

## DEPOSIÇÃO DE FILMES DE $CN_x$ POR TRIODO MAGNETRON SPUTTERING

J.C. Sagás<sup>1</sup>; V. Hajek<sup>1</sup>; M. Tomiyama<sup>2</sup>; M.J. Cinelli<sup>1</sup>; P.A.P. Nascente<sup>3</sup>; C. Alves Jr<sup>4</sup>; L.C. Fontana<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>CCT-UDESC, Departamento de Física, 89.223-100, Joinville, SC

<sup>2</sup>CCT-UDESC, Departamento de Engenharia Mecânica, 89.223-100, Joinville, SC

<sup>3</sup>UFSCar, Departamento de Engenharia de Materiais, 13.565-905, São Carlos, SP

<sup>4</sup>UFRN, LabPlasma, 59.072-970, Natal, RN

Recebido: 21 de agosto, 2007; Revisado: 16 de dezembro, 2007

Palavras-chave: plasma, sputtering, filmes,  $CN_x$ , XPS, Raman.

### RESUMO

Filmes de  $CN_x$  foram depositados por Triodo Magnetron Sputtering operando com voltagem e densidade de corrente constantes de -600 V e 13 mA/cm<sup>2</sup>, respectivamente, independentemente da composição do gás de trabalho ( $N_2+Ar$ ). Estuda-se a influência da concentração de  $N_2$  na razão de deposição e estequiometria do filme. Os filmes foram analisados por microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopias de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) e Raman. Observa-se que o aumento de  $N_2$  no gás de trabalho aumenta a razão de deposição e a razão entre as concentrações de nitrogênio e carbono nos filmes (N/C) além de provocar um estreitamento da banda G do espectro Raman. A razão entre as ligações N-C com hibridização  $sp^2$  e  $sp^3$  permanece próxima de 1,0 com a variação de N/C.

### ABSTRACT

$CN_x$  films were deposited by Triode Magnetron Sputtering at constant voltage and constant current density of -600 V and 13 mA/cm<sup>2</sup>, respectively, varying the proportion of  $N_2$  in the working gas ( $N_2+Ar$ ). It was studied the influence of the  $N_2$  concentration on the deposition rate and film chemistry. The films were analyzed by optical microscopy (OM), scanning electron microscopy (SEM), X-ray photoelectron (XPS) and Raman spectroscopies. It was observed that an increase in the proportion of  $N_2$  into the working gas caused an enhancement in the deposition rate and in the N/C atomic ratio together with a narrowing of the G band of the Raman spectrum. The ratio between  $sp^2$  and  $sp^3$  N-C stays near of 1.0 with the N/C ratio.

### 1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos os filmes de  $CN_x$  têm sido intensamente estudados devido a previsão teórica feita em 1989 por Liu e Cohen [1] da existência da fase cristalina  $\beta$ - $C_3N_4$ , que possuiria dureza igual ou maior que a do diamante. Apesar dos esforços, esta fase cristalina ainda não foi obtida. No entanto, vários compostos amorfos foram sintetizados com diversas propriedades mecânicas e tribológicas interessantes, en-

tre elas, elevada dureza e grande módulo de elasticidade [2]. As propriedades elétricas [3], ópticas [4] e térmicas [5] destes filmes, que também vêm sendo estudadas, dependem fortemente da sua composição, micro(nano)estrutura e das ligações químicas entre C-C e C-N. Por sua vez, estes fatores fundamentais dependem das condições termodinâmicas e energéticas da deposição, ou seja, do processo utilizado para a obtenção dos filmes [6]. Por exemplo, em filmes depositados por DC magnetron sputtering desbalanceado, quando a deposição é feita acima de 200 °C, o acréscimo de N causa o encurvamento de planos grafiticos e favorece as ligações de C- $sp^3$ , resultando em alta dureza e grande recuperação elástica devidas a uma estrutura amorfa do tipo fullereno [2,7]. Por outro lado, filmes depositados por Sistema de Alvos Frontais (DC Facing-Target Sputtering), em temperatura ambiente, o acréscimo de N resulta na grafitização dos filmes [8].

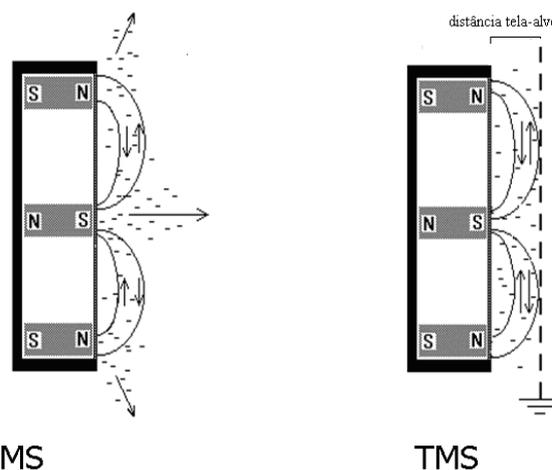


Fig. 1 - Aprisionamento de elétrons nos sistemas Magnetron Sputtering (MS) e Triodo Magnetron Sputtering (TMS).

Neste trabalho foi utilizado o sistema Triodo Magnetron Sputtering (TMS) (Figura 1), uma variante do sistema magnetron sputtering convencional que tem se mostrado uma ferramenta eficiente e versátil para a deposição de filmes de vários elementos e ligas [9-10]. Este sistema difere do mag-

\* fontana@joinville.udesc.br

netron sputtering convencional pela introdução de um terceiro eletrodo, mais especificamente uma grade aterrada entre o alvo e o substrato. A grade recolhe elétrons livres da descarga, alterando a distribuição espacial do plasma e confinando-o entre o alvo e a tela. Desta forma o ajuste da distância tela-alvo permite variar independentemente a voltagem e a corrente no alvo [9].

Neste trabalho utilizou-se um sistema TMS, como descrito acima, para a deposição de filmes de  $CN_x$  utilizando um alvo de grafite, variando a concentração de  $N_2$  na atmosfera do plasma ( $Ar+N_2$ ).

## 2. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Para a deposição dos filmes foi usado um alvo de grafite de alta densidade. Os gases utilizados foram Ar e  $N_2$  ambos com pureza de 99,99%. Os filmes foram depositados sobre substratos de Si (100).

As amostras foram limpas com percloroetileno em ultra-som por 20 min e colocadas na câmara, onde foi feito vácuo até a pressão de  $3,0 \times 10^{-5}$  Torr. Tanto as amostras quanto o alvo passaram por uma descarga de limpeza com Ar antes da deposição. Todas as deposições foram realizadas a uma pressão de 3,0 mTorr (0,4 Pa) durante 30 min com o substrato mantido à temperatura de 300 °C. A voltagem aplicada ao alvo foi de -600 V e o substrato foi polarizado a -150 V. A densidade de corrente no alvo foi de  $13 \text{ mA/cm}^2$ . A corrente e a tensão foram mantidas constantes para todas as composições do gás de trabalho. Isso foi possível no sistema TMS pelo ajuste da distância tela-alvo. Após a deposição as amostras foram resfriadas sob vácuo no interior da câmara de deposição.

As espessuras dos filmes foram medidas na seção transversal das amostras, via microscopia eletrônica de varredura (MEV), após estas serem fraturadas. Para determinar a razão de deposição dividiu-se a espessura dos filmes pelo tempo de deposição.

Para determinar a composição e as ligações químicas presentes no filme, as amostras foram analisadas por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) utilizando um espectroscópio de superfícies (Kratos XSAM HS). A análise foi realizada em ambiente de ultra-alto vácuo, empregando-se a radiação  $K\alpha$  do alumínio como fonte excitadora, com energia de 1486,6 eV e potência de 65 W, dada pela voltagem de 13 kV e emissão de 5 mA. Como referência de energia de ligação foi usado o valor 284,8 eV para a linha fotoelétrica C 1s associada a C-C e/ou C-H. O ajuste dos picos foi feito com curvas gaussianas, subtração de fundo pelo método de Shirley e a rotina de mínimos quadrados.

Os espectros Raman foram obtidos usando um laser na linha do Ar a 512 nm. Para cada amostra foram obtidos espectros em, no mínimo, três regiões distintas. A identificação das bandas foi feita através de curvas lorentzianas e a razão  $I(D)/I(G)$  para cada ponto foi calculada pela razão entre as alturas das bandas e então foi feita a média para cada amostra.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1. Espessura dos filmes e microscopia ótica

A análise por microscopia ótica mostra que o filme é homogêneo, porém apresenta algumas regiões onduladas onde há descolamento do filme (Figura 2- a, b,c), que começa a partir dos cantos e bordas se estendendo para o centro (Figura 2c). A interpretação para tal fenômeno é baseada no acúmulo de tensões compressivas na estrutura durante o seu crescimento [2, 11].

Observa-se no gráfico da Figura 3 que a espessura e, conseqüentemente, a razão de deposição aumenta com o acréscimo da proporção de  $N_2$  no gás de trabalho ( $Ar+N_2$ ). Este comportamento que ocorre para valores constantes de corrente, voltagem e tempo de deposição pode ter a contribuição do sputtering químico [12] que acontece pela retirada de carbono da superfície do alvo por reações químicas ali ocorridas. Outra contribuição pode ser pela maior transferência de momento dos íons de nitrogênio para os átomos de carbono do alvo, visto que as massas destes átomos são próximas, resultando em uma maior taxa de sputtering [21].

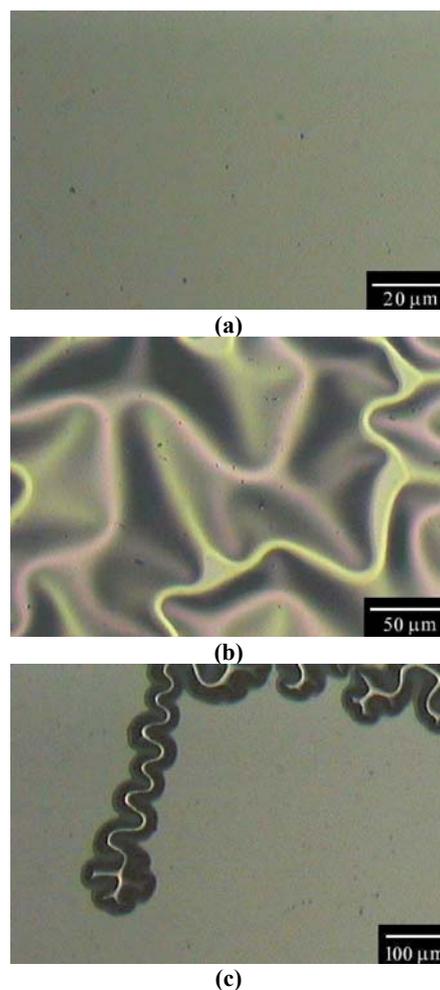


Fig. 2 – Micrografias da superfície do filme de  $CN_x$ : a) filme aderido na superfície, b) e c) formação de regiões onduladas, levando ao descolamento do filme.

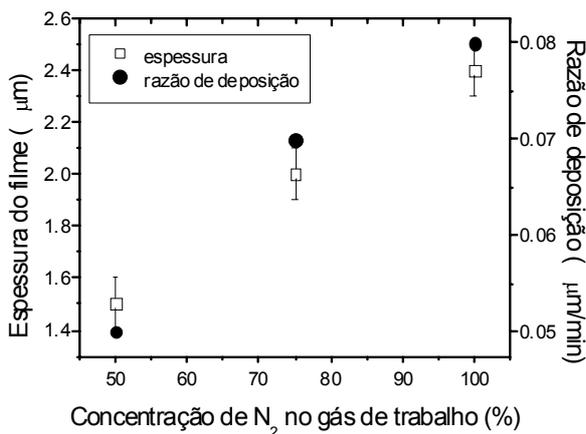


Fig. 3 – Espessura dos filmes de CN<sub>x</sub> e razão de deposição para diferentes composições do gás de trabalho.

3.2. Análise química por XPS

A composição de cada filme foi obtida por XPS. Observa-se, na Figura 4, que a razão entre a concentração de nitrogênio e carbono no filme (N/C) cresce continuamente (de 0,15 para 0,32) quando a concentração de N<sub>2</sub> no gás de trabalho sobe de 25% para 100%.

Segundo Hellgren et al [2], filmes depositados a temperaturas acima de 200 °C por magnetron sputtering desbalanceado passam por uma transição de uma estrutura amorfa grafitica para uma do tipo fullereno quando a concentração de nitrogênio alcança cerca de 15% at (N/C ~ 0,18). Pela Figura 4 observa-se que os filmes depositados no sistema TMS em descargas com 50%, 75% e 100% N<sub>2</sub> (N/C= 0,24; 0,26 e 0,32 respectivamente) satisfazem esta condição.

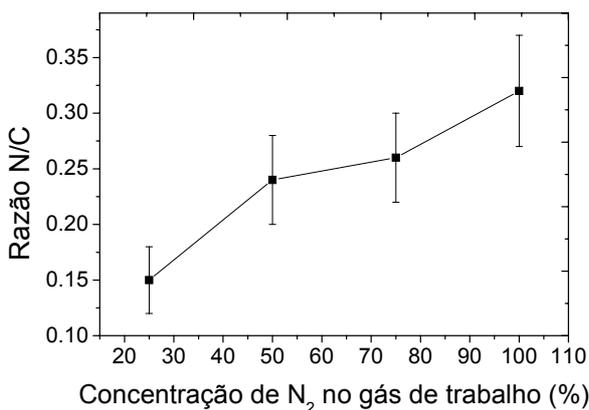


Fig. 4 - Razão N/C nos filmes em função da composição do gás de trabalho.

A tabela 1 apresenta as energias de ligação (em eV). O pico C 1s foi decomposto em dois componentes para a amostra depositada em descarga de N<sub>2</sub> puro e três componentes para as demais. O componente em 284,8 eV corresponde a liga-

ções C-C e/ou C-H. O componente a 286-286,6 eV pode estar associado a grupos C-O e/ou C-N (ligação tipo sp<sup>2</sup>), enquanto o sinal em aproximadamente 288 eV (ausente na amostra depositada com atmosfera de 100% N<sub>2</sub>) pode estar associado a ligações C=O e/ou C-N com hibridização tetragonal.

O pico O 1s foi decomposto em dois (100% N<sub>2</sub>), três (50% e 75% N<sub>2</sub>) e quatro (25% N<sub>2</sub>) componentes. O componente a 531-532 eV corresponde a grupos C=O; o componente a 532,3-533,5 corresponde a C-O e/ou SiO<sub>2</sub>; o componente a energias de ligação mais altas, a -OH. A presença de oxigênio na superfície do filme é atribuída à elevada sensibilidade dos filmes de a-CN<sub>x</sub> para a adsorção de vapor de água [20]. O pico N 1s foi decomposto em três ou quatro (75% N<sub>2</sub>) componentes. Há controvérsias na literatura sobre a atribuição dos componentes. Muitos autores associam o componente a aproximadamente 398,5 eV a N-C (ligação tipo sp<sup>3</sup>) e o componente a 400-400,6 eV, a N-C (ligação tipo sp<sup>2</sup>) [13-15]. Outros autores associam o componente a 398,5 eV ao nitrogênio tipo piridina ligado ao perímetro de um defeito de lacuna [16].

Tabela 1 - Energias de ligação (em eV). As percentagens em parênteses referem-se às quantidades relativas de cada componente de um determinado pico.

Proporção de N <sub>2</sub> na descarga	Energia de ligação (eV)		
	C 1s	O 1s	N 1s
25% N <sub>2</sub>	284,8 (66 %)	531,0 (21 %)	398,4 (40 %)
	286,1 (27 %)	532,4 (44 %)	400,6 (49 %)
	287,8 (7 %)	533,8 (24 %)	402,9 (11 %)
		535,6 (11 %)	
50% N <sub>2</sub>	284,8 (59 %)	531,2 (12 %)	398,5 (49 %)
	286,1 (36 %)	532,6 (17 %)	400,5 (44 %)
	288,1 (5 %)	533,5 (71 %)	402,5 (7 %)
75% N <sub>2</sub>	284,8 (73 %)	530,6 (29 %)	398,2 (45 %)
	286,6 (21 %)	531,9 (60)	400,1 (40 %)
	288,6 (6 %)	533,5 (11 %)	401,6 (11 %)
			403,3 (4 %)
100% N <sub>2</sub>	284,8 (75 %)	531,3 (28 %)	398,2 (49 %)
	286,3 (25 %)	532,9 (72 %)	400,2 (44 %)
			402,3 (7 %)

Tanto o componente do pico C 1s a 288 eV quanto a componente do pico N 1s a 398,5 eV são indícios, embora não conclusivos, da existência de ligações do tipo sp<sup>3</sup> entre C e N. A presença tanto de ligações do tipo sp<sup>2</sup> quanto do tipo sp<sup>3</sup> é apontada como necessária para que o material apresente uma boa emissão por efeito de campo [3].

Hellgren et al [2] associaram o componente do pico N 1s a 400,0 - 400,6 eV ( $P_1$ ) a ligações do tipo  $sp^2$  e a componente em, aproximadamente, 398,5 eV ( $P_2$ ) a ligações do tipo  $sp^3$  e observaram que a razão  $P_1/P_2$  decresce com a concentração de nitrogênio para filmes depositados acima de 200 °C, resultando em filmes com uma estrutura amorfa do tipo fullerenos. Para filmes depositados a temperaturas abaixo de 200 °C, a razão  $P_1/P_2$  permanece praticamente constante e os filmes possuem uma estrutura amorfa.

Na Figura 5 a razão  $P_1/P_2$  para os filmes depositados por TMS em função da razão N/C é mostrada. Observa-se uma queda em torno de 20% na razão  $P_1/P_2$  quando N/C passa de 0,15 para 0,24. Este resultado não permite obter informações a respeito da quantidade de  $C-sp^3$  e  $sp^2$ , uma vez que o decréscimo na razão  $P_1/P_2$  apenas mostra que os átomos de N estão se ligando preferencialmente a  $C-sp^3$  ao invés de  $C-sp^2$ , mas não confirma um aumento de átomos de carbono tetragonal. A análise também fornece apenas informações sobre as ligações N-C e não sobre as ligações C-C [2].

### 3.3. Espectroscopia Raman

Os espectros Raman obtidos usando laser na linha do Ar a 512 nm mostram uma larga distribuição de intensidade na faixa de 1000-1700  $cm^{-1}$ , onde podem ser identificadas as duas bandas características de materiais carbonosos: uma em torno de 1550  $cm^{-1}$  a banda G correspondente ao modo vibracional simétrico  $E_{2g}$  em materiais grafiticos, ou seja, ao estiramento de pares de átomos  $sp^2$  tanto em anéis quanto em cadeia. Em torno de 1370  $cm^{-1}$  tem-se a banda D associada com as limitações no tamanho do domínio grafitico, devido a contornos de grãos ou imperfeições como átomos de N substitucionais, carbono  $sp^3$  ou outras impurezas [2]. Há também contribuições de modos de vibração coletiva (breathing) de átomos  $sp^2$  em anéis e, portanto, da presença de hexágonos [8].

As intensidades das bandas G e D estão associadas com o tamanho dos microdomínios que correspondem ao ordenamento da estrutura do material. Desta forma a razão entre as intensidades das bandas D e G [ $I(D)/I(G)$ ] serve como uma medida do grau de ordem do filme.

Na Figura 6 a dependência da razão  $I(D)/I(G)$  com a razão N/C é mostrada. Observa-se um aumento de  $I(D)/I(G)$  quando N/C passa de 0,15 para 0,24 e então a razão alcança um patamar, decrescendo apenas levemente com o aumento de N/C. Comparando a Figura 6 com a Figura 5 observa-se que o aumento de  $I(D)/I(G)$  corresponde ao decréscimo de  $P_1/P_2$ . Isso sugere um aumento na quantidade de ligações  $sp^3$ . Porém, a presença de N também contribui para a banda D e, neste caso, este aumento pode ter uma contribuição dos átomos de N presentes no filme.

As bandas G e D se deslocam para valores maiores de número de onda quando N/C passa de 0,15 para 0,24, retrocedendo um pouco depois com o aumento de N/C, conforme Figura 7. Segundo Wang et al [8] o deslocamento das bandas para valores maiores do número de onda indica que alguns defeitos relacionados ao ângulo das ligações foram removidas e que ligações  $sp^3$  foram quebradas e transformadas em ligações  $sp^2$ .

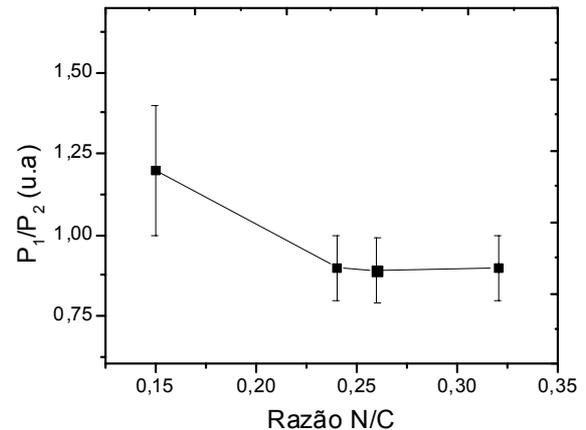


Fig. 5 - Razão dos componentes a 400,0-400,6 eV ( $P_1$ ) e a 398,5 eV ( $P_2$ ) do pico fotoelétrico N 1s ( $T=300$  °C) em função da razão N/C.

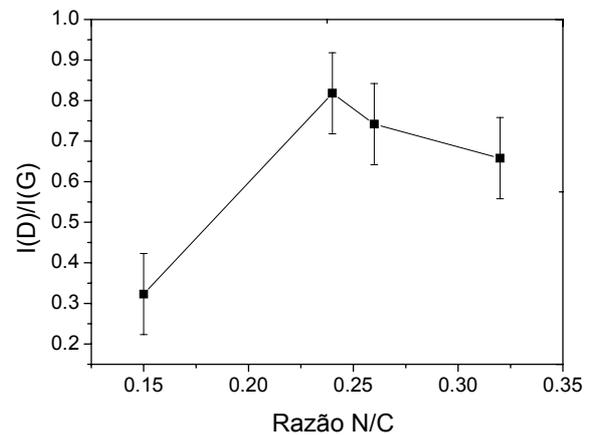


Fig. 6 – Dependência da razão  $I(D)/I(G)$  com a razão N/C.

Esta conclusão se baseia no fato que a banda G se aproxima de 1580  $cm^{-1}$ , posição do pico de cristais de grafite macroscópicos [19]. Portanto, o deslocamento das bandas para valores maiores do número de onda indicaria uma grafitização dos filmes [19]. A razão do deslocamento posterior para menos valores de número de onda não é clara.

Na Figura 8 pode-se notar a evolução da largura das bandas (FWHM) D e G em função da razão N/C. Observa-se claramente que a banda G estreita-se com o aumento de N/C. O estreitamento da banda G indica a remoção de desordens de ângulos de ligação e o aumento de domínios de cristalitos [8], o que sugere uma melhor definição dos domínios grafiticos. Por outro lado observa-se que a banda D alarga-se quando N/C aumenta de 0,15 para 0,24 e depois se estreita. Pela Figura 5 pode-se observar que a razão  $sp^2/sp^3$  das ligações N-C cai quando N/C passa de 0,15 para 0,24 e que permanece constante para  $N/C \geq 0,24$ . Por outro lado, na Figura 8 observa-se que a banda D alarga-se no primeiro intervalo e depois cai a partir de N/C igual a 0,25. Como a banda D possui contribuição das ligações N-C, o alargamen-

to da mesma, quando as ligações N-C sp<sup>3</sup> crescem em relação a N-C sp<sup>2</sup>, sugere que as ligações N-C sp<sup>3</sup> possuem um maior grau de desordem do que as ligações N-C sp<sup>2</sup>. Já o estreitamento da banda para N/C ≥ 0,25, mesmo sem alteração na razão sp<sup>2</sup>/sp<sup>3</sup> das ligações N-C, mostra que passa a ocorrer um maior ordenamento nestas ligações, provavelmente devido a mudança na razão N/C.

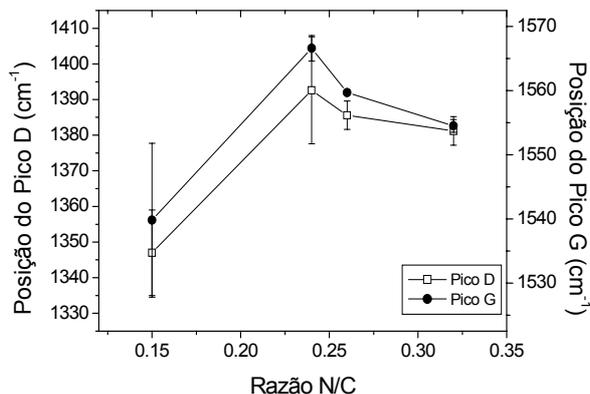


Fig. 7 - Deslocamento das bandas D e G em função da razão N/C.

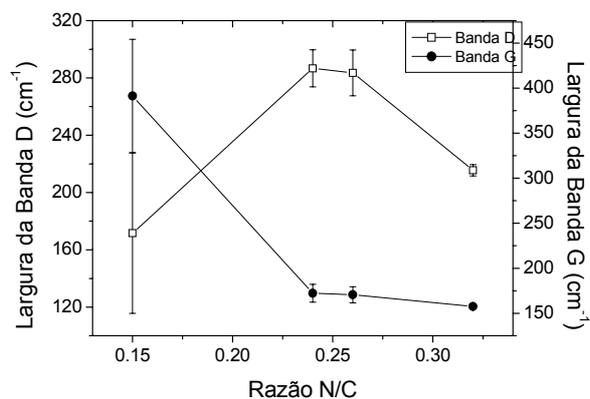


Fig. 8 - Largura das bandas D e G em função da razão N/C.

No entanto, não se pode excluir a possibilidade de que o comportamento da largura da banda D seja devido ao aumento e arranjo das ligações C-C sp<sup>3</sup> sobre a qual não temos informação.

#### 4. CONCLUSÕES

Filmes de CN<sub>x</sub> depositados por sputtering, no sistema TMS, sobre Si (100) apresentam uma razão máxima de N/C de 0,32 para deposições em plasma de N<sub>2</sub> puro. A espessura dos filmes e, portanto, a razão de deposição aumenta com a concentração de N<sub>2</sub> no gás de trabalho (Ar+N<sub>2</sub>). Os filmes apresentam tensão compressiva pelo que se pode concluir da formação de ondulações.

Medidas de XPS mostram que o aumento da razão N/C, entre 0,15 e 0,24, leva a um aumento na proporção de ligações N-C sp<sup>3</sup> em relação a N-C sp<sup>2</sup>. Isto mostra que os átomos de N passam a se ligar preferencialmente a C-sp<sup>3</sup>, mas não confirma um aumento na densidade de C-sp<sup>3</sup>.

De acordo com a análise da banda G do espectro Raman o aumento da razão N/C leva a uma melhor definição dos domínios grafíticos.

Na análise da banda D do espectro Raman observamos que o aumento da razão N/C (entre 0,15 e 0,24) leva a um maior desarranjo e a um maior número das ligações que contribuem para a formação desta banda (seja pela presença de N ou de C sp<sup>3</sup>) e depois a um maior ordenamento das mesmas quando N/C > 0,26.

#### AGRADECIMENTOS

À Universidade do Estado de Santa Catarina pelo auxílio financeiro e ao Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais por permitir a utilização do equipamento de espectroscopia Raman.

#### REFERÊNCIAS

- LIU, A.Y.; COHEN, M.L., *Physical Review B* 41 (1990) 727.
- HELLGREN, N.; JOHANSSON, M.P.; BROITMAN, E.; HULTMAN, L.; SUNDGREN, J.E., *Physical Review B* 15 (1999) 5162.
- QIN, Z.; WANG, P.; SHEN, H.; MI, L.; YING, X., *Diamond and Related Materials* 14 (2005) 1616.
- LEE, S.; PARK, S.J.; OH, S.; KIM, W.M.; BAE, J.H.; CHEONG, B.; KIM, S.G., *Thin Solid Films* (1997) 135.
- CHAMPI, A.; LACERDA, R.G.; MARQUES, F.C., *Thin Solid Films* 420-421 (2002) 200.
- RODIL, S.E.; MUHL, S., *Diamond and Related Materials* 13 (2004), 1521.
- SJOSTROM, H.; STAFSTRÖM, S.; BOMAN, M.; SUNDGREN, J.E., *Physical Review Letters* (1995) 1336.
- WANG, X.C.; LI, Z.Q.; WU, P.; JIANG, E.Y.; BAI, H.L.; *Diamond and Related Materials* 15 (2006) 1732.
- FONTANA, L.C.; MUZART, J.R.L., *Surf. Coatings Technol.* 107 (1998) 24.
- FONTANA, L.C.; MUZART, J.R.L., *Surf. Coatings Technol.* 114 (1999) 7.
- CHOWDHURY, S.; LAUGIER, M.T., *Applied Surface Science* 253 (2007) 4289.
- ALVAREZ, F.; HAMMER, P., *Thin Solid Films* 398-399 (2001) 116.
- TRUSSO, S.; VASI, C.; NERI, F., *Thin Solid Films* 355 (1999) 219.
- JIANG, Y-B.; ZHANG, H-X.; CHENG, D-J.; YANG, S-Z., *Thin Solid Films* 360 (2000) 52.
- QUIRÓS, C.; NÚÑEZ, R.; PRIETO, P.; VERGARA, I.; CÁCERES, D.; SORIANO, L.; FUENTES, G.; ELIZALDE, E.; SANZ, J. M., *Surf. Coatings Technol.* 125 (2000) 284.
- GAMMON, W.J.; KRAFT, O.; REILLY, A.C.; HOLLOWAY, B.C., *Carbon* 41 (2003), 1917.
- VILLECHAISE, P.; MILHET, X.; ANGLERAUD, B.; FOUQUET, V.; PICHON, L.; STRABONI, A.; TESSIER, P.Y., *Thin Solid Films* 482 (2005) 324.

18. TAN, I.H.; UEDA, M.; KOSTOV, K.; NASCENTE, P.A.P.; DEMARQUETTE, N.R., *Jap. J. Appl. Phys.* 43 (2004) 6399.
19. KURT, R.; SANJINES, R.; KARIMI, A.; LÉVY, F., *Diamond and Related Materials* 9 (2000) 566.
20. BROITMAN, E.; PUSHKAREV, V.V.; GELLMAN, A.J.; NEIDHARDT, J.; FURLAN, A.; HULTMAN, L., *Thin Solid Films* 515 (2006) 979.
21. CHAPMAN, B., *Glow Discharges Processes*, John Wiley & Sons, New York, 1980.