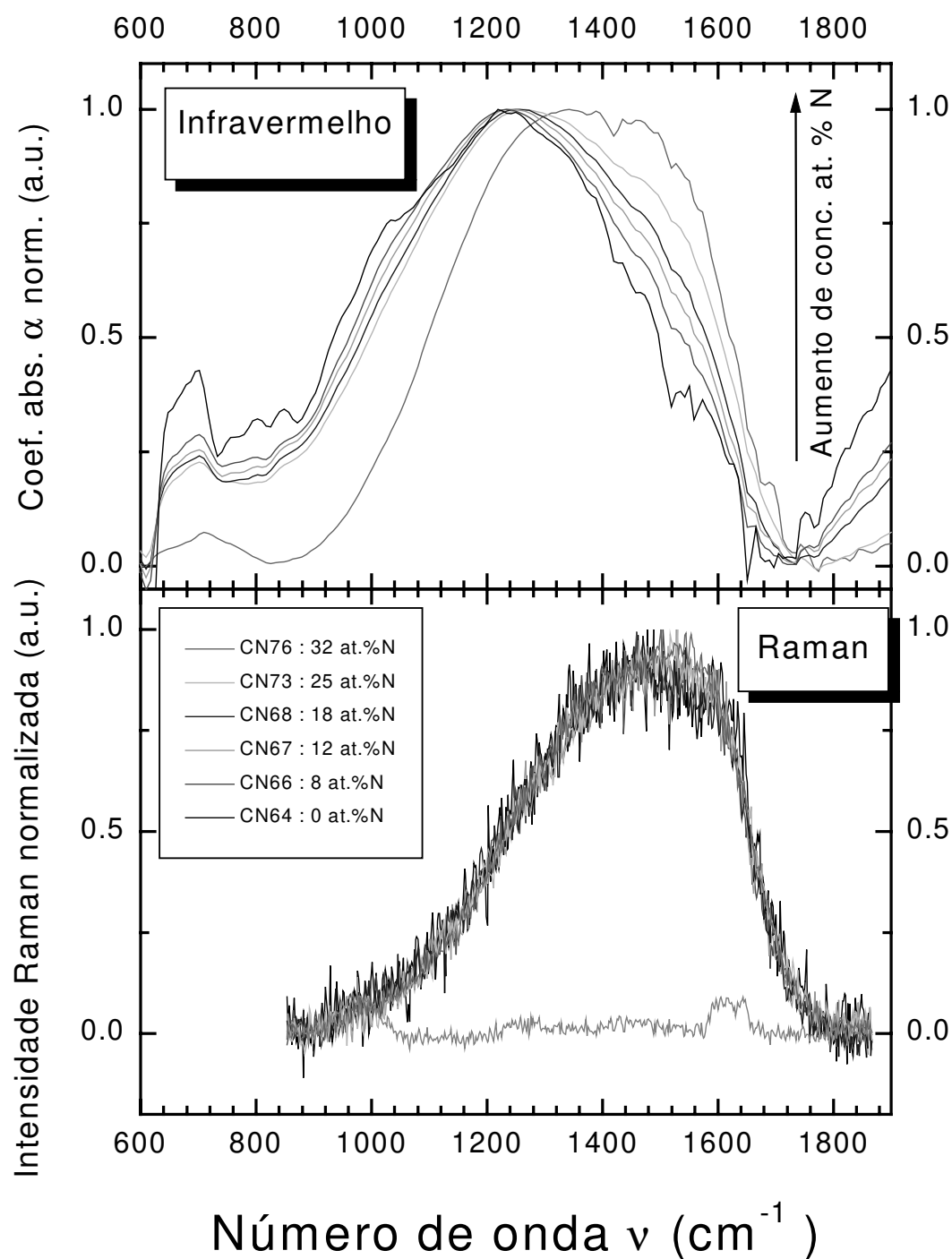


Figura 6.2 - Espectros infravermelho e Raman (normalizados) da região do esqueleto de carbono para a-CN_x . O Raman se demonstra insensível as mudanças estruturais que o infravermelho detecta. O Raman é então insensível à fase não aromática que se desenvolve predominantemente a altas concentrações de nitrogênio.

6.4.1 - Modificações da região do esqueleto de C com [N] crescente no filme

Na **Figura 6.2**, podemos ver os espectros IR e Raman da série de amostras a-CN_x na região entre 800 e 1800 cm⁻¹, normalizados para facilitar a comparação da forma das bandas de absorção. As modificações que acontecem no material devido ao aumento da concentração de nitrogênio identificadas através de XPS (*Capítulo III*, **Figura 3.7**), são também detectadas e evidenciadas nos espectros infravermelho, onde se observa um deslocamento de toda a banda para regiões de mais alta energia, e também uma redistribuição relativa da absorção dentro da banda, passando de ter o máximo perto de 1250 cm⁻¹ a um predomínio da borda de mais alta energia, perto de 1600 cm⁻¹.

No entanto, na mesma figura observamos que o espectro Raman dessas amostras é praticamente insensível às mudanças estruturais que estão acontecendo devido à presença de N.

Podemos explicar as mudanças nos espectros infravermelho de acordo com o modelo desenvolvido no *Capítulo III*. A baixas concentrações de nitrogênio, temos um material com bastante predomínio de *clusters* aromáticos planos interconectados por uma matriz tridimensional de ligações lineares, poliméricas, incluindo ligações tipo sp² e ligações simples (C sp³). Tanto as vibrações coletivas dos *clusters* aromáticos quanto as localizadas da matriz de conexão acontecem na faixa de energias menores da banda, como vimos no caso do a-C, por volta de 1250 cm⁻¹. Devido à crescente presença de nitrogênio, o material tende a formar uma estrutura mais aberta, menos plana, mais relaxada com predomínio da matriz interconectiva não aromática, que agora possui bastantes ligações π localizadas que vibram a frequências mais altas, perto de 1600 cm⁻¹. Numa próxima seção veremos como os cálculos teóricos para espectros IR de *clusters* e estruturas lineares apoiam esta interpretação. Na estrutura mais aberta, a maior [N], também são favorecidas ligações triplas C≡N que aparecem na região de 2150 cm⁻¹, como vimos na **Figura 6.1**.

O fato do Raman ser insensível a estas mudanças estruturais faz inconveniente o seu uso, amplamente divulgado na literatura de a-CN_x, como confirmatório da estrutura de

clusters gráfiticos, geralmente acompanhada da decomposição do pico em duas componentes “G” e “D”. Este tipo de análise tem demonstrado ser útil e válido para a-C e a-C:H (Robertson⁵), mais os resultados demonstram que não acontece o mesmo para a-CN_x. Os motivos serão analisados na continuação.

6.4.2 - Baixa sensibilidade do espectro Raman às mudanças observadas

O fato do espectro Raman ter praticamente a mesma forma para todas as concentrações de N de 0 a 35 % está indicando que esta técnica está enxergando uma parte da estrutura do material que não sofre variações. É bem conhecido o fato que as ligações tipo π aromáticas têm um elemento de matriz para os processos *Raman* bastante maior que as ligações tipo σ . Isto é devido à alta polarizabilidade da nuvem eletrônica π , responsável, por exemplo, pelo fato que a eficiência *Raman* no grafite seja 30 a 60 vezes maior do que no diamante¹¹.

Então o que está acontecendo é que o progressivo predomínio da fase não aromática que acontece para [N] maiores não se reflete no espectro por ser mascarado pela intensidade proveniente dos *clusters* aromáticos, que sempre estão presentes, mudando só a proporção deles no material.

6.4.3 - Substituição isotópica de N¹⁴ por N¹⁵ (resultados experimentais)

Como já mencionamos, Kaufman e colaboradores⁹ realizaram a substituição de N¹⁴ por N¹⁵ em a-CN:H, e não observaram um deslocamento significativo na região do esqueleto de carbono concluindo que as ligações C-N não têm influência na intensidade dessa região.

Devido à forte influência que o hidrogênio tem na estrutura do material, como já vimos no *Capítulo III* e seguintes, achamos necessário realizar a experiência de

substituição isotópica em amostras não hydrogenadas. Os espectros infravermelho resultantes podem ser vistos na **Figura 6.3**.

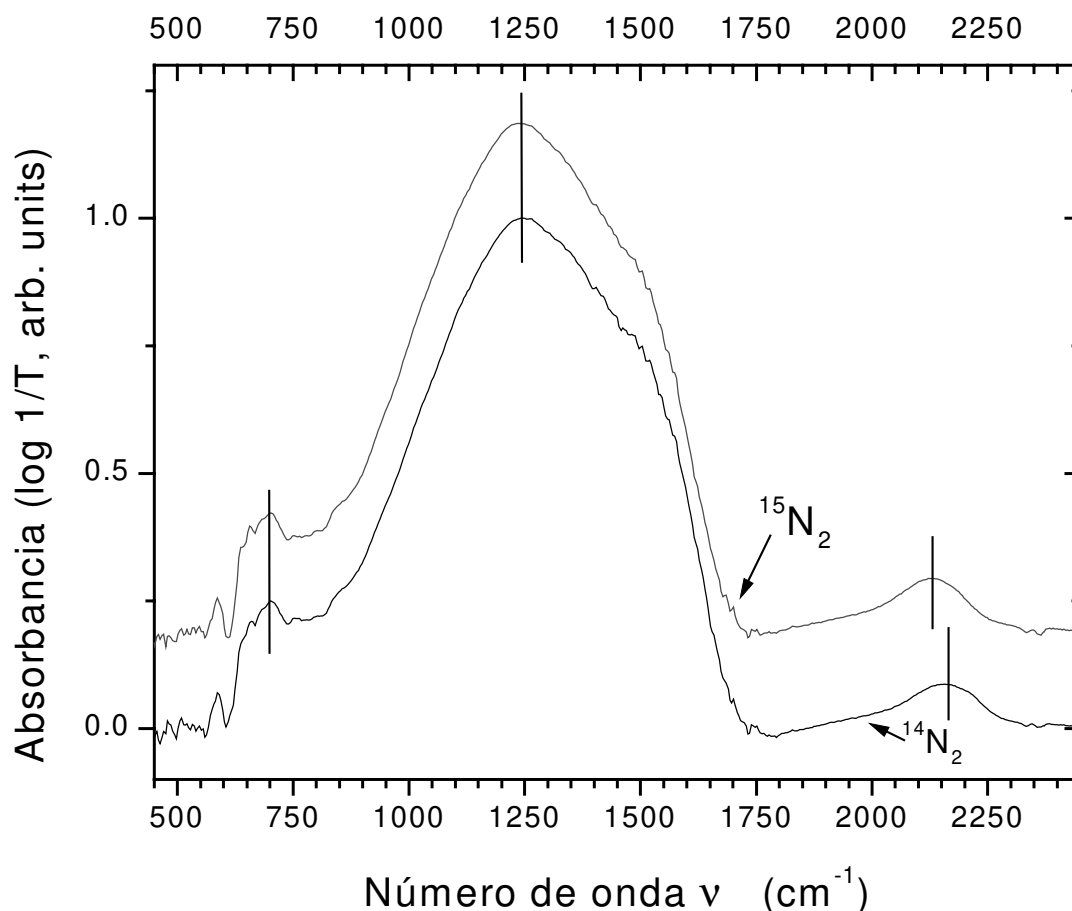


Figura 6.3 - Efeito isotópico do N^{15} em $\alpha\text{-CN}_{0.25}$. O pico principal a 1250 cm^{-1} não se desloca por efeito isotópico por se tratar de vibrações coletivas. O pico de $\text{C}\equiv\text{N}$ a 2156 cm^{-1} se desloca 30 cm^{-1} por ser uma vibração localizada.

Na figura podemos verificar que realmente não existe um deslocamento significativo da região do esqueleto de carbono. No entanto, na região das ligações triplas, por volta de 2150 cm^{-1} , acontece um claro deslocamento do pico de $\text{C}\equiv\text{N}$ mostrando a presença do N^{15} no material. O ponto delicado da interpretação dos resultados é se realmente pode-se

concluir, baseados nestes resultados, que na região do esqueleto de carbono as ligações C-N ou C=N, não têm participação significativa na intensidade de absorção⁹.

Uma maneira de encarar o esclarecimento destes pontos é a realização de cálculos teóricos que permitam avaliar os efeitos que variações na estrutura do material têm na forma dos espectros. Analisaremos estes cálculos na continuação¹⁰.

6.4.4 - Cálculos teóricos de espectros IR de a-CN_x

Efeito da simetria. Usaremos agora resultados explicitados na referência Victoria¹⁰ *et al.*. O objetivo é esclarecer qual é a influência da simetria na intensidade dos espectros infravermelho. Para isso se realizou inicialmente um cálculo com pequenas moléculas aromáticas, como vemos na **Figura 6.4**. A molécula M1 é de carbono puro. As moléculas M2 e M3 têm um átomo de N na estrutura. M2 é altamente simétrica enquanto que M3 não possui vários dos elementos de simetria que aparecem em M1; isto permitirá ver o efeito da simetria no espectro IR.

Os cálculos estão baseados na técnica semiempírica PM3, derivada da teoria de Hartree-Fock combinada com o método de combinações lineares de orbitais atômicos¹⁰. Os cálculos proporcionam os espectros infravermelho correspondentes às moléculas e clusters definidos para esse fim, que estão na **Figura 6.4**. O espectro do carbono puro, M1, apresenta intensidades IR baixas, devido a ter uma distribuição de carga homogênea com escasso momento dipolar. A introdução de um átomo de nitrogênio, embora numa posição de alta simetria, aumenta em mais de uma ordem de grandeza o valor da intensidade IR, porque induz a presença de momentos dipolares permanentes. Se agora mudamos o N para uma posição marcadamente assimétrica obtemos o espectro rotulado M3, com intensidades equivalentes a M2.

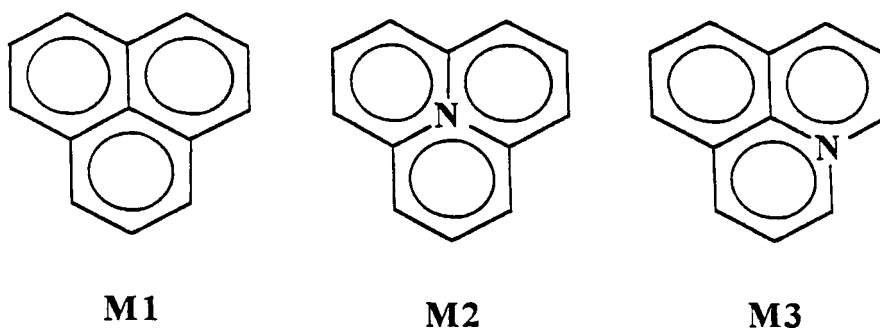
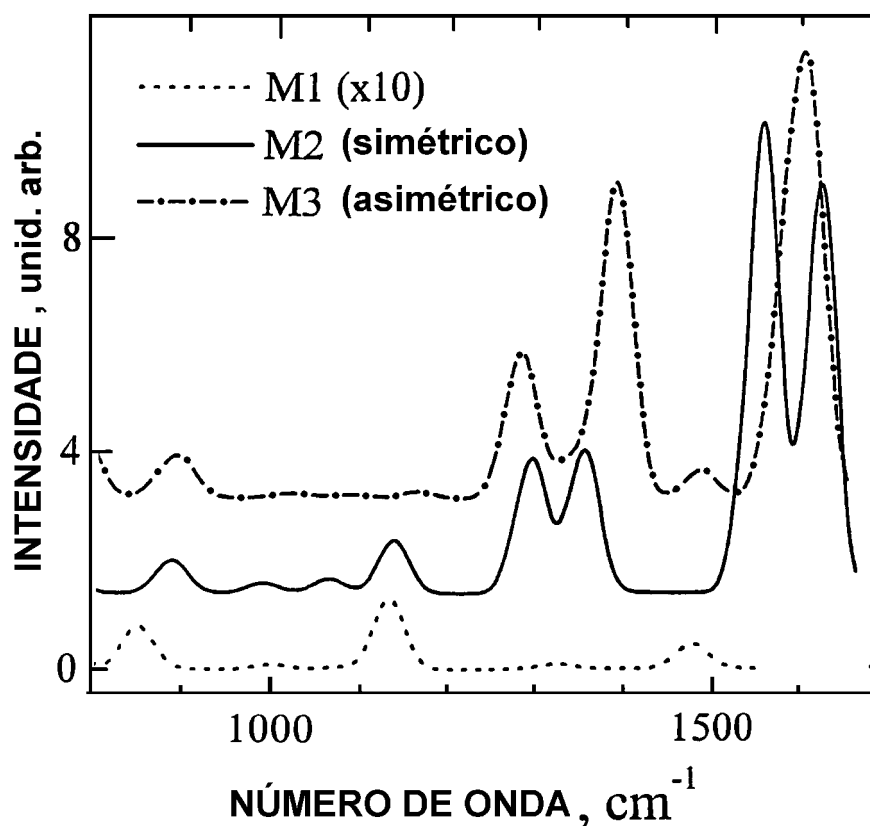


Figura 6.4 - Resultado de cálculos teóricos realizados em Victoria *et al.*¹⁰ para analisar a influência da simetria e do momento dipolar do nitrogênio na intensidade de absorção no infravermelho. Se usou uma molécula de 3 anéis aromáticos, usando um átomo de N em distintas posições para variar a simetria. Também se obteve o espectro da molécula sem nitrogênio. Os resultados mostram que a simetria não é um fator importante na intensidade, contrario ao suposto por Kaufman *et al.*⁹, e que as mudanças na região entre 800 e 1800 cm^{-1} são advindas da presença do nitrogênio, que induz uma redistribuição de carga que aumenta o momento dipolar da molécula.

Estes cálculos teóricos confirmam, então, de uma maneira clara, a importância do momento dipolar como determinante da intensidade no infravermelho. É também verificado que a simetria não tem tanta influência no valor absoluto da intensidade dos espectros IR calculados.

Em conclusão, o efeito principal da introdução de nitrogênio em pequenas moléculas é a promoção de momentos dipolares permanentes que aumentam notoriamente a atividade infravermelho. Esta conclusão aponta em sentido contrário às do trabalho de Kaufman *et al.*⁹.

Efeito da aromaticidade. É interessante ilustrar com cálculos teóricos o efeito da aromaticidade nos espectros IR. Na **Figura 6.5**, temos um espectro de um *cluster* de carbono puro ($C_{96}H_{24}$); outro de um *cluster* aromático ($C_{90}N_6H_{24}$), e um *cluster* não aromático ($C_{70}N_{26}H_{24}$) com aumento do número de átomos de nitrogênio.

Vemos que o espectro do *cluster* de carbono puro praticamente não apresenta atividade no infravermelho, tendo uma intensidade muito menor que os *clusters* nitrogenados.

O *cluster* aromático nitrogenado apresenta atividade vibracional a frequências mais baixas, entre 1100 e 1300 cm^{-1} (o pico a 1600 cm^{-1} corresponde as bordas do *cluster*), correspondentes a modos coletivos de vibração. No entanto, o *cluster* não aromático nitrogenado claramente apresenta atividade a frequências maiores, entre 1300 e 1600 cm^{-1} .

Em conclusão, segundo os cálculos teóricos os *clusters* aromáticos têm atividade vibracional a frequências menores que os não aromáticos, e então o deslocamento observado experimentalmente na **Figura 6.2**, confirma o predomínio da fase não aromática a altas concentrações de nitrogênio no material.

Os cálculos teóricos apresentados são úteis porque permitem entender com clareza as relações entre as mudanças estruturais e o observado nos espectros. Estas conclusões dos cálculos teóricos são bem conhecidas através dos resultados de numerosos experimentos de medida de substâncias reais, pelo qual são confiáveis.

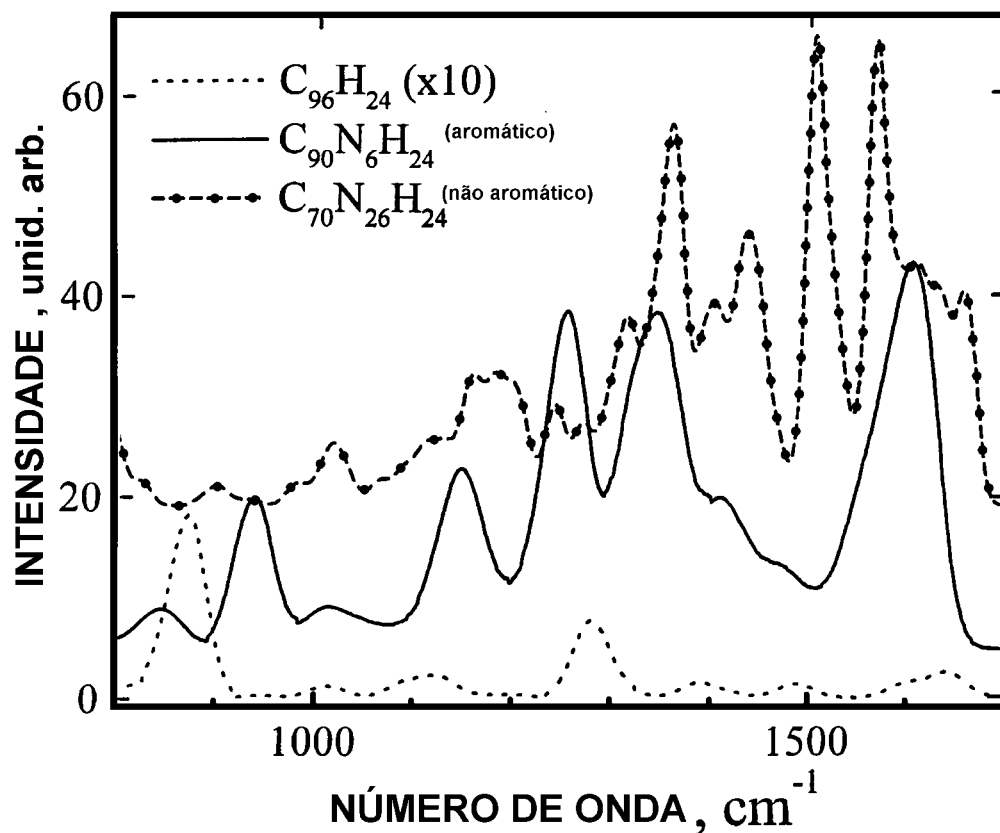


Figura 6.5 - Espectros infravermelho obtidos teoricamente para clusters. Os resultados confirmam que a presença de nitrogênio aumenta o valor da intensidade, sem importar a simetria. Também podemos aqui observar que para clusters aromáticos, as vibrações tendem a estar concentradas a frequências menores, por ser coletivas (o pico a 1600 cm^{-1} é devido a efeitos de borda, por tratar-se de um cluster finito terminado com hidrogênios no cálculo teórico). Para o material não aromático ($\text{C}_{70}\text{N}_{26}\text{H}_{24}$) as vibrações tendem a se concentrar nas energias mais altas ($\sim 1500 \text{ cm}^{-1}$)

6.4.5 - Resultados teóricos da substituição de N^{14} pelo isótopo N^{15} .

Para estudar os efeitos da substituição por N^{15} se realizaram cálculos similares aos anteriores em três situações diferentes:

- 1) Moléculas aromáticas com elétrons deslocalizados (**Figura 6.4**).
- 2) Moléculas não aromáticas, com os elétrons das ligações bem localizados, assim como $H_3C-C\equiv N$ ou $H_3C-N=C(CH_3)_2$. *Clusters* não aromáticos com o N participando de ligações tipo sp^3 . Os resultados são:
 - Nos sistemas aromáticos, onde os modos são coletivos o deslocamento em frequência é de só 9 cm^{-1} .
 - No *cluster* não aromático o deslocamento é menor a 10 cm^{-1} , por também ser modos coletivos.
 - Nas espécies moleculares, com ligações localizadas, o deslocamento isotópico é de 20 a 30 cm^{-1} .

Em conclusão, os resultados teóricos auxiliam para entendermos que o experimento de substituição isotópica só é útil para detectar vibrações localizadas do CN, enquanto que as vibrações que acontecem em ambientes aromáticos ou em meio de *clusters* têm deslocamentos que caem dentro do erro experimental. Isto está em perfeito acordo com os resultados experimentais da **Figura 6.3**, onde não notamos deslocamento na região do esqueleto de carbono, mas notamos um deslocamento de 30 cm^{-1} na região da ligação tripla, que desloca de 2156 a 2126 cm^{-1} por ser localizada.

6.4.6 – Comparação dos espectros IR e Raman para $a-CN_x$.

Um assunto que merece ser esclarecido é a relação existente entre o espectro IR e Raman em $a-CN_x$. As conclusões do trabalho de Kaufman⁹ e colaboradores, que foram

feitas estudando *materiais hidrogenados*, foram estendidas ao $a\text{-CN}_x$ sem a correspondente verificação (ver como ilustração Liu *et al.*¹⁴, Kobayashi *et al.*¹⁵). Na **Figura 6.6**, temos a comparação dos espectros IR e *Raman* de um material pouco nitrogenado (8 at.% N), e de outro com [N] perto da máxima (32 at.% N). Para a amostra de menor concentração de N fica evidente a não coincidência dos espectros. No entanto, o aumento da [N] desloca o pico IR no sentido do pico *Raman*, conseguindo uma melhor coincidência mas ainda com diferenças.

O ponto delicado deste assunto é que é comum na literatura^{14,15} aceitar como verdadeira a coincidência dos espectros *Raman* e IR de $a\text{-CN}_x$, indicando como referência o trabalho de Kaufman⁹. E essa suposta coincidência habilita para o passo seguinte, que é realizar uma análise da região do esqueleto de carbono fazendo a decomposição em dois picos, os chamados “G” e “D”, amplamente usados em *Raman* (ver Tamor¹²). Queremos destacar aqui, então, que aquele procedimento é irregular, tendo em vista que os espectros não coincidem para materiais não hidrogenados, e as conclusões dele provindas devem ser tomadas com cautela.

Em relação à tendência a coincidir dos espectros *Raman* e IR para altas [N], ela só reflete o fato explicado nas seções anteriores de que quanto menos aromático vai ficando o material, mais se desloca o espectro para frequências maiores. Como o espectro *Raman* está “fixo” para todas as concentrações, acaba acontecendo a superposição. Numa seção posterior veremos que a presença de H consegue produzir coincidência quase total, o que foi observado por Kaufman e colaboradores.

Resumindo: é costume na literatura analisar os espectros IR de maneira análoga aos *Raman*, usando as componentes “G” e “D”. Este procedimento é justificado pela coincidência entre os espectros IR e *Raman* observada por Kaufman e colaboradores, e atribuída por eles à quebra de simetria introduzida pelo N, fazendo ativos os modos G e D no IR. Neste trabalho mostramos evidências de que essa coincidência só acontece em materiais hidrogenados, e então o uso dos picos “G” e “D” para análise do espectro IR carece de fundamento para materiais não hidrogenados. É por tanto melhor analisar o IR baseados nos modos normais de vibração, como foi descrito nas seções anteriores.

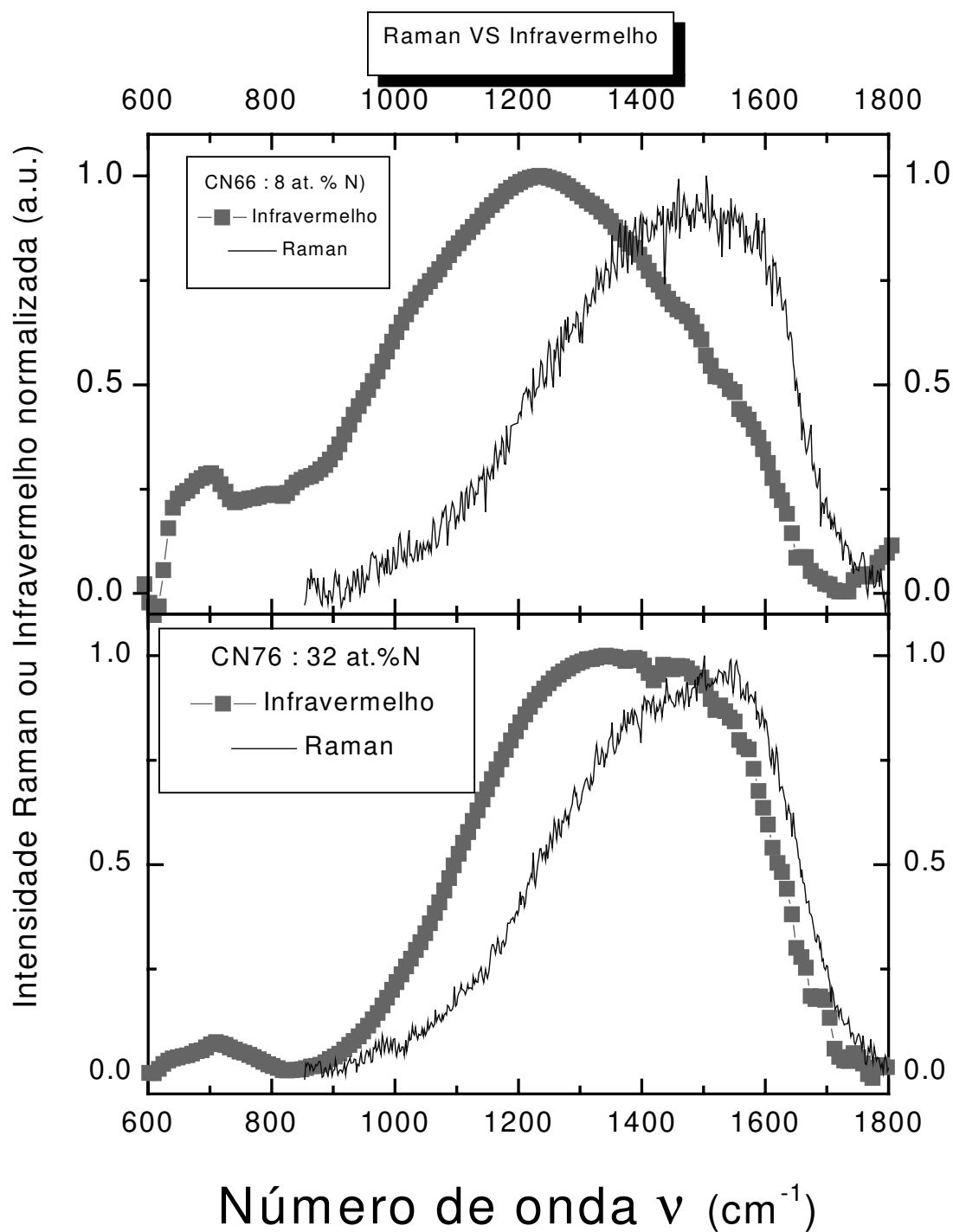


Figura 6.6 - Para a-CN não hidrogenado, os espectros de infravermelho e Raman na região do esqueleto de carbono não se superpõem, diferentemente do sugerido por Kaufman et al⁹, argumentando quebra de simetria dos modos G e D do Raman.

6.5–Características dos espectros de a-CN_x:H (material hidrogenado)

A introdução de hidrogênio no material traz modificações estruturais profundas que são detectadas nos espectros IR. Na **Figura 6.7**, podemos notar a presença de várias bandas novas com relação ao a-CN (ver **Figura 6.1**) e também vemos mudanças na forma das antigas, principalmente na região do esqueleto de carbono.

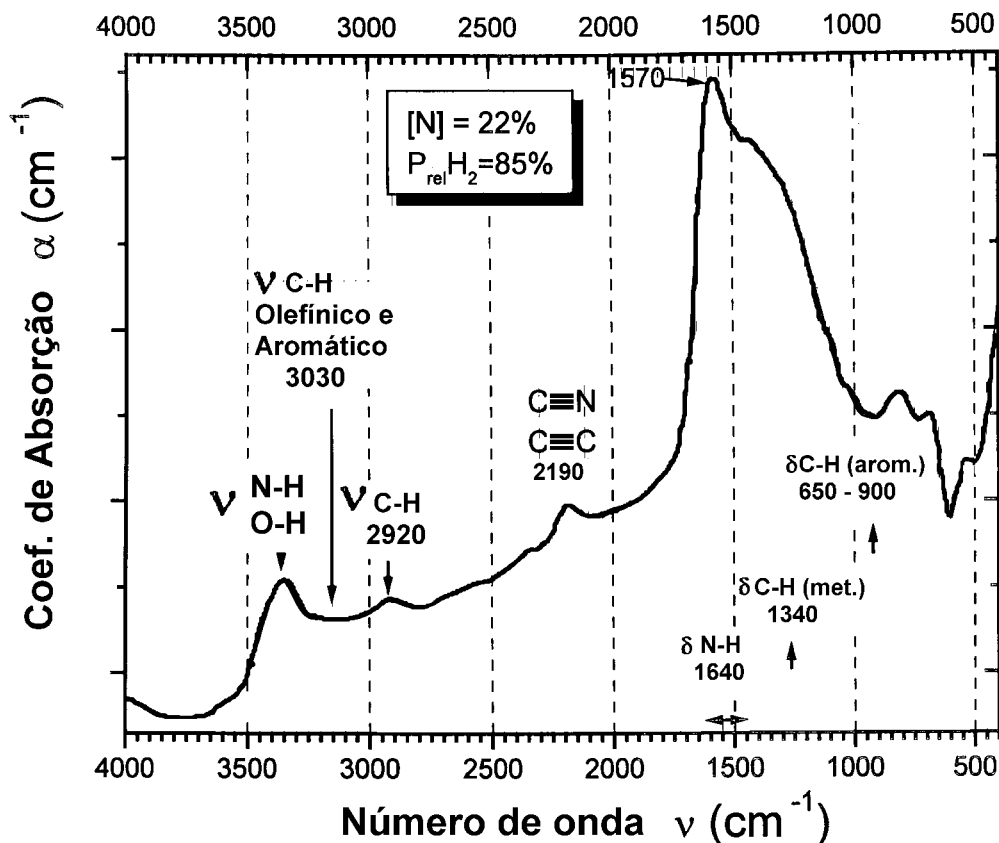


Figura 6.7 - Podemos ver as bandas de absorção correspondentes às vibrações das ligações no nitreto de carbono amorfo hidrogenado (a-CN_x:H). As vibrações de esticamento (stretching) são representadas pela letra ν . As angulares pela δ . A banda a 3350 cm^{-1} é atribuída à presença de N-H e fundamentalmente O-H de água absorvida. Também podemos identificar facilmente vibrações C-H a 2920 cm^{-1} e ligações triplas a 2190 cm^{-1} . A banda principal, na região do esqueleto de carbono, apresenta um pico resolvido a 1570 cm^{-1} . É atribuído a ligações π localizadas, não coletivas, somado a deformações angulares NH e OH que aparecem nessa mesma região. O resto da região corresponde a uma mistura de modos de vibração do esqueleto de carbono e nitrogênio e de CH.

A **Tabela 6.8**, nos auxilia a identificar as bandas baseados em informações de fontes representativas da bibliografia (Colthup^{7,8}); Nakanishi¹³). Na continuação descreveremos as bandas:

	< 1800 cm ⁻¹	~2200 cm ⁻¹	~2900 cm ⁻¹	~3350 cm ⁻¹
Infravermelho (ν : <i>stretching</i> δ : <i>bending</i>)	$\nu\text{C}=\text{C}$, $\nu\text{C}-\text{C}$, $\nu\text{C}=\text{N}$, $\nu\text{C}-\text{N}$, δCH_2 , δNH_2 , δOH_2	$\text{C}\equiv\text{N}$ $\text{C}\equiv\text{N}-$ $-\text{N}=\text{C}=\text{N}-$	νCH , νCH_2 , νCH_3	νNH , νNH_2 , νOH
Raman	Picos “G” e “D”	pouco usado	pouco usado	pouco usado

Tabela 6.8 - Posição das bandas de absorção vibracional de alguns grupos funcionais de acordo com dados recolhidos na literatura.

Banda N-H, O-H . Por volta de 3350 cm⁻¹ aparece uma banda que associamos à presença de N-H e NH₂ no material, devido à grande afinidade do H e o N. Cresce a maior concentração de H. Veremos depois que também aparece nesta região a vibração O-H proveniente da água e que demonstraremos ter uma presença importante nessa banda.

Banda C-H. São típicas da região perto de 2920 cm⁻¹. Aparecem fracamente por não ser muito intensas e o H não ter neste material uma concentração alta.

Banda C≡N. Aparece por volta de 2190 cm⁻¹. Essa banda já vimos que cresce para [N] crescentes, como vemos na **Figura 6.9a**, enquanto que diminui com a [H] crescente, como pode se apreciar na **Figura 6.9b**.

Fig. 6.9 - a

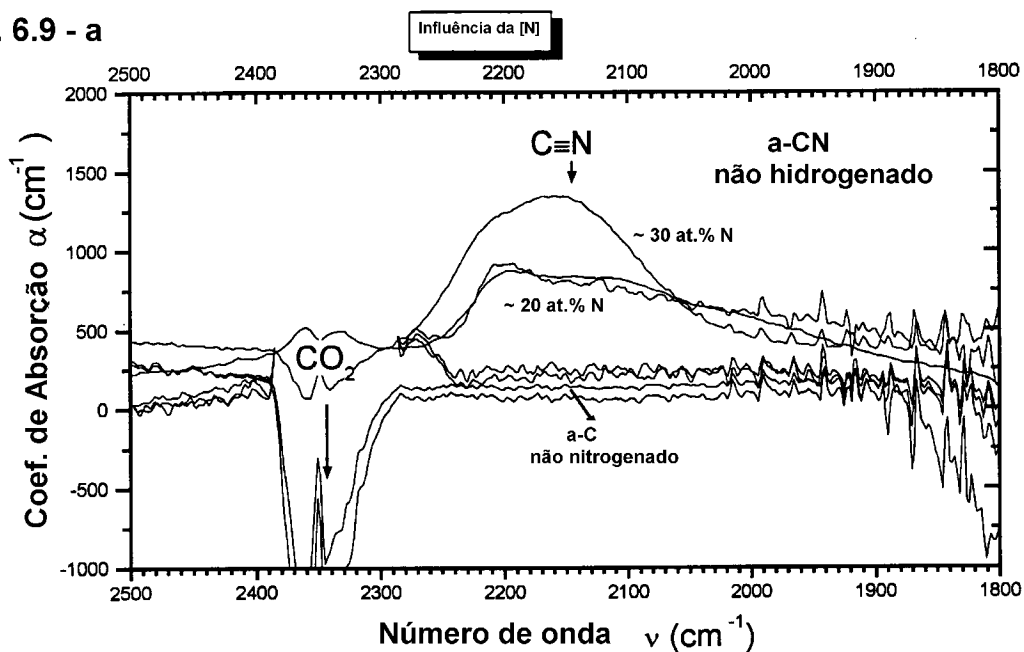


Fig. 6.9 - b

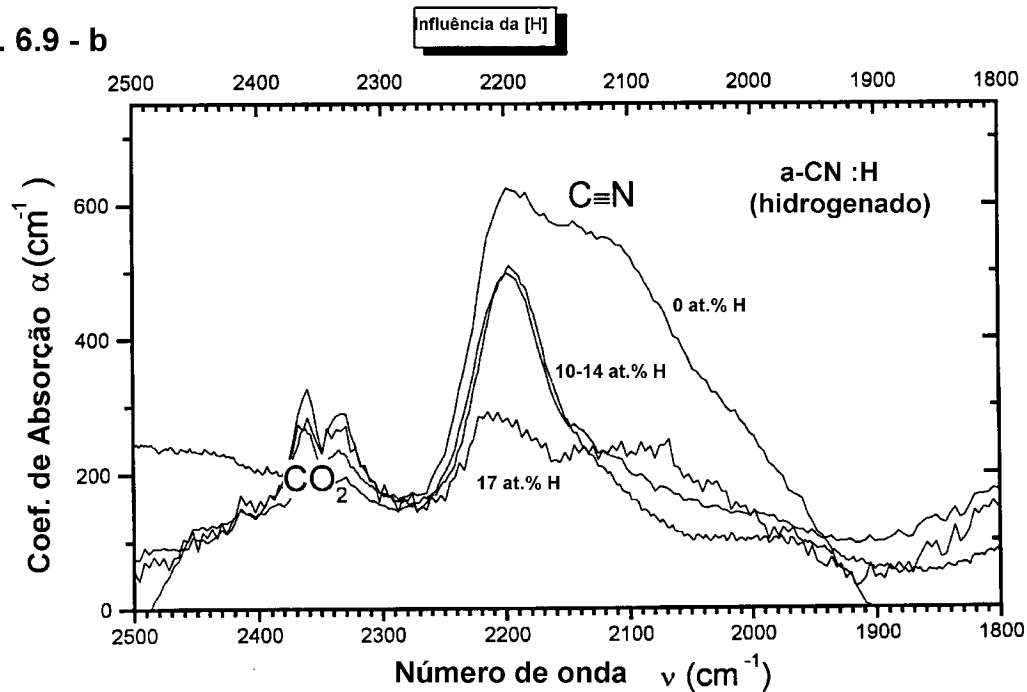


Figura 6.9 - Aumento da banda de absorção infravermelho de $C\equiv N$ em $a-CN_x$ com $[N]$ crescente (fig. a) e diminuição da mesma para $a-CN_x:H$ com $[H]$ crescente (fig. b). A banda próxima de CO_2 atmosférico pode ter sinal positivo o negativo dependendo dos ambientes atmosféricos relativos quando mede o filme e o substrato.

Banda do esqueleto de carbono (800 a 1800 cm^{-1}). Esta banda apresenta modificações notórias com a presença de hidrogênio, que podemos observar na **Figura 6.10**. Nela observamos um decréscimo da intensidade de vibrações coletivas do esqueleto para [H] crescente, e a aparição de um pico bem definido a 1570 cm^{-1} correspondente a vibrações localizadas C=N, C=C, e também N-H e O-H angulares.

Efeito da deuteração. Para obter informação adicional sobre a origem das bandas anteriores podemos substituir o hidrogênio por deutério na câmara de deposição. Por ser a massa do deutério o dobro da do hidrogênio, e como já vimos que a frequência de oscilação depende inversamente da raiz quadrada da massa, se espera um deslocamento isotópico de 1.41 para vibrações ao longo do eixo de ligação (*stretching*). Na **Figura 6.11**, podemos ver os resultados deste experimento. Os aspectos a destacar são :

Aparecem (embora fracas) as bandas C-D e N-D com um deslocamento isotópico de 1.35, próximo do esperado, confirmando a existência das ligações C-H e N-H .

Na região do esqueleto de carbono podemos notar um deslocamento de 30 cm^{-1} no pico a 1570 cm^{-1} . Este pequeno deslocamento pode ter várias origens: vibração angular de ND₂ que acontece nessa região. Ou também pode ser um efeito do deutério nas vibrações do esqueleto de C=C e C=N, que também acontecem nessa região, segundo o visto na seção de cálculos teóricos.

Talvez o efeito mais notável do experimento de deuteração é a não modificação da banda a 3350 cm^{-1} , que permanece exatamente na mesma posição, embora seja uma banda associada ao hidrogênio. A explicação deste fato está dada na **Figura 6.12**, onde vemos que esta banda cresce com o tempo de exposição à atmosfera, sendo então claramente associada à vibração O-H *stretching* de água absorvida no material. Na referência Alvarez *et al.*¹, se apresentam também dados da densidade destes materiais hidrogenados, observando que diminui para concentrações crescentes de H.

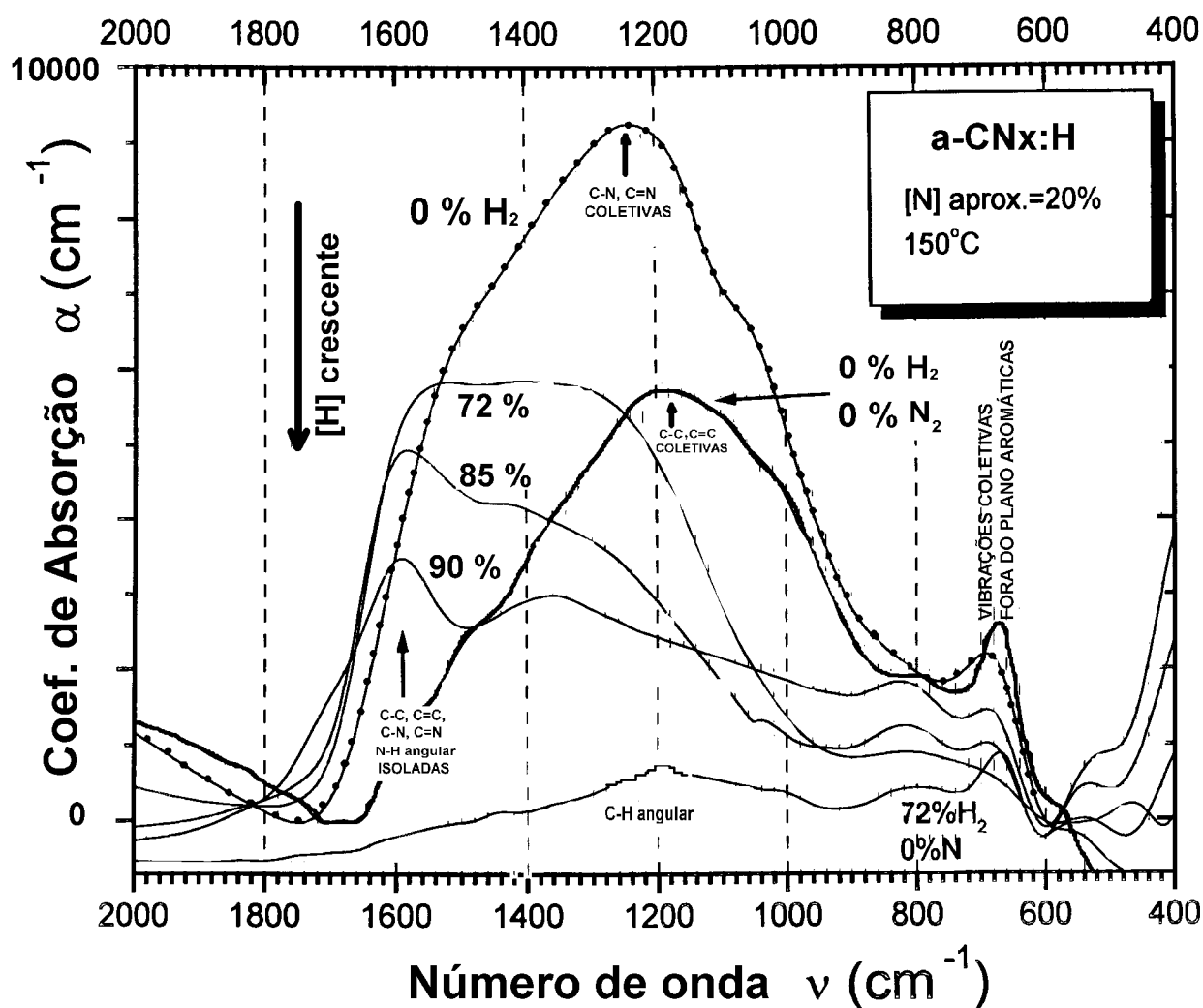


Figura 6.10 - Absorção IR na região do esqueleto de carbono para a-CN:H. A efeitos de comparação se inclui a-CN, a-C e a-C:H. Para [H] crescente , a intensidade da banda de absorção do esqueleto de a-CN_x diminui, indicando a queda de vibrações coletivas em favor de outras mais localizadas que aparecem perto de 1570 cm⁻¹ induzidas pela ação do hidrogênio na câmara de deposição, que tende a formar ligações terminais no material, diminuindo a probabilidade de poder formar longas cadeias ou clusters que são os que produzem as vibrações coletivas.

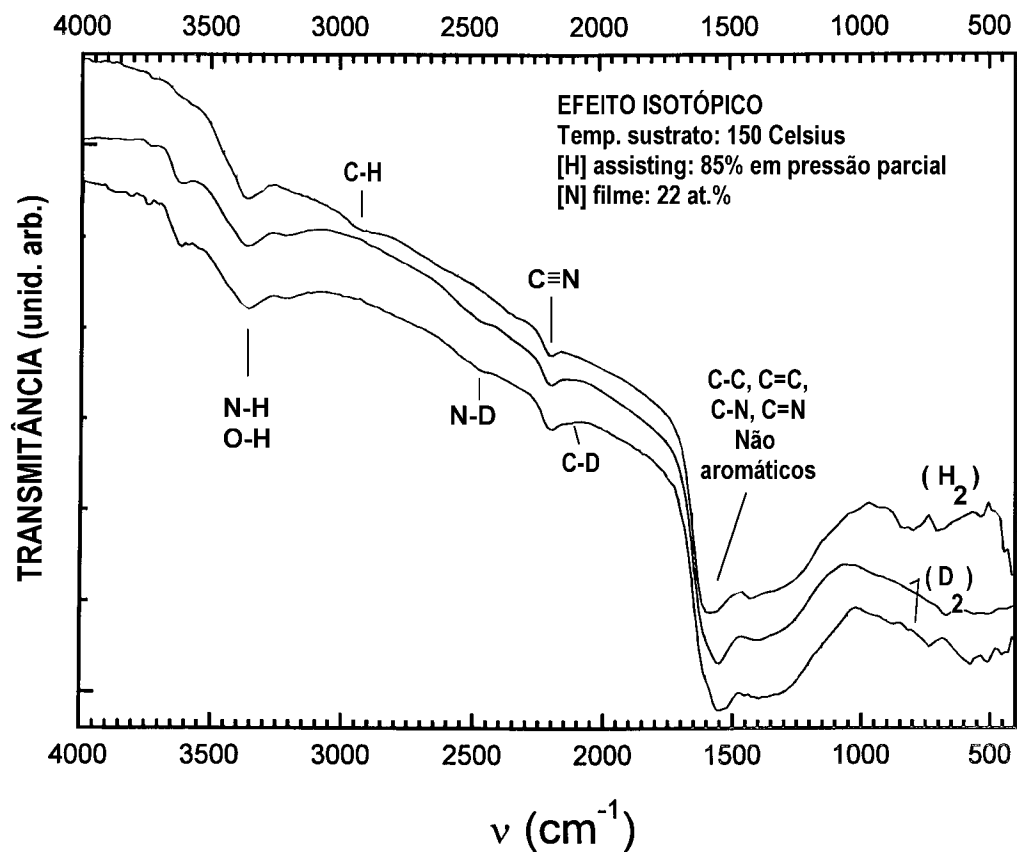


Figura 6.11 - Substituição isotópica : para identificar as bandas devidas ao hidrogênio, este foi substituído por deutério na câmara de deposição. Aparecem pequenas bandas perto de 2500 cm^{-1} correspondentes a ND_2 (deslocamento isotópico 1.35, em acordo com a literatura) e perto de 2100 cm^{-1} de C-D. Mas a banda a 3350 cm^{-1} permanece quase com a mesma intensidade que no material fabricado sem deutério. Isto nos permite identificar a presença de água absorvida dentro do material, sendo as vibrações O-H as responsáveis da banda. A baixa densidade do material dá indícios no mesmo sentido. Na região do esqueleto de carbono não se observam deslocamentos conclusivos, indicando que as vibrações desta região não são em forma majoritária devidas ao hidrogênio, devendo corresponder então ao próprio esqueleto de carbono e nitrogênio.

Expliquemos agora estas observações à luz do modelo que temos estado desenvolvendo ao longo desta tese. Como já tínhamos indicado, especialmente no cap. de XPS, o hidrogênio tem tendência a formar ligações terminais como N-H ou NH₂, daí a presença destes nos espectros. O hidrogênio tem também a propriedade de relaxar o material, auxiliando a formar uma estrutura mais aberta, sem tensões. É por isso que notamos também aqui a presença de C≡N, apesar de não ter uma concentração de nitrogênio alta. Para altas [H], as ligações da tripla ligação são atacadas pelo H, diminuindo esta banda. Com essas modificações, o material se faz menos denso¹, mais poroso, e tem a capacidade de absorver água da atmosfera, dando uma banda a 3350 cm⁻¹ que cresce com o tempo de exposição ao ar¹.

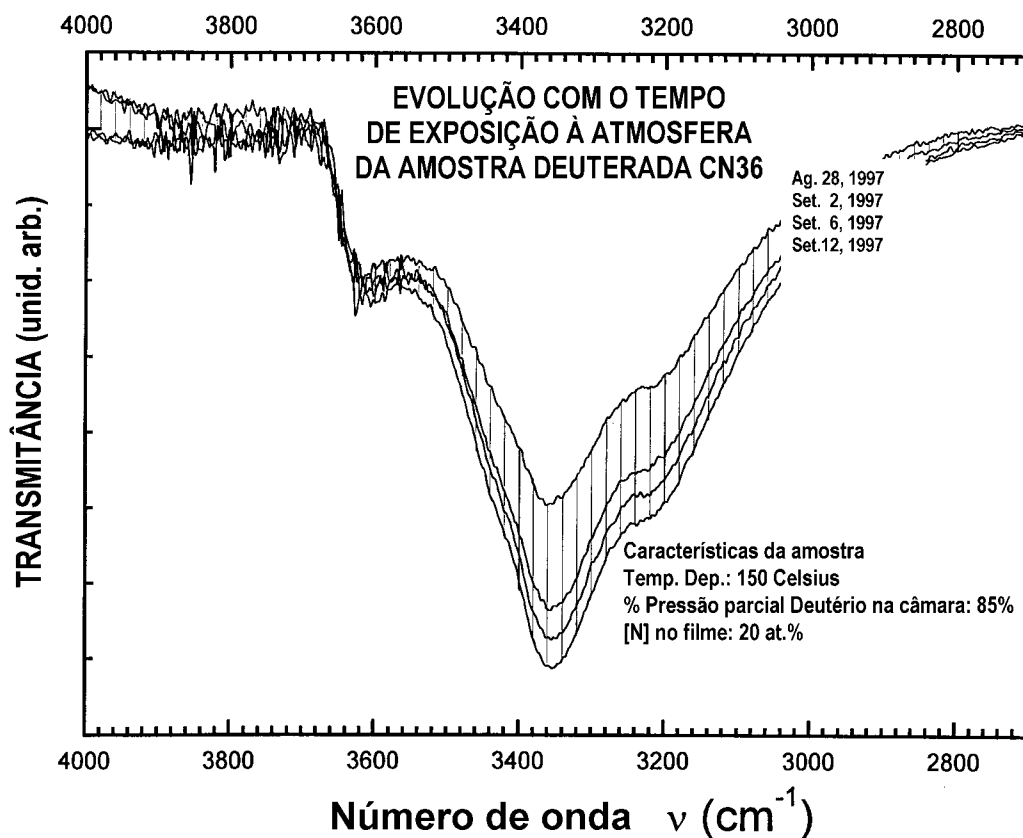


Figura 6.12 - O aumento da banda a 3350 cm⁻¹ com o tempo de exposição do material à atmosfera confirma a existência de um processo de absorção de água por parte do nitreto de carbono amorfo hidrogenado (a-CN_x:H) obtido por pulverização assistida por feixe de íons (IBAD).¹

A intensidade na região do esqueleto de carbono cai com a concentração crescente de H. Isto é devido a que o material tem menos nitrogênio, pela competição de outras reações paralelas que produzem espécies voláteis, e também pelo efeito relaxante do H, que faz o material mais simétrico, não contribuindo então a assimetria da rede carbonada na intensidade de infravermelho.

6.5.1 - Comparação de espectros IR e Raman para $a\text{-CN}_x\text{:H}$.

Na **Figura 6.13**, podemos apreciar a coincidência existente entre os espectros IR e *Raman* para amostras hidrogenadas. Isto foi observado por Kaufman *et al.*⁹, como já temos comentado, concluindo que é devida a quebra de simetria introduzida pelo nitrogênio na rede grafítica. Este não pode ser o único motivo, porque já mostramos que o material não hidrogenado não apresenta espectros coincidentes, onde a mesma argumentação seria válida. Nossa interpretação para a coincidência dos espectros está diretamente relacionada à presença de hidrogênio no material. Sabemos por um lado que o espectro *Raman* está, para amostras sem hidrogênio, dominado pelas ligações aromáticas, se mantendo na mesma região para todas as amostras. Mas devido à ação do H, os ambientes aromáticos diminuem em proporção até um ponto onde o espectro Raman é sensível à estrutura geral do filme, como o infravermelho. Por isso, para as concentrações mais altas de H no filme, os espectros Raman e IR acabam coincidindo. Ou seja que para presença de N e H, os espectros Raman e IR se deslocam para frequências maiores na medida que a estrutura vai se fazendo mais aberta e não aromática, efeito que é logrado notavelmente pela presença de H, conseguindo coincidência dos espectros.

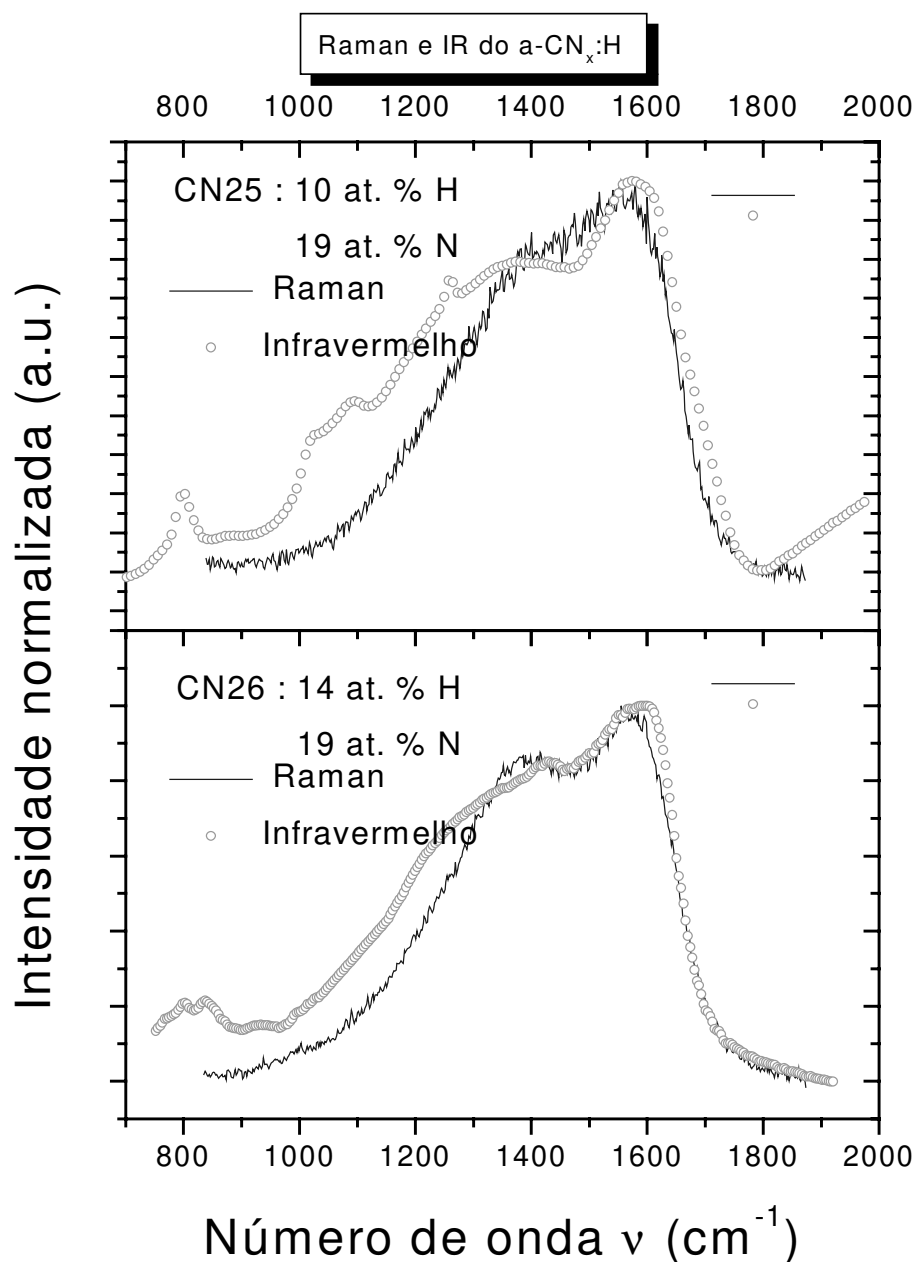


Figura 6.13 - Os espectros Raman e infravermelho (IR) de amostras *hidrogenadas* de nitreto de carbono (a-CN_x:H) coincidem¹⁰ na região do esqueleto de carbono e nitrogênio, entre 800 e 1800 cm⁻¹. Este efeito não é atribuído neste trabalho à quebra de simetria dos modos G e D de Raman por causa do N, como concluído por Kaufman e colaboradores, visto que a coincidência não acontece para materiais não hidrogenados. O efeito é devido ao deslocamento que acontece na absorção infravermelho para frequências maiores quando os modos de vibração passam a ser mais localizados (ambientes não aromáticos), como acontece em presença de hidrogênio. O espectro Raman, livre agora da influência dominante dos ambientes aromáticos, fica mais sensível à estrutura global do material, e então coincide com o IR.

6.6 - Resumo do Capítulo

As espectroscopias Infravermelho e *Raman* proporcionam vários resultados que reforçam a idéia de que estamos na presença dum material que passa de uma estrutura onde predominam *clusters* aromáticos com ligações deslocalizadas, unidos por uma rede tridimensional compacta tensionada a uma outra mais aberta, com maior presença de ligações localizadas, e ligações terminais tipo $\text{C}\equiv\text{N}$, N-H , $-\text{NH}_2$, CH , CH_2 , menos densa, capaz de absorver água atmosférica. A densidade vibracional do esqueleto de carbono passa de um predomínio de vibrações coletivas a frequências no redor de 1300 cm^{-1} a um predomínio de vibrações locais a frequências maiores ($\sim 1600\text{ cm}^{-1}$). Os cálculos teóricos reforçam estas idéias.

6.7 - Bibliografia

1. **F.Alvarez**, N.M.Victoria, P.Hammer, F.L.Freire Jr. and M.C. dos Santos. Appl. Phys.Lett., 73, 1065 (1998).
2. **M. Cardona**, Peter Y.Yu, Fundamentals of Semiconductors, Springer, 1996
3. **D. Steele**, Theory of vibrational spectroscopy, W.B.Saunders Company, 1971.
4. **J. Walters**, R.J.Newport, S.F.Parker and W.S.Howells. J.Phys. : Condens.Matter 7 (1995) 10059-10073.
5. **J. Robertson**, Prog.Solid St.Chem. Vol.21, pp 199-333, 1991
6. **J. Robertson**, Diamond and Related Materials **6**, (1997) 212-218
7. **N. Colthup**, Daly, L; Wiberley,S; Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy, Academic Press International, New York, 1964.
8. **N. Colthup**, L.H. Daly and S.E. Wiberly in *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, (Springer-Verlag, 1983).
9. **J. Kaufman**, S.Metin, and D.D. Saperstein, Phys.Rev.B, **39**, 13053 (1989)
10. N.M.**Victoria**, P.Hammer, M.C. dos Santos, and F. Alvarez, Phys.Rev.B, 61, 1083-1087 (2000)
11. **N. Wada** and S.A. Solin . Physica 105B (1981) 353-356.
12. **M. Tamor** , and W.C. Vassell, J. Appl. Phys. 76, 3832(1994).
13. **K. Nakanishi**, Infrared Absorption Spectroscopy, Holden-Day Inc., San Francisco, 2nd ed., 1977.
14. **S.Liu**, S. Gangopadhyay, G. Sreenivas, S. Ang and H. Naseem, Phys. Rev.B, **55**, 13020 (1997)
15. **S. Kobayashi**, S. Nozaki, H. Morisaki, S. Fukui and S. Masaki, Thin Solid Films 281-282 (1996) 289-293

CAPÍTULO VII

Propriedades mecânicas e elétricas

Nas amostras mais significativas desde o ponto de vista estrutural, em particular as correspondentes à série de filmes finos com quantidades crescentes de nitrogênio incorporadas na estrutura, se realizaram medidas de *stress*, dureza, elasticidade, condutividade, e também se avaliou a densidade através da energia do plasmon XPS C 1s. Se acrescenta na discussão os já apresentados valores de *gap* óptico.

Estas medidas não constituíram o centro de atenção neste trabalho de tese, e, inclusive, a maioria delas não foram realizadas pelo autor deste trabalho, mas elas proporcionam informação complementar útil que mostra boa compatibilidade com o modelo apresentado neste trabalho de tese.

Não é o objetivo entrar aqui numa discussão detalhada de cada técnica nem dos resultados, o que seria motivo de um outro trabalho de tese. O que se pretende é mostrar como as tendências gerais destas propriedades estão em acordo com as argumentações expostas nesta tese ao respeito das mudanças estruturais que acontecem no carbono amorfo devido à presença de nitrogênio na rede.

7.1- Descrição dos aspectos experimentais

Stress: foi calculado através da curvatura do filme formado sobre um substrato de silício de dimensões adequadas, cuja curvatura foi previamente medida pelo mesmo método. A medida é feita mediante a reflexão de um feixe laser em dois pontos de um filme depositado num substrato de comprimento tal que permita a incidência simultânea dos feixes nele (**Figura 7.1**). O sistema instrumental usado foi desenvolvido num projeto anterior do Dep. de Física Aplicada da Unicamp, e tem obtido resultados de boa precisão

em medidas feitas anteriormente sobre diversos filmes semicondutores¹.

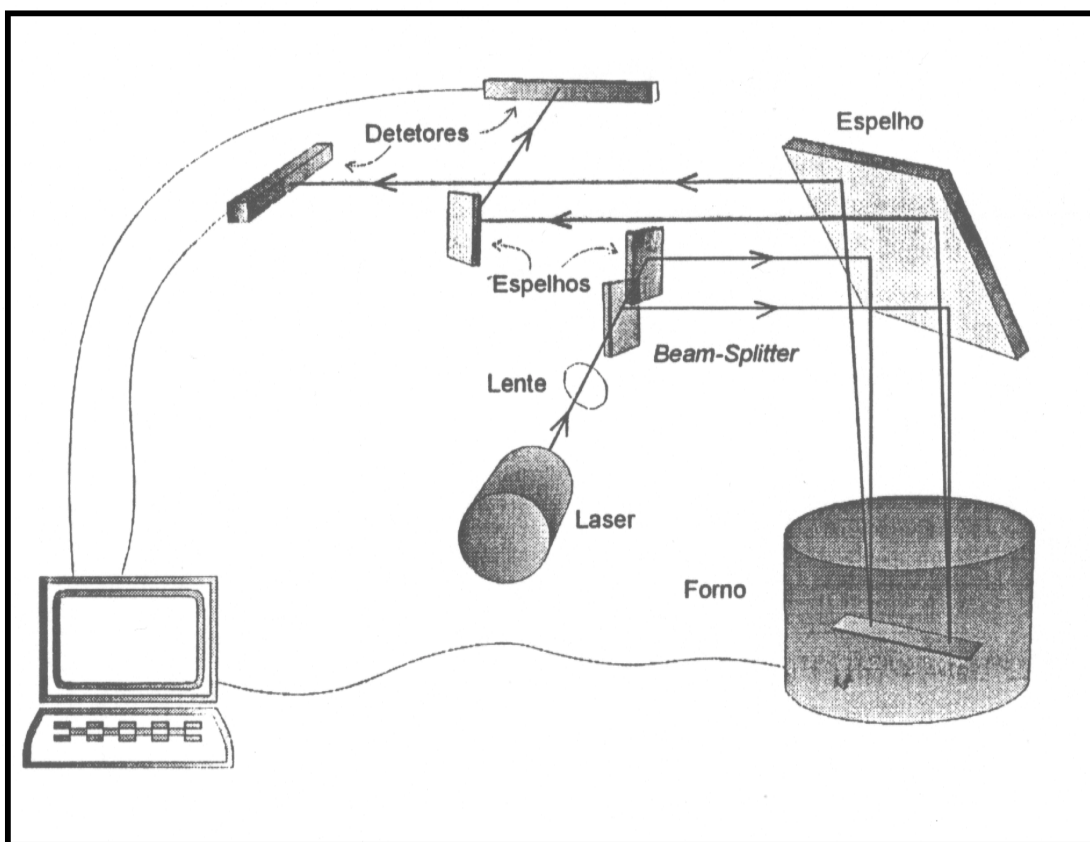


Figura 7.1 - Sistema de medição do *stress* a partir do raio de curvatura¹, utilizando dois feixes de um laser de HeNe.

Dureza e elasticidade: foi medida na Itália, no Centro de Pesquisa da Comunidade Européia em Ispra. Se utilizou um equipamento de medida baseado na análise da profundidade do buraco produzido no filme por cargas ultraleves de um nano-indentador da empresa Nano-instruments, realizando-se uma média de 10 medidas por filme. A dureza e o recuperação elástica foram obtidos das curvas de carga e descarga. A curva de carga foi medida mantendo a velocidade de indentação constante (3 nm/s), e medindo o deslocamento até chegar numa profundidade total de 50 nm. Imediatamente foi mantido um período de 150 segundos para permitir a relaxação do fluxo plástico induzido na indentação. Finalmente foi medida a curva de descarga, diminuindo a força a uma taxa constante de 40 mN/s. A recuperação elástica foi determinada das curvas de deslocamentos de carga e descarga, e é definido como $ER = (D_{\max} - D_{\min}) / D_{\max}$, onde $D_{\max}$ e $D_{\min}$ são os deslocamentos com carga máxima, e o deslocamento residual da curva de descarga, respectivamente. A calibragem foi feita com um *wafer* de silício (111), com um valor de dureza de 12 GPa.

Gap óptico: estas medidas já foram analisadas no capítulo V que trata dos resultados da espectroscopia no ultravioleta e visível (UV-VIS). Elas são repetidas aqui por afinidade com o assunto a tratar. Foram obtidas pelo método de Tauc a partir dos espectros de transmitância no UV-VIS, assumindo uma dependência exponencial entre a transmitância e o coeficiente de absorção α (*Capítulo V*).

Condutividade: foi medida no escuro e a temperatura ambiente, usando eletrodos de alumínio depositados na superfície do filme por evaporação.

Energia do plasmon (Densidade): A partir dos dados do plasmon do C 1s, ou seja a estrutura secundária do pico de C 1s de XPS que é devida às excitações coletivas dos elétrons de valência, pode-se estimar a densidade do material. O plasmon é produzido pela dispersão inelástica dos fotoelétrons ejetados do sólido no XPS. Supondo que os elétrons das amostras estudadas se comportam dentro do sólido de acordo com o modelo do elétron

livre, chegamos ao resultado de que a energia do plasmon ($\hbar\omega_p$) está relacionada com a densidade através da seguinte expressão³: $(\hbar\omega_p)^2 = \hbar^2 [4\pi e^2/\epsilon_0 m](N_A \delta/\mu)n_v$, onde m é a massa do elétron, N_A é o número de Advogadro, δ é a densidade do material, μ é a massa atômica, n_v é o número médio de elétrons de valência por átomo, ϵ_0 é a constante dieletrica no vácuo, e $\hbar$ é a constante de *Planck*.

Os valores de densidade obtidos por este método têm principalmente um valor comparativo relativo entre os filmes, dado que é conhecido que este método pode dar valores absolutos sobrestimados, e por isso que para nós é suficiente apresentar os dados da energia do plasmon, cujo gráfico tem a mesma forma que a densidade. Um estudo mais detalhado sobre o assunto pode-se encontrar na referência F.Alvarez *et al.*³.

7.2 - Resultados experimentais

A dependência das propriedades mecânicas com a concentração de nitrogênio é mostrada nas **Figura 7.2** e **Figura 7.3**. Para dureza, recuperação elástica, *stress* e densidade (energia do plasmon C 1s) podemos observar um comportamento equivalente, onde os valores aumentam até chegar num máximo ao redor de 20 at.% N, para depois decrescer a concentrações mais altas de nitrogênio. O valor relativamente alto de dureza, de 27 GPa, pode ser comparado ao de filmes de a-C de boa qualidade, que têm tipicamente valores da ordem de 30 GPa. Por outro lado, o valor máximo de recuperação elástica, por volta de 83%, indica a formação de uma estrutura bastante elástica perto de 20 at.% em N.

Os valores do *stress* intrínseco dos filmes, que foi achado compressivo (curvatura convexa), alcança um valor máximo de 2.8 GPa também perto de 20 at. % N, e decresce rapidamente até 1 GPa a concentrações de nitrogênio de 35 at. %.

Os valores de condutividade já são relativamente altos para as amostras sem nitrogênio, com $\sim 6 (\Omega\text{cm})^{-1}$, e aumentam com a concentração de nitrogênio até um valor máximo de $110 (\Omega\text{cm})^{-1}$ para uma concentração de nitrogênio um pouco menor que 20 at.

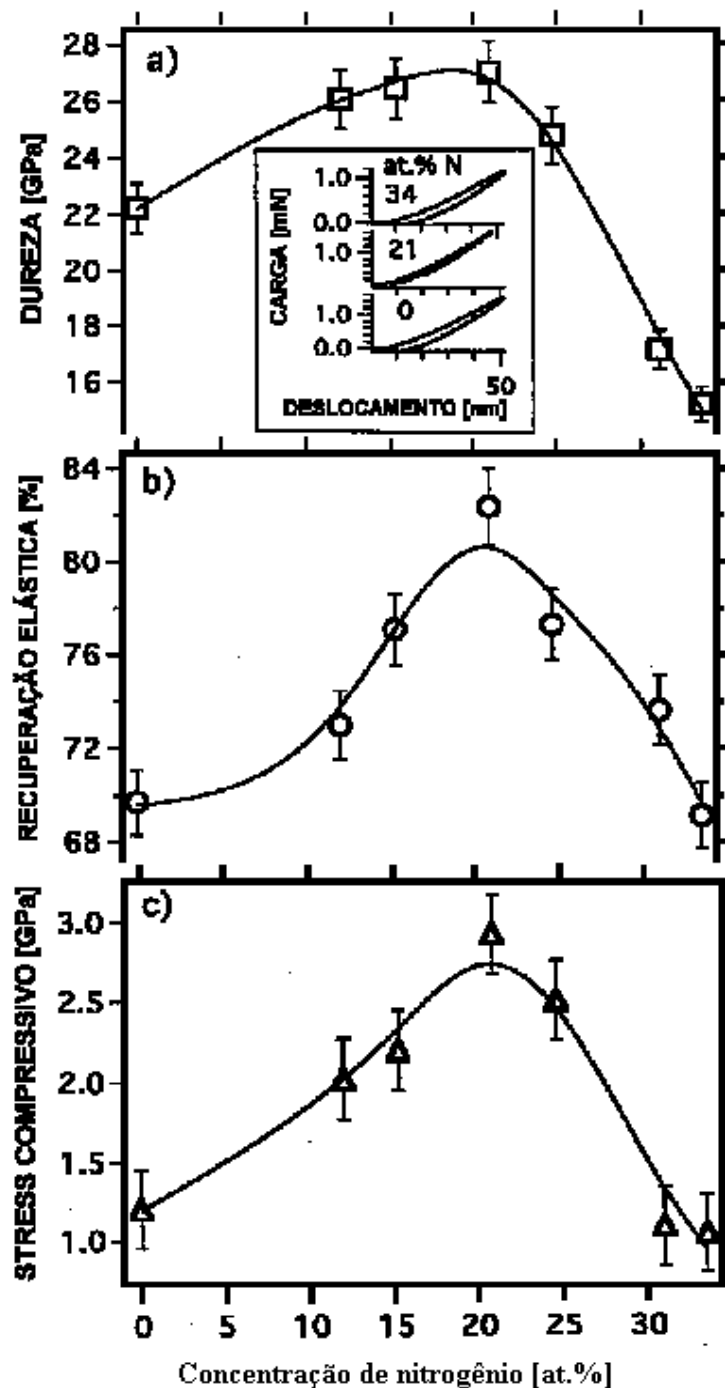


Figura 7.2 - Variação de (a) dureza , (b) recuperação elástica e (c) stress em função da concentração de nitrogênio. Podemos observar um comportamento equivalente onde a estrutura aromática plana predominante vai ficando mais entrelaçada com a presença crescente de N, aumentando a dureza, elasticidade e *stress* com um máximo ao redor de 20 at. % N. Nesse ponto a estrutura não aromática passa a ser predominante no material, e rapidamente muda as características em direção a um material mais mole, menos elástico e mais relaxado.

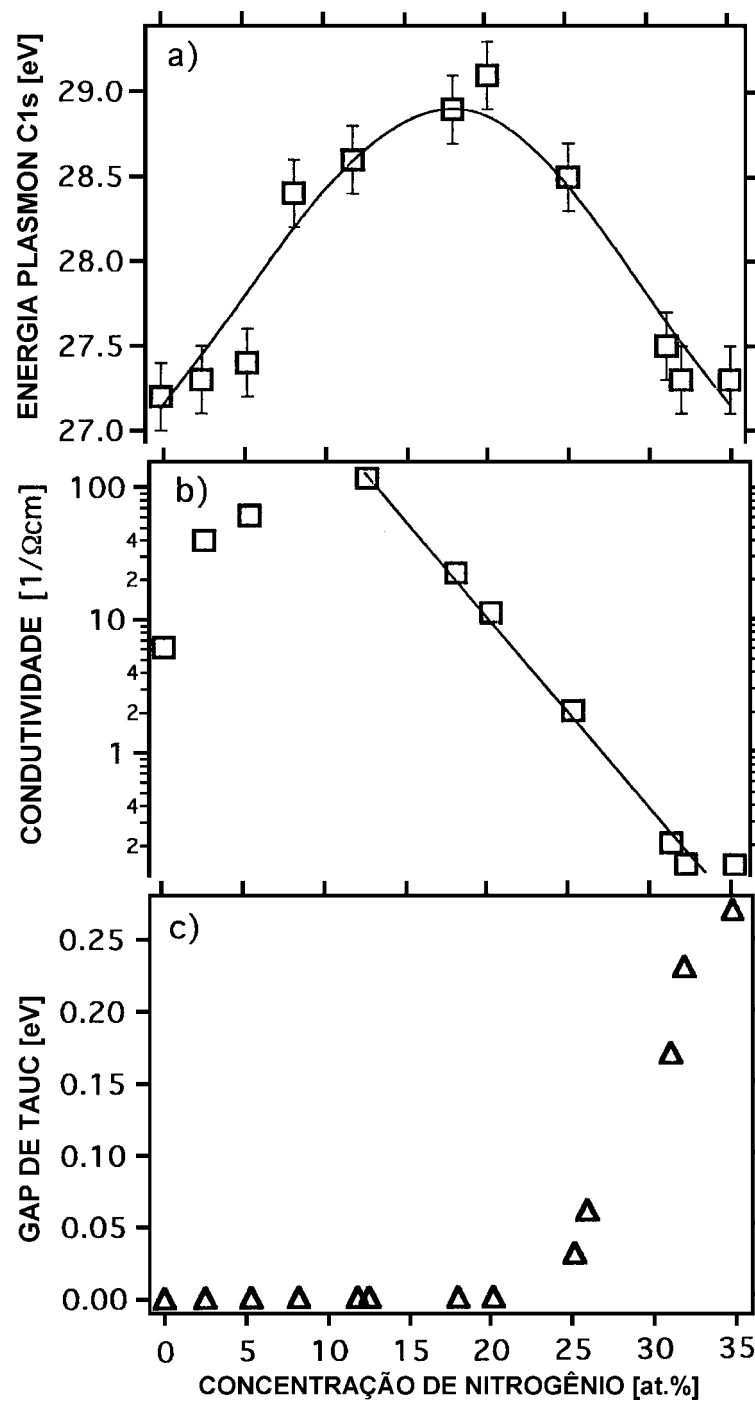


Figura 7.3 - Em **a)** a variação da posição do plasmon do pico de XPS C1s (proporcional à raiz quadrada da densidade do material) segue a mesma tendência mostrada na figura anterior, revelando a mudança de estrutura. Em **b)** a condutividade medida a temperatura ambiente também mostra a mudança no material, com dependência exponencial a partir de ~15 at. %. Em **c)** o gap de Tauc detecta a formação de um material mais transparente a partir de 20 at. % N (Referência 2).

%, mas que é difícil de determinar por falta de mais pontos no gráfico. O importante para nós é que a condutividade também revela uma importante mudança estrutural a concentrações intermédias de nitrogênio ~ 15 at. %

Com relação ao *Gap* óptico (T_{auc}), podemos notar claramente como o material começa a ficar mais transparente a partir de [N] ~ 20 at. %.

7.3 - Relação das mudanças observadas com a estrutura do material

Todas as mudanças observadas tem uma explicação baseada nas modificações acontecidas a nível dos átomos que conformam a estrutura do material. Nos capítulos anteriores falamos dessas modificações, e agora veremos como elas estão relacionadas com as propriedades mecânicas e optoeletrônicas do material.

Podemos, em concordância com o anteriormente exposto neste trabalho de tese, fazer a seguinte descrição do processo de formação do material: no material de carbono puro obtido por IBAD, sem nitrogênio, existe uma proporção importante de ambientes aromáticos ou grafíticos, planos, com hibridização sp^2 e deslocalização eletrônica, o que faz que o material seja bom condutor da eletricidade e tenha um *gap* óptico tendendo a zero. Com a introdução de átomos de nitrogênio a baixas concentrações, a disponibilidade de elétrons livres aumenta pela capacidade do nitrogênio de acrescentar densidade eletrônica provinda do seu par de elétrons isolados (lone pair) na deslocalização eletrônica, com o qual aumenta a condutividade. Os ambientes ainda se mantêm planos, mas devido à tendência do nitrogênio se acomodar fora do plano pela falta de simetria na densidade eletrônica³, aumenta o *stress* do material, e junto com ele a dureza e a recuperação elástica, porque todo o material se faz mais tenso, aumentando as forças envolvidas em cada ligação. Chega um ponto no qual essa estrutura deixa de ser energeticamente favorável, e então ela se forma cada vez menos no processo de deposição, adotando o material uma forma menos plana, mais aberta, menos estressada e menos densa, com ambientes aromáticos escassos e de menor tamanho, onde, então, os elétrons ficam mais localizados, e isso dá lugar a um

material cada vez menos condutor, mais transparente, mais brando e menos elástico com o aumento da concentração de nitrogênio dentro dele. Isso está em acordo com as tendências de todos os resultados estruturais apresentados.

Em conclusão, como é de se esperar, as mudanças das propriedades macroscópicas do material refletem as mudanças na sua estrutura atômica interna, e esta depende dos processos predominantes no momento da formação do mesmo.

7.4 – Bibliografia

1. M. **Lima** Jr, R. Lacerda e F. Marques, Revista de Física Aplicada e Instrumentação, Vol. 12, no 1, 22-26, 1997
2. P.**Hammer**, N. Victoria, F. Alvarez, J. Vac. Sci. and Technol. A, 18 (5), Sep/Oct 2000
3. F. **Alvarez**, M.C. dos Santos and P. Hammer, Appl. Phys. Lett. 73, 3521 (1998)

CAPÍTULO VIII

Conclusões gerais

8.1 - Do trabalho experimental

Este trabalho é uma contribuição ao estudo da estrutura interna de nitrato de carbono amorfo ($a\text{-CN}_x$) obtido por deposição assistida por feixe de íons (IBAD). O efeito da presença de hidrogênio no material também foi estudado com detalhe. A compreensão dos resultados também nos leva forçosamente a nos referir ao carbono amorfo puro, para entender as modificações introduzidas nele pelo nitrogênio e hidrogênio. O material foi estudado em forma detalhada por XPS, UPS, UV-VIS, IR, RAMAN e perfilometria para cada um de mais de 80 filmes. Nas amostras mais significativas se fizeram medidas de *stress*, condutividade, dureza e elasticidade, e se estimou a densidade a partir do plasmon de XPS C 1s.

Nas amostras hidrogenadas se mediu a concentração de hidrogênio por ERDA e as de nitrogênio e carbono por RBS, servindo estas como verificação das medidas feitas *in situ* por XPS. O uso de isótopos do nitrogênio (^{15}N) e do hidrogênio (D) contribuiu para esclarecer os resultados do análise vibracional (IR e Raman). A partir da informação coletada foi possível a elaboração de um modelo estrutural compatível com todos os dados experimentais.

8.2 - Do método de deposição

O método de deposição assistida por feixe de íons analisado no *Capítulo II*, permitiu um bom controle de alguns parâmetros de deposição, tais como a temperatura do substrato, e a concentração de nitrogênio e hidrogênio dentro da câmara (pressões parciais). Também foi possível controlar a intensidade do feixe e a energia cinética dos íons provindos da

câmara de assistência, que incidiram diretamente na superfície do filme em formação. Dada a boa reprodutibilidade dos experimentos, e a disponibilidade de uma base de dados com boa estatística podemos afirmar que a precisão relativa dos valores dos parâmetros controlados foi bastante boa, sendo estimada num máximo de 5% para a temperatura, menos de 2 % para a energia dos íons incidentes, e menos de 10 % para a intensidade (corrente de íons) do feixe. Esta última é a mais sensível a condições experimentais, dependendo do estado do plasma e a estabilidade de todos os demais dispositivos elétricos do sistema: controladores de fluxo, eletrônica de comando do canhão de Kaufman e bombas de vácuo. E além disso a intensidade de corrente de íons é difícil de medir com precisão, por causa da influência de elétrons secundários que mascaram a presença de íons. No entanto, ela está diretamente relacionada com a concentração de átomos dos íons incidentes (geralmente nitrogênio) dentro do material.

Isso permitiu avaliar em forma indireta a boa reprodutibilidade experimental das correntes de íons. Uma das maiores vantagens do sistema experimental foi o bom controle da atmosfera interna, livre de contaminantes e gases como oxigênio e água que atrapalham a interpretação dos resultados das análises como XPS, acrescentando dúvidas que tem sido motivo de confusão na literatura.

Com relação à ação do canhão de pulverização no alvo de grafite, podemos dizer que o sistema produz átomos de carbono com uma distribuição estável de energias (1-10 eV), mas é claro que não temos um controle da mesma como no caso dos átomos que provem diretamente do canhão.

No entanto, o controle da corrente de íons deste canhão permite um controle direto da taxa de deposição, o que foi utilizado para conseguir controlar a quantidade de nitrogênio introduzido no material. O parâmetro importante na hora de planejar as características da deposição é a relação de íons que chegam do canhão de assistência por cada átomo de carbono que chega do alvo (relação I/A , *Capítulo II*).

8.3 - Das medidas espectroscópicas

A espectroscopia XPS, com a possibilidade de medir o material antes deste tomar contato com a atmosfera, demonstrou ser uma valiosa ferramenta na análise do material. O espectro geral (*Capítulo XPS*) permitiu verificar a ausência de contaminantes ou oxigênio em concentrações superiores a 0,1 at. %.

O pico de N 1s demonstrou ter a sensibilidade suficiente para evidenciar ambientes químicos diferentes onde o nitrogênio esta alocado dentro do material. Este aspecto foi fundamental para o esclarecimento da estrutura química formada. Para o pico de C 1s, no entanto, apesar dos esforços existentes na literatura e feitos por nós mesmos, a resolução do equipamento de XPS não é suficiente para uma decomposição exata para a identificação e quantificação de diferentes configurações de ligações C-C (sp^2 , sp^3) e de C-N (sp , sp^2 , sp^3), mas serve como um elemento mais que contém informação sobre a estrutura do material e a sua análise deve manter coerência com os resultados gerais.

As concentrações medidas mediante a área sob o pico (previamente corrigido do *background* inelástico pelo método de Shirley, seção 3.1.2) demonstraram ter uma boa precisão (reprodutibilidade), da ordem de 2 % em comparação com RBS, embora não podemos afirmar que a exatidão da calibração do sistema tenha sido tão boa, mas isso não tem importância num estudo sistemático comparativo como o apresentado aqui.

A espectroscopia no UV-VIS e a UPS demonstraram ser valiosas ferramentas para acompanhar as mudanças estruturais do material observando as mudanças nas sensíveis configurações eletrônicas. A UPS se destacou por evidenciar em forma direta a presença do par de elétrons isolado do nitrogênio, indicador do tipo de configuração eletrônica em que o nitrogênio se encontra. As análises de UV-VIS conseguiram trazer informação valiosa sobre a presença de transições eletrônicas dentro do *gap*, identificando assim estados tipo π , e também o grau de presença de defeitos e distorções dentro da rede amorfa.

A espectroscopia no infravermelho se constituiu numa ferramenta rica em informações estruturais, mas escondidas dentro de espectros possuidores de detalhes complexos. Nesta tese foi encarada a tarefa de clarificar a interpretação destes espectros, dado que uma vez associadas as características principais do espectro com as estruturas químicas básicas do material, o IR passa a ser uma prática e valiosa ferramenta para o trabalho de identificação dos materiais fabricados. O aspecto principal ao qual se dedicaram esforços foi a interpretação da região entre 800 e 1800 cm^{-1} , que é a que contém a absorção principal do espectro.

No percurso deste trabalho foram identificadas incoerências existentes na literatura nas interpretações dadas ao IR, evidenciando a ausência de um trabalho anterior sistemático sobre o assunto, influenciada, como explicado no *Capítulo VI* por uma errônea generalização e interpretação do trabalho de Kaufman *et al.* (ver seção 6.4.6), que levou a minimizar a importância das ligações C-N para determinar a intensidade no espectro IR, supondo que a quebra de simetria dos planos grafíticos explicava os espectros observados.

Por outro lado, o espectro Raman demonstrou ser insensível às modificações estruturais que são produzidas na rede de carbono quando são introduzidas quantidades crescentes de nitrogênio, não sendo, então, de grande utilidade a sua obtenção, e mostrando que é errado o seu uso, comum na literatura, como prova de que a estrutura do material é grafítica.

As propriedades mecânicas (*stress*, dureza, elasticidade, densidade), elétricas (condutividade) e ópticas (*gap*) serviram para verificar se o modelo estrutural deduzido das análises espectroscópicas as explica em forma razoável.

8.4 - Do mecanismo de deposição e estrutura do a-CN não hidrogenado

O material de carbono puro, formado por bombardeamento do alvo de grafite com argônio, possui uma estrutura química em concordância com o modelo de clusters, tendo ambientes planos de átomos de C que compartilham densidades eletrônicas de elétrons

deslocalizados, e que chamamos de ambientes aromáticos (menos extensos) ou grafíticos (mais extensos), unidos por uma matriz não plana, tridimensional. Isto produz uma intensidade de absorção característica no infravermelho, com predominância de modos coletivos de vibração no redor de 1240 cm^{-1} . Existem também neste material abundantes ligações distorcidas e defeitos produzidos pela amorficidade, que contribuem, junto com os estados π já mencionados, a existência de um *gap* nulo, e um coeficiente de absorção grande ($\alpha > 10^5\text{ cm}^{-1}$) detectáveis nos espectros do UV-VIS.

O valor da dureza confirma que se trata de um material duro.

Na medida que introduzimos nitrogênio no material, mediante bombardeamento com o canhão de assistência, podemos utilizar o pico N 1s de XPS para detectar os ambientes químicos presentes no interior do material, porque o N 1s apresenta picos resolvidos, o que não acontece com o C 1s. É assim que identificamos um pico ao redor de 400,5 eV que atribuímos ao nitrogênio em ambientes aromáticos, segundo o explicado no *Capítulo III*; e um pico a 398,3 eV atribuído ao carbono em configurações não aromáticas, tanto sp^3 , quanto sp^2 ou sp .

Para concentrações baixas de nitrogênio, este atua como um indicador da estrutura do carbono amorfo, entrando na rede sem alterá-la. Podemos confirmar no pico XPS N 1s para baixas [N] a existência de uma concentração maior de ambientes aromáticos, representados pelo pico a 400 eV. A tendência do nitrogênio a sair fora do plano, advinda da sua configuração eletrônica, com um elétron a mais que o C e a possibilidade de manter um par de elétrons isolado (*lone pair*), faz que a rede formada com N dentro fique mais tensioada que a do a-C puro. Os espectros InfraV mostram um aumento na intensidade de absorção devido ao maior momento dipolar nas ligações de N.

Quando o material formado atinge perto de 20 at. % N, a rede se encontra num estado de tensão máxima. Várias propriedades chegam a um máximo: *stress*, dureza, condutividade, densidade. A proporção de ambientes de nitrogênio não aromáticos representada pela componente do pico XPS N 1s a 398 eV cresce em proporção à de aromáticos (400 eV); ou seja que os micro-ambientes no redor dos nitrogênios vão se fazendo menos planos, mas até 20 at.% N isto não tem um efeito global na estrutura da

rede, que ainda pode-se formar semelhante ao a-C puro no processo de deposição, resistindo às tensões.

Para valores de [N] maiores a 20 at.% N a formação de ambientes planos na rede se faz desfavorável. Começam a predominar estruturas não planas, mais abertas, com abundantes pontos terminais de cadeia como é o grupo ciano ($C\equiv N$), que aparece no espectro infravermelho. O pico XPS N 1s a 398 eV correspondente a estruturas não aromáticas se faz predominante. As vibrações do InfraV na região do esqueleto de carbono (800 a 1800cm^{-1}) deixam de ser coletivas e se deslocam a frequências maiores, típicas de vibrações localizadas. A tensão da rede abaixa, então as medidas de *stress*, dureza e elasticidade denunciam uma diminuição notória dos valores enquanto a [N] aumenta. A diminuição do número de estados π aromáticos, e de ligações distorcidas (dado o menor *stress*) elimina estados dentro do *gap*, e o material se faz mais transparente. Como consequência se observa também uma forte queda da condutividade.

8.5 - Do mecanismo de deposição e estrutura do a- $CN_x:H$ hidrogenado

O hidrogênio, sendo um átomo pequeno e altamente reativo, tem efeitos importantes na estrutura do material. Por ter a possibilidade de compartilhar só um elétron, formando uma única ligação, ele é terminador de cadeia, as altas [H] inibindo a formação de um esqueleto compacto de carbono e nitrogênio e dando lugar assim a estruturas moles, não tensionadas. Em materiais nitrogenados, a grande afinidade do nitrogênio pelo hidrogênio se manifesta de várias maneiras:

- 1) pela diminuição da taxa de deposição, devida a formação de espécies voláteis como amoníaco (NH_3), metil-amina (CH_3NH_2), HCN (gas cianhídrico), que vão embora da câmara de deposição.
- 2) Pela presença da vibração do grupo NH_2 e NH no espectro IR na região de 3350cm^{-1} (*stretching*), e 1570cm^{-1} (*bending*).
- 3) Pela aparição no pico XPS N 1s de uma componente predominante a 399 eV, associado a ligações N-H em detrimento

principalmente do componente a 398 eV, associado a ligações não aromáticas. Este último fato também explica o motivo da moleza do material: o hidrogênio ataca menos os ambientes planos, aromáticos (pico a 400 eV), por serem estes mais estáveis, mas reage mais com os átomos que formam a matriz tridimensional que conecta estes entornos, e que está associada à dureza, como já tinha sido previsto pelo modelo de clusters.

Como o hidrogênio ataca as ligações tipo π , de menor energia, e também tem um efeito “purificador”, eliminando as ligações defeituosas (também por serem menos energéticas), então limpa o *gap*, obtendo-se materiais mais transparentes, com *gaps* maiores que 1 eV. Estes materiais hidrogenados com baixa densidade ($1,7 \text{ g/cm}^3$) têm tendência a absorver umidade da atmosfera, o que fica evidente pelo aumento com o tempo da absorção na região do infravermelho entre 3000 e 3500 cm^{-1} , onde aparece o grupo oxidrila (OH) nos espectros, também evidenciado pela presença de oxigênio nas análises XPS de materiais já expostos à atmosfera.

8.6 - Dos estudos da literatura

Ao longo deste trabalho ficaram evidentes vários pontos onde a análise dos resultados experimentais entrou em discordância com as interpretações da literatura, exigindo um aprofundamento no entendimento dos assuntos envolvidos, e ao mesmo tempo foi se desenvolvendo uma leitura crítica da bibliografia.

Resumindo, podemos destacar os seguintes pontos :

- Modelo de *clusters*: foi usado amplamente nesta tese, e se considera de grande valor, mas na literatura ele é aplicado sempre pensando que a fase grafítica (aromática) planar é a predominante, e temos mostrado neste trabalho que para a-CN com alto conteúdo de nitrogênio passa a predominar a fase não plana.
- Interpretação de Kaufman dos espectros infravermelho e Raman: teve grande influência induzindo os pesquisadores da área pensarem erroneamente que os espectros Raman e

IR são equivalentes para qualquer forma de a-CN, o que mostramos nesta tese que não é correto. Ele ainda supôs um modelo grafítico para qualquer concentração de nitrogênio, o que temos mostrado não ser válido para altas [N]. E ainda não levou em conta o importante efeito do hidrogênio como modificador da estrutura do material, embora tenha trabalhado com amostras com [H] relativamente altas (20 at.%). Como consequência dele, muitos pesquisadores têm utilizado o Raman como prova de que o material é predominantemente grafítico, no entanto nesta tese mostramos que o Raman é só sensível à parte aromática, seja ela predominante ou não, ou que tira utilidade dessa análise. Outra consequência desse trabalho de Kaufman foi que o infravermelho, que demonstrou ser uma ferramenta útil na análise destes materiais, foi pouco usado até agora, e em forma muito limitada, sem detectar os detalhes da gradual transição da estrutura do material que o infravermelho mostra.

- Atribuição de picos dos espectros: existem importantes exemplos onde a atribuição ainda não apresenta consenso, justamente por ter caído no uso impróprio mencionado nos pontos anteriores: componentes dos picos de XPS N 1s e XPS C 1s, absorções no InfraV na região entre 800 e 1800 cm^{-1} , e absorções na região de 3300 cm^{-1} . Isto é o que tem justificado a aparição reiterada de trabalhos quase idênticos com interpretações diferentes, e outros posteriores reforçando uma ou outra interpretação.

8.7 - Da utilidade deste trabalho

Ele contribui a um maior entendimento da estrutura destes materiais de uma forma global e coerente, abrangendo todas as informações experimentais disponíveis e usando em forma crítica as ferramentas teóricas e trabalhos anteriores. É de esperar que essa contribuição auxilie no desenvolvimento de aplicações destes materiais no campo de materiais duros (camadas protetoras), na micro-eletrônica (sensores, emissores de elétrons), ou em outras áreas que possam ser de utilidade.

Embora isso, vejo a necessidade atual de que a ciência e a tecnologia concentrem os seus esforços em usar corretamente e positivamente o muito que já temos pesquisado e desenvolvido, procurando resolver os problemas reais que afetam a humanidade. Não considero bom fechar os olhos e seguir desenvolvendo novas pesquisas e tecnologias sem avaliar cuidadosamente a utilidade do trabalho a ser feito.

8.8 - Conclusões finais

Considero que este trabalho contribui na interpretação coerente de resultados espectroscópicos de XPS, UPS, IR, Raman e UV-VIS de um conjunto de mais de 80 filmes de a-C, a-C:H, a-CN_x e a-CN_x:H depositados por deposição assistida por feixe de íons (IBAD). A variação controlada de parâmetros como a [N], [H], temperatura, corrente e energia de íons incidentes, e pressões parciais dentro da câmara de deposição permitiu correlacionar estes parâmetros com variações na estrutura dos filmes obtidos evidenciadas nos espectros medidos. Também contribuiu a identificar para o material a-CN_x a existência de uma mudança de estrutura para [N] ao redor de 20%, passando de um material duro, condutor, opaco e denso a outro mais mole, isolante, transparente e poroso. Se associou claramente esta mudança com o predomínio a baixa [N] de ambientes aromáticos planos, e o predomínio a altas [N] (>20 at.%) de ambientes não aromáticos fora do plano, com estrutura mais aberta e maior número de ligações terminais tipo C≡N. Se mostrou como os espectros XPS indicam claramente esta possibilidade, especificando componentes que apareciam confusas na literatura.

Se desenvolveu uma explicação coerente dos espectros infravermelho e Raman para os materiais a-CN_x e a-CN_x:H, contribuindo para o esclarecimento dos equívocos encontrados na literatura a este respeito, motivados em parte pelo conhecido trabalho de Kaufman et al.

Foram explicados também os efeitos devidos à presença de H nos filmes.

O melhor conhecimento das características destes filmes auxilia para a implementação de eventuais aplicações. A grande pergunta é se este tipo de empreendimentos tem realmente sentido no mundo em que vivemos.

APENDICE 1

Tabela de características das amostras depositadas

Se apresentam dados de filmes depositados durante este trabalho. Os significados das colunas se esclarecem a continuação:

Film : Nome da amostra.

T_d: Temperatura do substrato durante a deposição em graus Celsius.

Assist: Energia (em volts aplicados ~ eV do íon) e Corrente (em miliamperios) dos íons acelerados no canhão de assistência (V / mA).

Sputter: Energia (em volts aplicados ~ eV do íon) e Corrente (em miliamperios) dos íons acelerados no canhão de sputtering (separados por /).

Aflow: Fluxo de gas nitrogênio e hidrogênio (N₂ / H₂) em sccm na entrada do canhão de assistência

Sflow: Fluxo de gas nitrogênio e hidrogênio (N₂ / H₂) em sccm na entrada do canhão de sputtering

H₂conc: Percentagem de gas hidrogênio na câmara de deposição, calculado pela relação da pressão parcial de hidrogênio com a pressão parcial total ou (separado por /) com a pressão parcial de nitrogênio

P_{tot} x 10⁻⁴ mbar: Pressão parcial total em dezmilésimas de milibar

Ass i: corrente iônica em microamperios por metro cuadrado medida com substrato de metal polarizado negativamente e registrado em amperímetro ou electrómetro

d Si/Gl: espessura em nanometros dos filmes depositados em silício e vidro

N: C / N_c: Concentração de nitrogênio em átomos por cada 1 átomo de carbono, e concentração com relação ao total de átomos (N + C)

UPS He II P1/P2/P3/P4 : P1 = borda, P2 = pico par isolado, P3 = pico ligações CN π , P4 = pico ligações σ

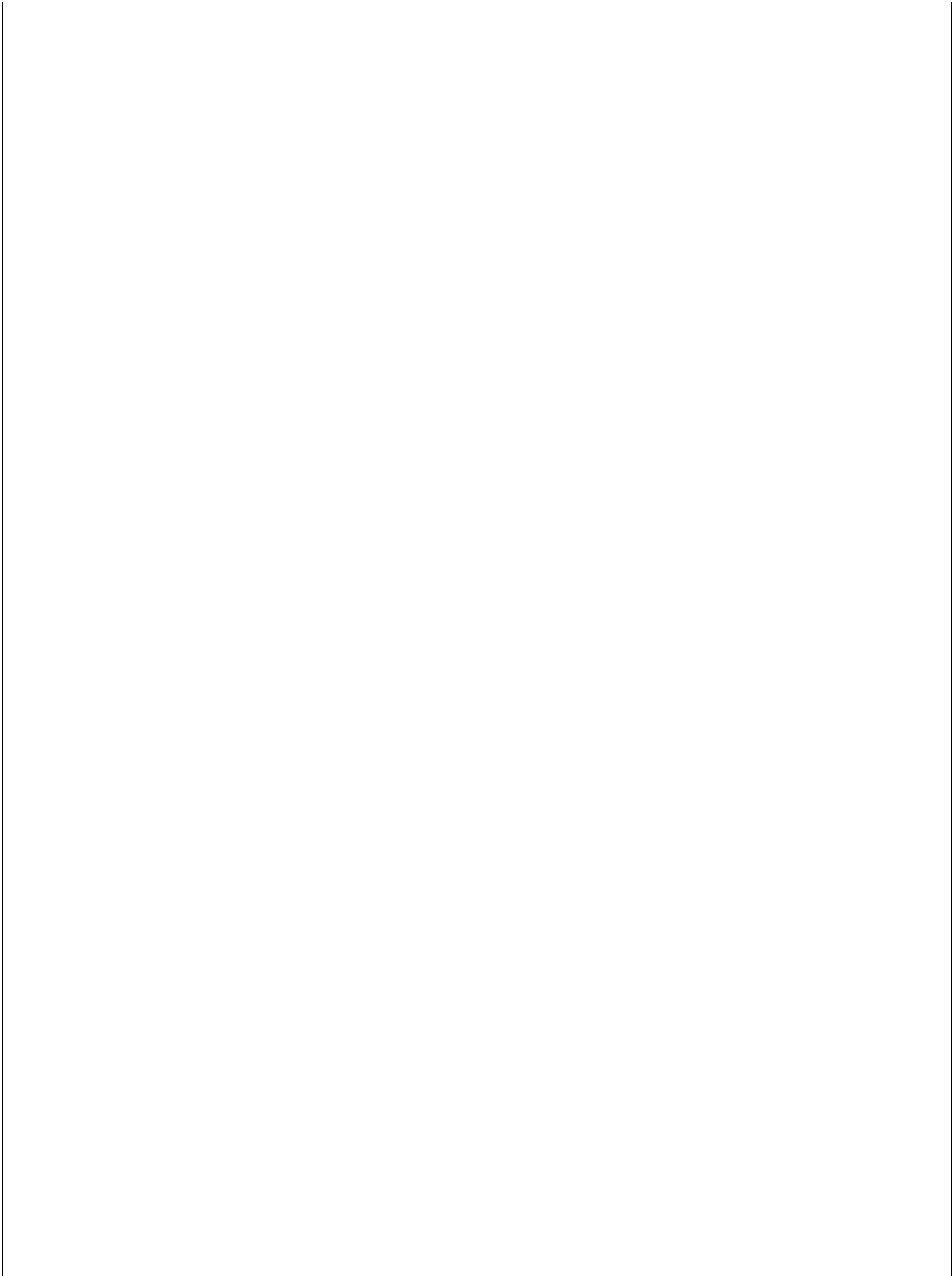
XPS N/C FWHM : Largura a altura metade, em electron-voltios, dos picos de nitrogênio 1s e carbono 1s

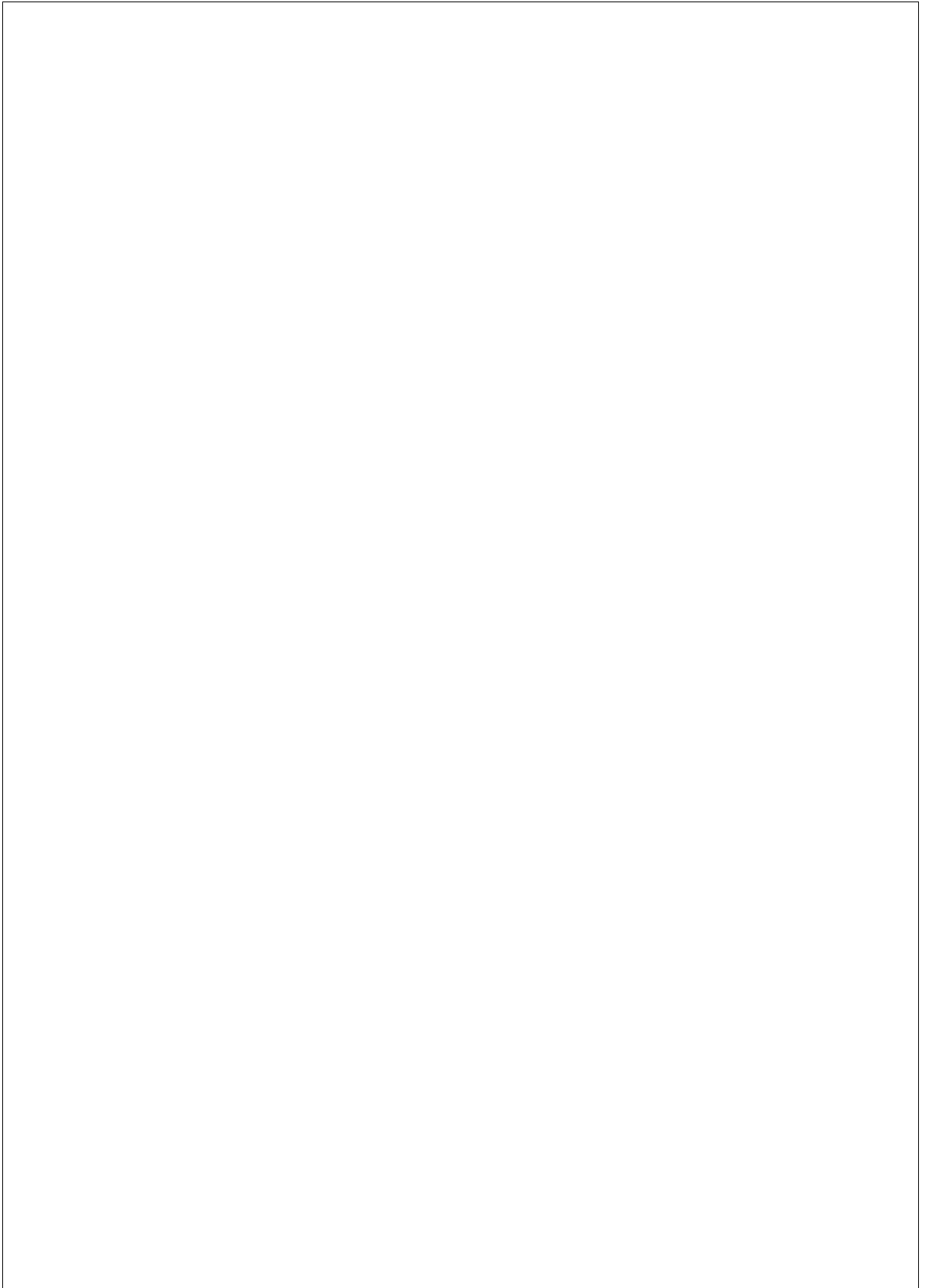
E_{tauc} / E₀₄: Valor do gap de Tauc e do gap E₀₄ (valor da energia para uma absorção de 10⁴ cm⁻¹), em eletron-voltios

IR NH/CH: Áreas dos picos infravermelho de NH e CH , normalizadas, em unidades arbitrárias.

ΔE C1s plas ou Plasmon: Energia do pico do plasmon de XPS C1s medida com relação ao máximo do pico principal

Other Analysis: Indicação de realização de outras análises. ERDA (medida de Hidrog.), Raman, Lum (luminiscência) ou Medidas de Stress em giga-pascal (GPa)





SUMÁRIO

CAPÍTULO I.....	8
<i>Introdução</i>	8
1.1 - Carbono: elemento singular	8
1.2 - Carbono amorfo e diamantes sintéticos	9
1.3 - O Modelo de <i>Clusters</i> Grafíticos	10
1.4 - A quebra de simetria de Kaufman	11
1.5 – Um possível material tão duro quanto o diamante: C ₃ N ₄	11
1.6 - Qual é a porcentagem de sp ³ e sp ² ?	11
1.7 - Este trabalho de tese	11
1.8 – Bibliografia	11
CAPÍTULO II	11
<i>Método de deposição de filmes por pulverização assistida por feixe de íons (IBAD) e técnicas de caracterização</i>	11
2.1 - Introdução	11
2.2 - Pulverização assistida por feixe de íons (IBAD).....	11
2.3 - Células de Kaufman.....	11
2.4 - Mecanismos de produção do filme.....	11
2.4.1 - Relação I/A	11
2.5 Técnicas de caracterização	11
2.5.1 - Espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS)	11
2.5.2 - Espectroscopia de fotoelétrons no ultravioleta (UPS)	11
2.5.3 – Espectroscopia óptica de transmissão no ultravioleta e visível (UV-VIS)	11
2.5.4 – Espectroscopia óptica de transmissão no infravermelho (IR) e espalhamento Raman.....	11
2.5.5 - Técnicas nucleares	11
2.6 - Deposição de a-CN _x com [N] variável.....	11
2.6.1 - Influência de I/A	11
2.7 - Deposição de a-CN _x :H (material hidrogenado) com [H] variável	11
2.8 - Resumo.....	11
2.9 - Bibliografia	11
CAPÍTULO III.....	11
<i>Estudo do material por espectroscopia de fotoelétrons de raios x (XPS)</i>	11
3.1 - Fotoemissão em a-CN:H.....	11
3.1.1 -Características gerais	11
3.1.2 - Linha de base dos espectros de fotoemissão.....	11

3.2 - Medida da concentração atômica	11
3.3 - Deslocamento químico	11
3.4 - O Pico de XPS N 1s	11
3.5 - Análise do pico XPS N 1s para a-CN _x (não hidrogenado) com concentração variável de N.....	11
3.5.1 - Componentes não aromáticos	11
3.5.2 - Componentes aromáticos	11
3.5.3 - Componentes do pico XPS N 1s segundo a literatura do a-CN _x	11
3.6 - Materiais não hidrogenados (a-CN _x). Efeito da energia de bombardeamento.....	11
3.7 - Materiais não hidrogenados (a-CN _x). Efeito da temperatura	11
3.8 - Materiais hidrogenados (a-CN _x :H). Efeito da concentração variável de hidrogênio....	11
Tabela 3.12 - Concentração de amostras hidrogenadas medida por ERDA.	11
3.9 - Materiais hidrogenados (a-CN _x :H). Efeito da temperatura.....	11
3.10 - O Pico XPS C 1s	11
3.11 - Análise do pico XPS C 1s para materiais não hidrogenados com concentração variável de N	11
3.12 - Análise do pico XPS C 1s para materiais hidrogenados.....	11
3.13 – Bibliografia	11
CAPÍTULO IV	11
<i>Análise do material por espectroscopia de fotoelétrons no ultravioleta (UPS).....</i>	<i>11</i>
4.1 - Introdução - Aspectos básicos	11
<i>Seção de choque para 40.8 eV.....</i>	<i>11</i>
4.2 - Linha de base dos espectros de UPS.....	11
4.3 - Espectro UPS do carbono amorfo (a-C).....	11
4.4 - Espectro UPS de a-CN _x (não hidrogenado)	11
4.5 - Espectro UPS de a-CN _x :H (material hidrogenado).....	11
4.6 – Bibliografia	11
CAPÍTULO V.....	11
<i>Análise do material por espectroscopia de absorção no ultravioleta e visível (UV-VIS).....</i>	<i>11</i>
5.1 - Introdução – Aspectos básicos	11
5.2 - Cálculo do coeficiente de absorção α	11
5.2.1 - Regiões do espectro de α	11
5.3 - Cálculo de constantes ópticas.....	11
5.3.1 - Gap de Tauc	11
5.3.2 - Gap E ₀₄ e E ₀₅	11
5.4 - Estudo de a-CN _x (não hidrogenado).....	11
5.5 - Estudo de a-CN _x :H (material hidrogenado)	11

5.6 - Resumo do capítulo	11
5.7 - Bibliografia	11
CAPÍTULO VI	11
<i>Estudo do material por espectroscopia vibracional infravermelho (IR).....</i>	<i>11</i>
<i>e espalhamento Raman.....</i>	<i>11</i>
6.1 - Introdução à espectroscopia vibracional	11
6.2 - Intensidade no Infravermelho.....	11
6.3 - Intensidade Raman	11
6.3.1 - Características dos espectros correspondentes a α -C.....	11
6.4 – Características dos espectros correspondentes ao a -CN _x	11
6.4.1 - Modificações da região do esqueleto de C com [N] crescente no filme.....	11
6.4.2 - Baixa sensibilidade do espectro Raman às mudanças observadas.....	11
6.4.3 - Substituição isotópica de N ¹⁴ por N ¹⁵ (resultados experimentais).....	11
6.4.4 - Cálculos teóricos de espectros IR de a -CN _x	11
6.4.6 – Comparação dos espectros IR e Raman para a -CN _x	11
6.5–Características dos espectros de a -CN _x :H (material hidrogenado)	11
6.5.1 - Comparação de espectros IR e Raman para a -CN _x :H.....	11
6.7 - Bibliografia	11
CAPÍTULO VII.....	11
<i>Propriedades mecânicas e elétricas</i>	<i>11</i>
7.1- Descrição dos aspectos experimentais	11
7.2 - Resultados experimentais	11
7.3 - Relação das mudanças observadas com a estrutura do material	11
7.4 – Bibliografia	11
CAPÍTULO VIII	11
<i>Conclusões gerais.....</i>	<i>11</i>
8.1 - Do trabalho experimental.....	11
8.2 - Do método de deposição	11
8.3 - Das medidas espectroscópicas	11
8.4 - Do mecanismo de deposição e estrutura do a -CN não hidrogenado	11
8.5 - Do mecanismo de deposição e estrutura do a -CN _x :H hidrogenado.....	11
8.6 - Dos estudos da literatura	11
8.7 - Da utilidade deste trabalho	11
8.8 - Conclusões finais	11
APENDICE 1	11
Tabela de características das amostras depositadas.....	11

