

# INFLUÊNCIA DO NITROGÊNIO NAS PROPRIEDADES DO CARBONO AMORFO

**Eliane Souza dos Santos<sup>1</sup>, Paulo Cesar Matos<sup>2</sup>, Johnny Vilcarromero Lopez<sup>3</sup>**

<sup>1</sup> Mestranda em Física do Estado Sólido pela UNIVAP-Universidade do Vale do Paraíba, Avenida Shishima Hifumi, 2911, Urbanova, São José dos Campos, SP, 12244-000 , email: [naneliane2@ig.com.br](mailto:naneliane2@ig.com.br)

<sup>2</sup> Mestrando em Física do Estado Sólido pela UNIVAP-Universidade do Vale do Paraíba, Avenida Shishima Hifumi, 2911, Urbanova, São José dos Campos, SP, 12244-000 , email: [pc\\_matos@yahoo.com.br](mailto:pc_matos@yahoo.com.br)

<sup>3</sup> Orientador, Avenida Shishima Hifumi, 2911, Urbanova, São José dos Campos, SP, 12244-000 , email: [jvlopez@univap.br](mailto:jvlopez@univap.br)

**Resumo-** Neste trabalho, será apresentado resultados preliminares sobre as propriedades estruturais das ligas amorfas de carbono amorfo nitrogenado. As amostras foram preparadas a partir da introdução de nitrogênio na câmara de deposição em conjunto com o Argônio presente. Diferentes tipos de substratos foram utilizados para as diferentes caracterizações estudadas, tais como silício, quartzo e titânio. Estes filmes foram obtidos utilizando a técnica de deposição chamada *rf-magnetron sputtering*. Várias amostras de carbono sem nitrogênio foram preparadas a fim de determinar os parâmetros de preparação de um carbono tipo-diamante. Conhecidos estes parâmetros, tais como, pressão da câmara de deposição em  $7,0 \times 10^{-3}$  mbar, temperatura do substrato em 50 °C e potência de radiofrequência em 100 W, os mesmos foram mantidos constantes, e foi então, introduzido o Nitrogênio como única variável. Os resultados das caracterizações estruturais pela espectroscopia Raman, mostraram a presença de átomos de Nitrogênio ligados ao Carbono. Apreciáveis mudanças estruturais foram observadas com o aumento da quantidade de Nitrogênio presente nas amostras.

**Palavras-chave:** carbono amorfo, carbono amorfo nitrogenado, *rf- sputtering*, filmes finos

**Área do Conhecimento:** I - Ciências Exatas e da Terra

## Introdução

Em 1989 Liu e Cohen, publicaram um trabalho na revista *Science* [1], mostrando a possibilidade da existência de uma fase cúbica do nitreto de carbono, o  $\beta$ -C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, que apresentaria uma dureza comparável ou até superior à do diamante. A partir daí iniciou-se a corrida nos laboratórios do mundo para sintetizar esta fase, mas ainda não foi possível sintetizá-la na forma isolada e com resultados convincentes. As pesquisas realizadas com esse intuito têm contribuído para aumentar os dados experimentais sobre os materiais obtidos, geralmente amorfos, que por si mesmos apresentam bastante interesse [2].

Grande parte das propriedades de um material baseado no carbono ficam caracterizadas quando se consegue definir a porcentagem de ligações simples (sp<sup>3</sup>) e duplas(sp<sup>2</sup>) ou triplas (sp) que formam parte do material.

Em resumo, o nitreto de carbono cristalino é um possível novo material, mas não há até hoje nenhuma evidência conclusiva de sua síntese. A interpretação mais otimista dos resultados é a presença de nano ou de microcristais de nitreto de carbono embebidas numa matriz amorfa de CN<sub>x</sub>, mas não se conseguiu sintetizar (ou isolar) material cristalino suficiente para uma análise conclusiva. Porém, embora a síntese de C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> cristalino seja extremamente difícil, outras fases sub-estequiométricas do nitreto de carbono (CN<sub>x</sub>)

exibem também propriedades altamente interessantes [3].

O presente trabalho objetiva avançar no entendimento acerca da influência da introdução de N em matrizes de carbono amorfo, bem como as variáveis experimentais que permitam esta introdução de forma a obter a maior participação de ligações CN<sub>x</sub> do tipo sp<sup>3</sup>.

## Materiais e Métodos



Figura 1- Câmara de deposição do *rf-magnetron sputtering*.

Os filmes, no estudo, foram preparados através da técnica de deposição *rf-magnetron sputtering* (figura 1). O Argônio foi utilizado como gás

precursor e o grafite (3" de diâmetro) como alvo de bombardeamento.

Vários substratos de silício (2x1cm), de quartzo (1x1cm) e de titânio (1x1cm) passaram por rigorosa limpeza para eliminar possíveis camadas de gorduras ou outros resíduos que poderiam dificultar a aderência do filme.

Anteriormente à preparação de cada amostra, verificou-se que a câmara de deposição, da Kurt J. Lesker, estava com uma pressão de vácuo menor que  $10^{-6}$  mbar. Através do RGA (*residual gás analyzer*) da *Acquad modelo ECU 9313*, foi realizado uma análise dos gases residuais presentes na câmara. Nesta análise, obtém-se o percentual de alguns elementos presentes, como a água, o nitrogênio, o vapor de óleo da bomba mecânica, o oxigênio, e outros. A água é o elemento predominante na câmara, em torno de 60%. Após esta análise, foram introduzidos na câmara, o Argônio, como gás gerador do plasma para bombardeamento de um alvo de grafite, e em seguida o Nitrogênio, para a obtenção de filmes finos de  $CN_x$ .

Foram preparadas 05 amostras (A1-A5) de filmes finos de carbono amorfo nitrogenado, cada amostra foi composta por 02 substratos de silício, 01 substrato de quartzo e 01 substrato de titânio. Os parâmetros utilizados para a preparação destas amostras estão indicados na Tabela 1. Estes parâmetros foram definidos a partir de séries de amostras utilizadas para análise de filmes de carbono amorfo (a-C) [4].

Tabela 1- Parâmetros utilizados para a preparação das amostras

| Amostras | Fluxo de $N_2$ (sccm) | Tempo(min.) |
|----------|-----------------------|-------------|
| A1       | 10                    | 145         |
| A2       | 20                    | 135         |
| A3       | 30                    | 160         |
| A4       | 50                    | 130         |
| A5       | 80                    | 190         |

Temperatura: 50°C, Potência: 100W  
 Pressão do nitrogênio:  $2,6 \times 10^{-3}$  mbar  
 Pressão total(Ar+N<sub>2</sub>):  $7,0 \times 10^{-3}$  mbar

A pressão de trabalho na câmara de deposição foi controlada por dois dispositivos da *Edwards*: um *Active Gauge Controller* e um controlador de fluxo *Model 1501 Controller*. O fluxo do nitrogênio foi controlado por um aparelho *Datametrics* modelo *Controller 1605*, com cinco canais para controle de fluxo. O sistema gerador de radiofrequência trabalha em 13.56 Mhz, e pode variar a potência de 0 até 600 W, é um sistema da *Advance Energy* modelo rfx-600. No controle de temperatura do substrato foi utilizado um sistema da *Neocera Inc*, que permite o controle da

temperatura que varia da temperatura ambiente até 800 °C com uma precisão em torno de 1 °C.

Um filme em substrato de silício de cada amostra foi analisado pela técnica de Espectroscopia Raman (figura 2). Os espectros foram medidos num equipamento *Renishaw Ramascope*, com as seguintes características: comprimento de onda de excitação de 514,5 nm (laser de Argônio) e potência máxima na saída do laser de 150W, chegando na amostra 10mW. A amostra foi focada por uma objetiva x50. Cada espectro foi obtido usando varredura de 400 a 2400  $cm^{-1}$ , tempo de exposição de 60seg./pt, resolução 4 $cm^{-1}$ , e acumulação de 5 varreduras. Para a deconvolução dos espectros foi utilizado o programa Origin 7.0. As medidas das espessuras, para a obtenção das taxas de deposição, foram realizadas através de um Perfilômetro Tencor 500 modelo Alpha Step.

## Resultados

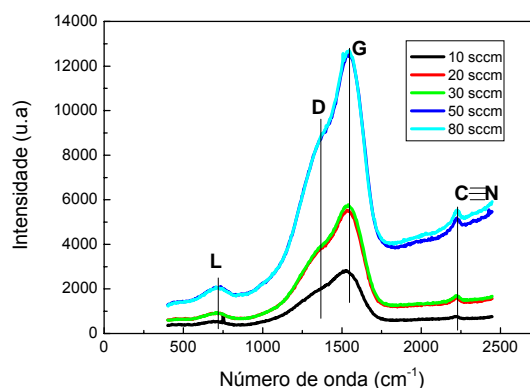


Figura 2- Espectros Raman das amostras de  $a-CN_x$ , em função do fluxo de Nitrogênio

A figura 2 mostra o aumento da intensidade dos picos detectados em função do aumento do fluxo de  $N_2$  na amostra de  $a-CN_x$ .

O espectro Raman das amostras analisadas mostra um pico em  $\sim 1560 \text{ cm}^{-1}$ , pico G, que indica o modo gráfico das amostras, e um pico D centrado ao redor de  $\sim 1385 \text{ cm}^{-1}$  [5].

Uma banda bastante pequena e larga, centrada ao redor de  $\sim 700 \text{ cm}^{-1}$  foi observada nos filmes em estudo. Este pico foi chamado de "pico L" [6], é devido à ligações  $CN_x$  e foi atribuído a alguma forma de desordem em filmes de carbono [6]. Com a incorporação de nitrogênio na rede, observa-se em torno de  $2200 \text{ cm}^{-1}$ , a presença de um novo pico, o qual se deve a ligações  $C\equiv N$  [6].

Tabela 2- Resultados das medidas de perfilometria nas amostras de  $a-CN_x$

| Amostras (Si) | Espessura (Å) | Fluxo de N <sub>2</sub> (sccm) | Taxa de deposição (Å/s) |
|---------------|---------------|--------------------------------|-------------------------|
| A1            | 2882          | 10                             | 0,33                    |
| A2            | 7843          | 20                             | 0,97                    |
| A3            | 7250          | 30                             | 0,76                    |
| A4            | 7574          | 50                             | 0,97                    |
| A5            | 19573         | 80                             | 1,72                    |

Esta tabela mostra que a taxa de deposição e a espessura do filme de a-C:N<sub>x</sub> tendem a aumentar com o aumento do fluxo de N<sub>2</sub>. Percebe-se então, uma melhor espessura no filme da amostra A5, ~2µm.

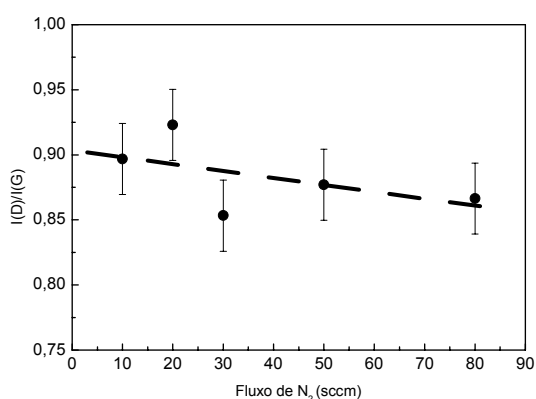


Figura 3- Variação da razão I(D)/I(G) em função da variação do fluxo de nitrogênio.

A figura 3 mostra a relação I(D)/I(G) para as amostras de a-CN<sub>x</sub>.

A razão I(D)/I(G) tende a diminuir com o aumento do fluxo de Nitrogênio.

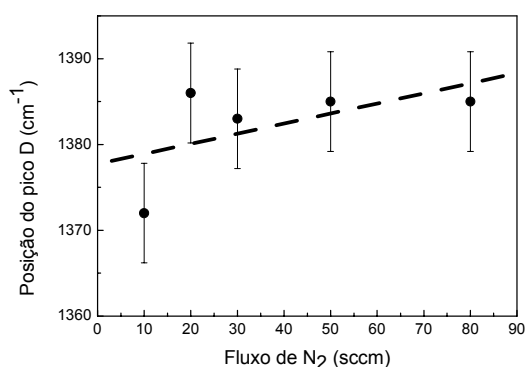


Figura 4- Posição do pico D em função da variação do fluxo de nitrogênio.

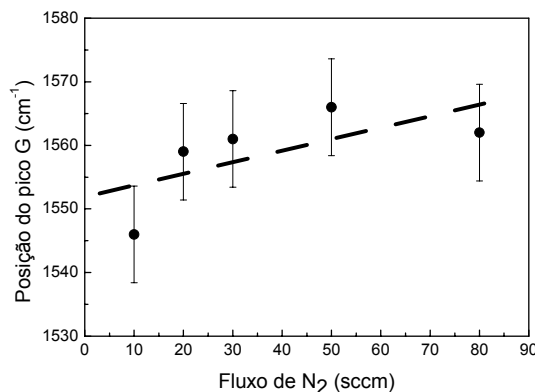


Figura 5- Dispersão do pico G em função da variação do fluxo de nitrogênio.

As figuras 4 e 5 mostram a variação de posição dos picos D e G como função do conteúdo do Nitrogênio.

## Discussão

A intensidade dos picos detectados aumenta em decorrência do aumento da concentração de Nitrogênio. A presença do pico em ~2200 cm<sup>-1</sup> e a presença do pico L nos espectros garantem que o Nitrogênio foi incorporado nos filmes.

Obteve-se filmes menos estressados e mais espessos para valores maiores de taxas de deposição, pois obtivemos filmes mais espessos com o mesmo tempo.

Analisando-se os resultados dos picos D e G que tendem a aumentar, e as razões I(D)/I(G), que tendem a diminuir, percebe-se que os filmes das amostras desta pesquisa possuem predominantemente ligações sp<sup>2</sup>, as quais podem ser do tipo C=C ou C=N. Maiores estudos ainda são necessários a fim de entender o papel do nitrogênio na matriz de a-CN<sub>x</sub>.

## Conclusão

Neste trabalho conseguiu-se filmes mais espessos e menos estressados, quando produzidos com maior concentração de Nitrogênio. Estes parâmetros serão referência para a preparação de novas amostras com a máxima quantidade possível de ligações sp<sup>3</sup> do tipo CN<sub>x</sub>.

## Agradecimentos

Agradecemos ao Dr. Evaldo José Corat do LAS (Laboratório Associado de Sensores e Materiais) – INPE, pelas medidas Raman. Ao estagiário bolsista IC/CNPq Anderson de Oliveira Lobo, pelo auxílio nas primeiras medidas Raman e

na deconvolução dos primeiros espectros obtidos. À FAPESP e à UNIVAP pelo suporte da pesquisa e à FUNDESP, pelo auxílio financeiro.

### Referências

[1] A. Y. Liu and M. L. Cohen, Science 245, 841-842 (1989).

[2] Muhl, S; Méndez, J. M. Diamond and Related Materials 8, 1809-1830 1999.

[3] Motta, E. F. Obtenção e Caracterização de Filmes Finos de Nitreto de Carbono Utilizando a técnica PECVD. 2004. 85f. Dissertação (Doutorado em Engenharia Elétrica) – Escola Politécnica – USP, 2004.

[4] P. C. Matos, E. S. Santos e J. L. Vilcarromero, Obtenção de Filmes Finos de Carbono Amorfo por Rf-Magnetron Sputtering, IX INIC / V EPG - UNIVAP 2005

[5] J. G. Naeini, B. M. Way, J. R. Dahn, and J. C. Irwin, Phys. Rev. B 54, 144 1996

[6] M.M Lacerda, D. F. Franceschini, F. L. Freire Jr., C. A. Achete e G. Marioto, J. Vac. Sci. Technol. A 15, 1970 (1997).