# Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada



ESTUDIO DE LA ESTABILIDAD DE PELICULAS DELGADAS DE CN<sub>x</sub> SINTETIZADAS POR ABLACION LASER

## TESIS MAESTRIA EN CIENCIAS

## LUZ MARIA GUTIERREZ ROBLES

Ensenada, Baja California, Mexico. Abril de 2001.

**TESIS DEFENDIDA POR** 

### Luz María Gutiérrez Robles

Y APROBADA POR EL SIGUIENTE COMITÉ

Dr. Enrique Cuauhtémoc Samano Tirado Director del Comité

Dr. Roberto Machorrø Mejía

Dra. Amelia Olivas Sarabia

Miembro del Comité

Miembro del Comité

Dr. Pedro Negrete Regagnon

Miembro del Comité

Dr. Donald Homero Galván Martínez

Jefe del Departamento de Física de Materiales

Dr. Luis Alberto Delgado Argote

Director de Estudios de Posgrado

30 de abril del 2001

## CENTRO DE INVESTIGACION CIENTIFICA Y EDUCACION SUPERIOR DE ENSENADA

### **DIVISION DE FISICA APLICADA**

Departamento de Física de Materiales

## ESTUDIO DE LA ESTABILIDAD TERMICA DE PELICULAS DELGADAS DE CN<sub>x</sub> SINTETIZADAS POR ABLACION LASER

### TESIS

que para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el grado de MAESTRO EN CIENCIAS presenta:

## LUZ MARIA GUTIERREZ ROBLES

Ensenada, Baja California, México. Abril del 2001.

RESUMEN de la Tesis de LUZ MARIA GUTIERREZ ROBLES, presentada como requisito parcial para la obtención del grado de MAESTRO EN CIENCIAS en FISICA DE MATERIALES. Ensenada, Baja California, México. Abril del 2001.

#### ESTUDIO DE LA ESTABILIDAD TERMICA DE PELICULAS DE CN<sub>X</sub> SINTETIZADAS POR ABLACION LASER

Resumen aprobado por:

Dr. Enrique C. Samano Tirado Director de Tesis

Se presenta un estudio de la estabilidad térmica de películas delgadas de  $CN_x$  sintetizadas mediante la técnica de ablación láser utilizando grafito puro como blanco y nitrógeno molecular como gas reactivo. En la síntesis de las películas se varió la presión de nitrógeno en el intervalo de 10 a 200 mtorr, observándose una relación lineal con la concentración a bajas presiones hasta llegar a un límite de saturación, donde la concentración permanece constante. Este límite ocurre a una presión de 45 mtorr aproximadamente, correspondiendo a una composición de  $CN_{0.39}$ .

El estudio de la estabilidad térmica de las películas de  $CN_x$  en el intervalo de T ambiente a 900 °C fue la parte central de este trabajo, para ello se seleccionó como película prototipo una película de  $CN_x$  sintetizada a 100 mTorr de presión de nitrógeno. En la caracterización de las películas se utilizaron diversas técnicas *in situ*, tales como espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS), espectroscopía de electrones Auger (AES), espectroscopía de pérdidas de energía electrónica (EELS) y espectroscopía de desorción térmica (TDS). Así como reflectancia total atenuada (ATR) llevada a cabo de manera *ex situ*.

Los resultados obtenidos mediante las técnicas de XPS, TDS y ATR usadas en forma complementaria nos muestran evidencia de la formación de cianógeno ( $C_2N_2$ ) y estructuras tipo paracianógeno durante la síntesis de las películas de  $CN_x$ .

Palabras clave: Nitruros de carbono, PLD, TDS, ATR, cianógeno (C<sub>2</sub>N<sub>2</sub>).

ABSTRACT of the Thesis of LUZ MARIA GUTIERREZ ROBLES, presented as partial requirement to obtain the MASTER IN SCIENCES degree in PHYSICS OF MATERIALS. Ensenada, Baja California, Mexico. April 2001.

### STUDY OF THE THERMAL STABILITY OF CN<sub>x</sub> THIN FILMS SYNTHESIZED BY LASER ABLATION

#### ABSTRACT

The thermal stability of  $CN_x$  thin films has been studied in the room temperature to 900 °C temperature range. The films were synthesized on a single crystal silicon wafer using the laser ablation technique by means of a pyrolitic graphite target and molecular nitrogen. The nitrogen pressure was varied in the 10 - 200 mtorr pressure range during film processing. A linear relationship between nitrogen concentration in the film and pressure was found in the low pressure regime up to a threshold value, 45 mtorr. However, the concentration kept constant at nitrogen pressures above 45 mtorr with a fixed composition of  $CN_{0.39}$  in the thin films.

A  $CN_x$  film grown in a nitrogen atmosphere at 100 mtorr was chosen as the prototype film for the thermal stability study utilizing a wide variety of surface techniques. X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), Auger Electron Spectroscopy (AES), Electron Energy Loss Spectroscopy (EELS) and Thermal Desorption Spectroscopy (TDS) techniques were used for *in situ* characterization of these films. Attenuated Total Reflectance (ATR) was used for *ex situ* characterization. The results obtained by XPS, TDS and ATR clearly show the formation of cyanogen (C<sub>2</sub>N<sub>2</sub>) and paracyanogenlike structures during the CN<sub>x</sub> film synthesis.

Keywords: carbon nitride, PLD, TDS, ATR, cyanogen.

## **Dedicatorias:**

Dedico el presente trabajo a:

## Un pequeño ángel que está en el cielo:

### Mi hermano Manuelito

Tu alegría, tu risa, tu mirada, tus palabras y mil cosas que te hacían tan especial las guardo con todo mi amor en mi corazón. Te quiero mucho y espero algún día volver a encontrarte.

## Mis tres hijos: *Francisco Manuel, Mario Alberto y Juan Pablo*

Ya que sin sus caritas dulces y tiernas, su mirada limpia y tranquila y sus sonrisas de oreja a oreja no hubiera valido la pena todo el tiempo dedicado a esta tesis.

### **Agradecimientos:**

En primer lugar quiero agradecerle a *Dios* por la vida que me brinda, por hacerme sentir su presencia y amor en momentos realmente difíciles en los que uno pierde toda la fe y la esperanza. Gracias Señor por todo tu amor y misericordia y ayúdame a ser mejor cada día.

Le doy las gracias a un hombre sumamente especial: **mi padre**, *José Manuel Gutiérrez Avelar*. Gracias papá por todo lo que has hecho por mí, por quererme tanto y estar siempre a mi lado cuando te he necesitado, por darme siempre un ejemplo de responsabilidad y trabajo, te amo mucho papá.

Quiero agradecerle a una mujer hermosa y valiente, a la que muchas veces no supe escuchar y comprender: **mi madre**, *María Robles Castro*. Gracias mamá por todo tu amor, cansancios y desvelos, por todos tus cuidados, regaños y consejos, por toda tu paciencia (que fue mucha) y por todos los sacrificios que hiciste para que yo llegará a ser alguien. Te amo mucho mamá y ojalá algún día sea tan linda como tú.

Quiero darle las gracias al mejor hombre que he conocido en mi vida, y al que amo y admiro con todo mi corazón: **mi esposo**, <u>Víctor Manuel Soto García</u>. Gracias Víctor por todo tu amor, apoyo y paciencia, por toda tu calma y serenidad en los momentos difíciles, por ser tan valiente y honesto, por toda tu alegría, ilusiones y sueños. Gracias Víctor por ser siempre tú, te amo y espero poder recompensarte algún día todo lo que has hecho por mí.

Le doy las gracias a tres pequeños ángeles que Dios me regaló: mis hijos, *Francisco Manuel, Mario Alberto y Juan Pablo*.

Gracias **Paquito** por tu mirada linda, tu sonrisa, tu cariño, tu dulzura, por toda tu paciencia, por el "te quiero mucho mamá" que me dices todos los días, gracias amor, por ser tan bueno, valiente e inteligente y por enseñarme tantas cosas a pesar de ser tan pequeño.

Gracias **Marito** por tus sonrisas, tus chiqueos y tus gritos cuando me dices "mamá, mamá", por toda tu alegría y por todos tus abrazos y besos.

Gracias **Juan Pablo**, *mi bebé*, por tu carita linda y tierna, por tu dulzura, por cada una de tus sonrisas que hacen que seas la alegría de nuestra casa.

Le agradezco a *mi familia* por todo el cariño y apoyo que me han dado: Gracias Rául, Armando y Silvia, José y Olivia, Araceli y Gustavo, Alberto, Paty y Héctor y la mejor de todos, Anita. A mis sobrinitos: Armandito, Eli y Faby, Gaby y Andrés, Ari y el futuro "Gustavito", Ceci, Carlitos y de manera muy especial a mi ahijado Pepito.

Les doy las gracias de una manera muy especial a los *papás de mi esposo*: Don Elias y Doña Amalia. Mil gracias por toda su ayuda, apoyo y consejos.

Agradezco también a todos *mis cuñados*: Francisco, Mario y Nena, Xochitl y Jhon, Mimi y Moy y muy en especial a Elias. A mis sobrinos: Paola y Betito Mario, Mariana y de manera especial a Martín y Montse. Mil gracias por todo lo que me han ayudado.

Quiero agradecerles de manera sumamente especial a mis amigos y compañeros de Maestría: *Alfredo Tlahuice, Eric Flores y Hugo Tiznado*. Mil gracias por su amistad, apoyo y cariño, por toda su ayuda, por hacerla muchas veces de "niñera" de mis niños, por su alegría y buen ánimo, por toda su sencillez y espero que cuando todos sean "Doctores" sigan siendo los mismos.

Le doy las gracias a mi director de tesis, maestro y amigo: *Dr. Enrique C. Samano Tirado*. Gracias por todos sus consejos, correcciones y ayuda para que saliera adelante este trabajo.

Agradezco también a mis sinodales todas tus correcciones y comentarios en el desarrollo de este trabajo: *Dr. Roberto Machorro Mejía, Dra. Amelia Olivas Sarabia y al Dr. Pedro Negrete Regagnon.* 

Hay mil personas más a quien quiero darles las gracias (espero no olvidarme de ninguna): Tere, Eduardo Martínez, Alberto, Socorro, Alejandra y Andrea, Mary Chuy, de manera muy especial a Wencel y Sashenka, Roberto Guerrero y Lupita, Paz, Javier y doña Cuquita, Margot, Juan, Carlos, Eloisa, Anita Patrón y Citlali Martínez, mil gracias por toda su ayuda. Quiero darle las gracias *al personal de la Estancia Infantil CICESE* por todo su apoyo, cariño y cuidados que han tenido con mis tres hijos, ayuda sin la cual no hubiera sido posible esta tesis: Marcela Lugo, Magali, Melina, Margarita, Magui, Tere, Angelina, Galdina, Liz, Blanca, Lupe<sup>†</sup>, Ana Vaccaro (ex directora de la

estancia) y a la maestra de música Bety. Agradezco también de manera muy especial a *Laura Martínez y Laura Marmolejo* (PLAYLAND), Andrea, Lupita, Sara, Griselda (CARED), Isabel, Norma, Sara y Raquel (COMPUKIDS), "mamá" Bertha y la Sra. Otila, por todo el cariño, enseñanzas y cuidados que les han brindado a mis niños. Le doy las gracias a todos mis maestros, pero de manera muy especial al Dr. Leonel Cota por todos sus consejos, ayuda y comprensión y al Dr. Fernando Rojas por sus clases (aun hay personas que no pactan con la mediocridad), su amistad, su buen ánimo y sus consejos.

Les doy las gracias también a Norma Olivia, Carmen, la Sra. Eloisa, Joaquín, Lourdes, Delia, el Sr. Vilchis y Efrain, por toda su alegría, ayuda y consejos, por tener siempre un lugar bonito donde trabajar, por su amistad y cariño y por hacerme más agradable cada día que pase en el Centro.

Agradezco de manera muy especial al personal de Servicios escolares del CICESE: Citlali Romero, Margarita Jáuregui, Ivonne Best y Federico Graef por tener tanto sentido común, por ser tan eficientes y hacerle a uno las cosas tan sencillas. Agradezco también a todo el personal de la Biblioteca del CICESE y de manera sumamente especial a Lupita Morales y a *Dolores Sarracino*, mil gracias por toda su ayuda.

Por último, agradezco al Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada (CICESE), al Centro de Ciencias de la Materia Condensada (CECIMAC) y al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por toda su ayuda y apoyo económico sin el cual no hubiera sido posible la realización de mi Maestría.

## CONTENIDO

## Página

I. INTRODUCCION	1	
I.1 Materiales superduros	2	
I.2 Materiales superduros basados en C-N	4	
I.3 Esfuerzos experimentales en la síntesis de $\beta$ -C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	5	
I.4 Objetivos	9	
II. MATERIALES Y METODOS	10	
II.1 Síntesis	10	
II.1.1 Ablación por láser pulsado	10	
II.1.2 Arreglo experimental	13	
II.1.3 Preparación de blancos y sustratos	14	
II.1.4 Crecimiento de las películas	15	
II.2 Caracterización	16	
II.2.1 Caracterización in situ	16	
II.2.2 Caracterización ex situ	16	
II.2.3 Descripción de las técnicas de análisis	17	
II.2.3.1 Espectroscopía de electrones Auger (AES)	17	
II.2.3.2 Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS)	18	
II.2.3.3 Espectroscopía de pérdidas de energía electrónica (EELS)	20	
II.2.3.4 Espectroscopía de desorción térmica (TDS)	22	
II.2.3.5 Espectroscopía de infrarrojo (IR)	24	
III. RESULTADOS	28	
III.1 Morfología y cristalinidad	29	
III.2 Composición química	31	
III.3 Estado químico del carbono y nitrógeno	34	
III.4 Estabilidad térmica	35	
III.4.1 Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS)	35	
III.4.2 Espectroscopía de electrones Auger (AES)	40	
III.4.3 Espectroscopía de pérdidas de energía electrónica (EELS)	42	
III.4.4 Espectroscopía de desorción térmica (TDS)	43	
III.4.5 Espectroscopía de infrarrojo (Reflectancia total atenuada, ATR)	50	
IV. DISCUSIONES		
V. CONCLUSIONES	64	
LITERATURA CITADA	67	

## LISTA DE FIGURAS

## <u>Figura</u>

## <u>Página</u>

1	Diagrama isotérmico ternario de fases B/C/N.	3
2	Estructura de $\beta$ -C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> en el plano a-b.	5
3	Diagrama esquemático de un aparato para PLD.	12
4	Representación esquemática de las interacciones de un láser con un	
	blanco.	13
5	Proceso Auger.	19
6	Experimento básico de XPS.	20
7	Espectro típico de pérdidas de energía electrónica.	22
8	Descripción cualitativa de un experimento de espectroscopía de	
	desorción térmica.	24
9	Diagrama esquemático para un aparato para ATR.	27
10	Espectro típico de XRD para una película de CN <sub>x</sub> sintetizada a 100	
	mTorr de presión de $N_2$ .	30
11	Espectro típico de XPS para una película delgada de CN <sub>x</sub> sintetizada	
	a 100 mTorr de presión de N <sub>2</sub> antes del tratamiento térmico.	32
12	Concentración atómica de carbono y nitrógeno determinada por	
	XPS como función de la presión de nitrógeno.	33
13	Deconvolución de los espectros de alta resolución de los picos 1s de	
	carbono y nitrógeno para una película delgada de CN <sub>x</sub> a 100 mTorr	
	de presión de N <sub>2</sub> .	34
14	Evolución del espectro XPS del pico de C <sub>1s</sub> para una película	
	delgada típica de $CN_x$ a 100 mTorr de presión de $N_2$ como resultado	
	de un tratamiento térmico de temperatura ambiente a 900°C.	36
15	Evolución del espectro XPS del pico de N <sub>1s</sub> para una película	
	delgada típica de $CN_x$ a 100 mTorr de $N_2$ como resultado de un	
	tratamiento térmico de temperatura ambiente a 900°C.	37
16	Deconvolución de los espectros XPS de alta resolución para el pico	
	1s de nitrógeno a varias temperaturas.	38
17	Concentración de nitrógeno total y nitrógeno $\alpha$ , $\beta$ y $\gamma$ como función	
	de la temperatura.	39
18	Espectros AES para una película delgada típica de CN <sub>x</sub> antes y	
	después de un proceso de calentamiento de temperatura ambiente	
	hasta 900°C.	41
19	Espectros EELS para una película de CN <sub>x</sub> depositada a 100 mTorr	
	de presión de N <sub>2</sub> antes y después de un tratamiento térmico hasta	
	900°C.	42
20	Espectro de desorción térmica del primer calentamiento de Tamb a	
	500°C de una película delgada de $CN_x$ sintetizada a 100 mTorr de	
	presión de nitrógeno.	44

<u>Figura</u>		<u>Página</u>
21	Espectro de TDS para el segundo calentamiento en el intervalo de temperatura ambiente a 500°C para una película delgada de $CN_x$ a 100 mTorr de presión de Na	45
22	Espectro de TDS para el segundo calentamiento de 500 a 900°C para una película delgada de $CN_x$ sintetizada a 100 mTorr de presión	15
23	Intensidad de las masas desorbidas de 12, 14, 16 y 18 uma como función de la temperatura del primero $(1)$ y segundo $(2)$ calentamiento	40
24	Intensidad de las masas desorbidas de 24, 26, 27 y 28 uma como función de la temperatura del primero (1) y segundo (2) calentamiento	47
25	Intensidad de las masas desorbidas de 38, 40, 44, 52 y 53 uma como función de la temperatura del primero (1) y segundo (2) calentamiento	40
26	Espectro de ATR para una película de $CN_x$ sintetizada a 100 mTorr de presión de nitrógeno y temperatura ambiente. 200 y 900°C.	51
27	Concentración relativa de los estados $\beta$ y $\gamma$ del pico de N <sub>1s</sub> como función de la temperatura de calentamiento.	57
28	Algunas estructuras sugeridas para el paracianógeno en base a resultados de IR.	61
29	Estructura sugerida por Kingsley y Hemminger para el paracianógeno en base a resultados de TDS.	62

## LISTA DE TABLAS

### <u>Tabla</u>

## <u>Página</u>

I Escala de dureza de minerales y algunas cerámicas sintéticas importantes.

2

## **I. INTRODUCCION**

No hay asunto, por complejo que sea, que estudiado con paciencia e inteligencia no se complique más.

New Speakers Handbook

## I. INTRODUCCION

El reto actual en ciencia e ingeniería de materiales es el diseño racional y síntesis de nuevos materiales que posean propiedades excepcionales. Avances recientes en métodos basados en cálculos de primeros principios (ab initio) y mejores sistemas de procesamiento y análisis han logrado que esta meta parezca ser alcanzable. Un ejemplo sobresaliente de esta búsqueda son los materiales superduros. La síntesis de nuevos materiales con una dureza comparable o incluso superior a la del diamante ha sido de gran interés durante los últimos años, tanto desde el punto de vista de investigación básica como por su potencial aplicación tecnológica.

El diamante es el material natural más duro que se conoce (10 Mohs). Además de su gran dureza, posee un alto límite elástico al igual que alta resistencia a esfuerzos cortantes debido a que el enlace covalente carbono-carbono con configuración tetrahédrica (sp<sup>3</sup>) es muy fuerte (7 eV) y la longitud del enlace muy corta (1.5 Å). Así mismo, este material muestra excelentes propiedades tribológicas, alta resistencia al ataque químico, excepto en oxígeno a temperaturas mayores a 800 °C, es ópticamente transparente y térmicamente estable hasta 1300 °C en ambiente de gases inertes (Stephan Neuville y Allan Mattews, 1997). Estas propiedades son ideales para varias aplicaciones, pero considerando el alto costo de su producción y que su uso no es recomendable a altas temperaturas, se requiere de nuevos materiales superduros con propiedades comparables o incluso superiores a las de él.

### I.1 Materiales superduros

En general, se pueden definir como materiales superduros a los sólidos con una microdureza entre 8 y 10 Mohs, algunos ejemplos de este tipo de materiales se muestran en la tabla I.

Mineral/Material	Fórmula	Dureza en Mohs	Micro-dureza
sintético			Vickers (GPa)
Talco	Mg <sub>3</sub> [(OH) <sub>2</sub> /Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> ]	1	
Nitruro de boro	h-BN		0.15-0.30
Yeso	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	2	
Calcita	CaCO <sub>3</sub>	3	
Fluorita	CaF <sub>2</sub>	4	
Apatita	Ca <sub>5</sub> [(FOH)/(PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ]	5	
Feldespato	K[AlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ]	6	
Cuarzo	SiO <sub>2</sub>	7	
Topacio	$Al_2[F_2/SiO_4]$	8	
Nitruro de silicio	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>		17
Corondio	$Al_2O_3$	9	21
Nitruro de titanio	TiN	9	21
Carburo de silicio	SiC		26
Carburo de titanio	TiC		28
Carburo de boro	B <sub>4</sub> C		30
Diboruro de titanio	TiB <sub>2</sub>		30
Nitruro de boro	c-BN		45
Diamante	С	10	75-100

Tabla I.Escala de dureza de minerales y algunas cerámicas sintéticas<br/>importantes.

La literatura reporta cientos de esfuerzos experimentales para sintetizar y caracterizar estos materiales superduros, bajo la consideración de que la dureza se determina principalmente por el módulo volumétrico (bulk modulus, en inglés). Para lograr este objetivo se han buscado alternativas en compuestos simples, especialmente en aquellos que presentan una distancia interatómica corta y un alto carácter covalente en sus enlaces

(Chien-Min Sung, 1995). Entre estas sobresalen compuestos basados en carbono elemental (carbón tipo diamante, DLC por sus siglas en inglés) o compuestos cerámicos como nitruros y carburos de boro y silicio. De aquí que podamos esperar que los nuevos materiales superduros sean encontrados en el diagrama isotérmico ternario de fases B/C/N que se muestra en la figura 1 (Ralf Riedel, 1994). En particular, la posibilidad de que un compuesto basado en C-N sea superduro ya ha sido discutida por algunos investigadores.



Figura 1. Diagrama isotérmico ternario de fases B/C/N.

La desventaja es que la mayoría de estos materiales son fases metaestables, por lo que su síntesis no es sencilla y son necesarias para su obtención técnicas de depósito altamente energéticas.

### I.2 Materiales superduros basados en C-N

En 1985, Liu y Cohen desarrollaron un modelo empírico para el cálculo del módulo volumétrico de sólidos covalentes con argumentos de escalamiento basados en los esquemas Phillips-Van Vechten para la caracterización de la naturaleza iónica y covalente de sólidos tetraedrales. El resultado obtenido fue

$$B = \frac{(1971 - 220\lambda)}{d^{3.5}}$$

donde B es el módulo volumétrico en gigapascales, d es la longitud del enlace en Angstroms y  $\lambda$  es una medida de la ionicidad del compuesto. El valor de  $\lambda$  puede variar desde 0 a 2: los semiconductores homopolares (grupo IV) tienen un valor de  $\lambda=0$ , para los heteropolares (grupo III-V) y sólidos tipo zinc blenda es de  $\lambda=1$  y 2, respectivamente.

Basados en este modelo, en 1989 Liu y Cohen sugirieron que el sólido formado entre C y N podría tener un módulo volumétrico tan grande como el diamante. Ellos investigaron la estructura y propiedades electrónicas de un sólido de este tipo usando cálculos de primeros principios, proponiendo una estructura compleja para el sólido de C-N basada en la estructura conocida del  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sustituyendo simplemente Si por C. En esta estructura se satisface la regla del octeto para enlaces covalentes. En la figura 2 se muestra la estructura hipotética del  $\beta$ -C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, la celda unitaria es hexagonal con una coordinación atómica que sugiere una hibridación sp<sup>3</sup> e hibridación sp<sup>2</sup> para átomos de C y N respectivamente. Se encontró una longitud promedio de enlace entre C-N de 1.47 Å y un módulo volumétrico de 427 (±15) GPa, usando una ionicidad igual a ½. El cálculo de la energía cohesiva fue de 81 eV por celda (A.Y. Liu y M.L. Cohen, 1989).



Figura 2. Estructura de  $\beta$ -C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> en el plano a-b. El eje c es normal a la página. La mitad de los átomos ilustrados están localizados en plano z=-c/4 y la otra mitad están en el plano z=c/4.

Después de proponer este modelo, Liu y Cohen también plantean la posibilidad de sintetizar un sólido covalente como el  $\beta$ -C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (el cual podría tener una dureza comparable a la del diamante) mediante la aplicación de presiones y temperaturas altas a algún nitruro de carbono amorfo o a otra combinación de carbono y nitrógeno. Sin embargo, la factibilidad de este método es prácticamente imposible, razón por la cual se han realizado grandes esfuerzos tanto experimentales como teóricos para tratar de encontrar las condiciones óptimas que darían lugar a la formación de dicho compuesto.

### I.3 Esfuerzos experimentales en la síntesis de β-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

Los primeros intentos realizados en encontrar este nuevo compuesto fueron los de **Maya** *et al.* utilizando la pirólisis de precursores con alto contenido de nitrógeno. El método empleado por este grupo involucró presiones y temperaturas altas (Maya y Harris, 1990). En todos los experimentos se formaron materiales amorfos que contenían casi exclusivamente carbono trigonal (grafito con enlace sp<sup>2</sup>) con alguna pequeña contribución de material con enlace sp.

Posteriormente, **Haller** *et al.* usaron un sistema de erosión iónica (sputtering en inglés) del tipo rf sobre un blanco de grafito y nitrógeno como gas de fondo. Los autores no dicen exactamente que parámetros experimentales utilizaron. La evidencia crucial para mostrar la presencia de  $\beta$ -C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> fue la difracción de electrones, la cual fue consistente con la predicción teórica (Haller *et al.*, 1992).

En 1993, **Niu** *et al.* prepararon películas de nitruro de carbono demostrando que la composición, estructura y propiedades electrónicas eran consistentes con el compuesto predicho  $\beta$ -C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. En su síntesis emplearon ablación por láser pulsado (PLD, por sus siglas en inglés) sobre un blanco de grafito de alta pureza, en un ambiente de nitrógeno atómico, y usando Si (100) como sustrato (Chunming Niu *et al.*, 1993). En la caracterización de las películas se usaron las técnicas de difracción de electrones, retrodispersión de Rutherford (RBS) y espectroscopía de fotoelectrones por rayos X (XPS). Los datos de difracción de electrones apoyaron fuertemente la existencia de cristales de  $\beta$ -C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> en las películas; confirmando con ello, que era posible predecir nuevos materiales usando modelos de primeros principios. Sin embargo, se verificó posteriormente que los resultados experimentales no eran concluyentes ya que los cristales de C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, si existían, eran del orden de nanometros.

Rossi et al. por su parte, empleando la técnica de IBAM (ion beam asisted magnetron, en inglés) en la síntesis de películas de nitruro de carbono no encontraron

ninguna señal de microcristalinidad en las películas por medio de TEM, ni nada que indicará la formación de cristales del tipo  $\beta$ -C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (Francois Rossi *et al.*, 1994).

Kin Man Yu *et al.* también presentan evidencia experimental sugiriendo que han sintetizado la fase  $\beta$ -C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (Kin Man Yu *et al.*, 1994). Ellos emplearon la técnica de erosión iónica del tipo rf sobre un blanco de grafito con nitrógeno puro como gas de ambiente. Las películas fueron depositadas sobre Si y Ge variando la temperatura del sustrato entre 400 y 600 °C. Estudios de TEM mostraron pequeños granos (~0.5-1 µm) depositados solamente sobre el sustrato de Si (100), lo que indica una relación entre la orientación cristalográfica del sustrato y la película depositada.

Marton *et al.* en 1995, empleando la técnica de IBD (ion beam deposition, en inglés) en la síntesis de películas de nitruro de carbono encontraron dos tipos de enlace identificados por XPS. Uno atribuido a una estructura local tipo grafito (enlace  $\pi$  entre C-N) con una estequiometría variable entre C<sub>2</sub>N y C<sub>5</sub>N y el otro atribuido a una estructura local tipo C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (enlace  $\sigma$  entre C-N) con estequiometría cercana a C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (Marton *et al.*, 1995).

Posteriormente, en 1996 **Sharma** *et al.* mencionan la existencia de una nueva fase para el nitruro de carbono llamada  $\alpha$ -C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> la cual es más estable que la  $\beta$ -C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Ellos emplearon un láser pulsado en la interfase formada entre un líquido orgánico (hexametilenotetramina, C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>) y un sustrato sólido (tungsteno). La temperatura del sustrato se mantuvo a –60 °C.Los resultados obtenidos por TEM y XPS confirmaron la existencia de esta nueva fase (Sharma *et al.*, 1996). En 1997, **Jesús Martín Gil** *et al.* publican que han descubierto un nuevo nitruro de carbono con estructura cúbica tipo zinc blenda preparado por una ruta química. Estas muestras fueron preparadas por calentamiento de N,N-dietil-1,4-fenileno-sulfato diamonio (DPDS,  $C_{10}H_{18}N_2O_4S$ ), en presencia de una atmósfera de nitrógeno y con SeO<sub>2</sub> como catalizador. La muestra fue calentada hasta 800°C. La reacción que gobierna la síntesis es:

$$C_{10}H_{18}N_2O_4S + 8N_2 \rightarrow 3C_3N_4 + CO_2 + 6NH_3 + SO_2$$

Las muestras se analizaron por EELS y HRTEM confirmando la presencia de esta nueva fase de nitruro de carbono (Jesús Martín Gil *et al*, 1997). Lo más interesante de este trabajo es el nuevo método de síntesis, ya que grandes cantidades de material pueden ser controladas mediante una estrategía a bajo costo.

Lu *et al.* en 1999 por su parte, empleando la técnica de erosión iónica sobre un blanco de 6-aminopurina, cuyas características incluyen enlaces covalentes C-N, alta relación N/C y una estructura cíclica de 6 miembros similar a la del hipotético  $C_3N_4$ , sintetizan películas de nitruro de carbono con una muy densa y homogénea distribución de nanocristales cuya hibridación para el carbono y el nitrógeno es principalmente sp<sup>3</sup> y sp<sup>2</sup> respectivamente, esto analizado con XPS, IR y Raman. Aunque los patrones de difracción de TEM concuerdan solamente parcialmente con los calculados para el  $C_3N_4$ , ellos concluyen que el utilizar este tipo de precursores en la síntesis de  $C_3N_4$  puede ser una nueva alternativa (T.R. Lu *et al.*, 1999).

La lista de trabajos experimentales reportados en la literatura en los que se intenta sintetizar películas de nitruro de carbono continua (actualmente se encuentran alrededor de 500 artículos). Asi mismo, la variedad de métodos de síntesis (erosión iónica, PLD, IBD, pirólisis, ruta química, etc.) y condiciones de depósito (temperatura, presión, energía incidente, tipo de precursores, etc.) empleados es muy grande. Sin embargo, la fase cristalina  $\beta$ -C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (predicha con una dureza similar o incluso superior a la del diamante) solo se ha logrado sintetizar de una manera dudosa como pequeños cristales del orden de nanometros embebidos en una matriz amorfa. Esto ha hecho que la existencia de la fase  $\beta$ -C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> aun sea inconclusa a pesar de que los modelos teóricos indican lo contrario.

Sin embargo, no por ello deja de tener gran interés científico el tratar de encontrar las condiciones experimentales que darían lugar a la síntesis del  $\beta$ -C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>; ya que de tener éxito, esto marcaría una pauta en la síntesis de nuevos materiales.

En el presente trabajo de investigación, tratamos de encontrar que condiciones son las más adecuadas para la síntesis del  $\beta$ -C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> mediante la técnica de ablación láser, usando grafito pirolítico como blanco en un ambiente de nitrógeno molecular. Además, se hace un estudio minucioso de la estabilidad térmica de las películas formadas mediante las técnicas de espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) y espectroscopía de desorción térmica (TDS), esto con la finalidad de dilucidar que tipo de reacciones químicas superficiales ocurren durante la síntesis de los nitruros de carbono, e inferir con ello la cinética que condujo a que las películas tengan la estequiometría correspondiente.

### I.4 Objetivos

Los objetivos principales de este trabajo de investigación son los siguientes:

- 1. Justificar por qué la técnica de ablación por láser pulsado (PLD, por sus siglas en inglés) es la más adecuada en la síntesis películas delgadas de nitruro de carbono.
- Investigar las condiciones experimentales apropiadas para el crecimiento de películas delgadas de nitruro de carbono mediante PLD.
- Determinar el contenido de nitrógeno (N) incorporado en las películas delgadas de CN<sub>x</sub> crecidas por PLD en ambiente de nitrógeno molecular (N<sub>2</sub>) como función de la presión del gas reactivo.
- Estudiar la composición y estado químico de las películas mediante espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS, por sus siglas en inglés).
- Estudiar la estabilidad térmica de las películas de CN<sub>x</sub> mediante XPS y espectroscopía de desorción térmica (TDS, por sus siglas en inglés).
- Investigar la estructura molecular y tipo de enlace por espectroscopía de infrarrojo (IR, por sus siglas en inglés).

## **II. MATERIALES Y METODOS**

Lo que cuenta no es la cantidad de horas que dedicamos al trabajo, sino la cantidad de trabajo que realizamos en esas horas.

Sam Ewing

## **II. MATERIALES Y METODOS**

### **II.1 Síntesis**

La selección de la técnica y procedimiento de síntesis son sumamente importantes para el desarrollo de cualquier trabajo de investigación. Dado que los nuevos materiales superduros son generalmente fases metaestables se requieren de técnicas altamente energéticas para su síntesis.

Una de las técnicas de depósito que ha dado notables resultados en los últimos años es el depósito por láser pulsado (PLD, por sus siglas en inglés) ya que origina condiciones de síntesis fuera del equilibrio. Estas condiciones son favorables para la formación de fases metaestables con propiedades singulares que no pueden ser logradas por métodos de depósito convencionales tales como CVD (Chemical Vapor Deposition). De aquí que resulta muy interesante tratar de aplicar esta técnica con la finalidad de obtener fases de alta dureza en la síntesis de nitruros de carbono.

### II.1.1 Ablación por láser pulsado

Conceptual y experimentalmente, la técnica de PLD es extremadamente simple tal como se muestra en la figura 3. El diagrama esquemático consiste en un blanco y un sustrato alojados en una cámara de vacío. Un láser de excímero pulsado de alta potencia incide sobre el blanco fotoevaporando material, el cual se deposita posteriormente en el sustrato para formar una película delgada. Un sistema de componentes ópticos es usado para enfocar el láser sobre la superficie del blanco para maximizar la densidad de potencia. Finalmente, el crecimiento de las películas se puede llevar a cabo en un ambiente reactivo que contenga algún tipo de gas con o sin excitación de plasma.



#### Figura 3. Diagrama esquemático de un aparato para PLD.

En contraste con la simplicidad del aparato, las interacciones del láser con el blanco implican fenómenos físicos muy complejos que ocurren en varias etapas tal como se muestra en la figura 4. Un pulso de láser pasa a través de una ventana transparente al ultravioleta hacia el interior de una cámara de vacío. El pulso del láser, con duración de 20 a 30 nanosegundos, se enfoca sobre el blanco con una densidad de energía de 1 a 10 J/cm<sup>2</sup> para evaporar algunos cientos de Angstroms de material de la superficie. Cuando la radiación láser es absorbida por la superficie del material, la energía electromagnética se convierte primero en excitación electrónica y luego en energía térmica, química y un mínimo en energía mecánica ocasionando la fusión, evaporación, ablación, excitación, formación de plasma y exfoliación del material de manera sucesiva. Las especies evaporadas forman un plasma o "pluma", llamado así por su apariencia, consistente en una mezcla de especies energéticas que incluyen átomos, moléculas, electrones, iones, cúmulos y partículas sólidas del orden de micras; las cuales se depositan sobre el sustrato. La cantidad de material depositado por pulso de láser con frecuencia de 1 a 100 Hz es cercana a 1 Å para una energía aproximada de 200 mJ/pulso.



## Figura 4. Representación esquemática de las interacciones de un láser con un blanco.

Una de las principales ventajas de PLD es la posibilidad de transferir la composición del blanco a la película depositada, además de la versatilidad y simplicidad del aparato. Esto la convierte en una técnica sumamente atractiva en la síntesis de nuevos materiales.

### II.1.2 Arreglo experimental

El depósito y caracterización in-situ de las películas de  $CN_x$  se llevó a cabo en un sistema de ablación láser RIBER LDM-32. Este sistema está formado por tres cámaras de ultra alto vacío (UHV, por sus siglas en inglés) interconectadas entre sí, pero totalmente independientes mediante válvulas de compuerta. El UHV de las cámaras se logra mediante bombas turbomoleculares y bombas iónicas, alcanzándose una presión base en la cámara de introducción de  $10^{-8}$  Torr; y en las cámaras de crecimiento y análisis del orden de  $10^{-10}$  Torr.

i) La *cámara de introducción* se utiliza para la introducción de blancos y sustratos para su posterior análisis y/o depósito.

ii) La *cámara de crecimiento* cuenta con RHEED, elipsometría y una fuente de plasma ASTEX de microondas compacta del tipo ECR, que a su vez funciona como el sistema de introducción y control de gases. Una ventana de cuarzo transparente al UV se usa como puerto de entrada para el láser de excímero que fotoevapora el blanco por ablación. El láser de excímero utilizado para realizar los depósitos es de la marca Lextra modelo 200 con una longitud de onda de 248 nm y duración de 30 ns por pulso. Este modelo permite variar la frecuencia de repetición de 1 a 30 Hz y la energía por pulso de 100 a 800 mJ. El sustrato puede ser rotado durante el depósito mediante un manipulador motorizado para lograr una mayor uniformidad del depósito. Además, la separación entre el blanco y el sustrato puede ser ajustada de 5 a 10 cm. Los blancos se colocan en un portamuestras que cuenta con 4 posiciones dispuestas en forma de revólver, lo que permite que puedan ser intercambiados rápidamente. El portamuestras de los blancos también está motorizado, lográndose con ello

que el haz del láser barra la superficie de una manera uniforme y se evite así la formación de "cráteres". Los barridos se realizan en el plano normal a la formación de la "pluma".

iii) En la *cámara de análisis* se realizan estudios de AES, XPS, EELS y TDS. Está provista de un portamuestras manipulable con dos posiciones, una de las cuales cuenta con un calefactor resistivo para una temperatura de operación máxima de 900 °C. Esto nos permite estudiar el cambio que sufren las películas en su estructura al ser sometidas a un tratamiento térmico. El analizador de electrones de esta cámara es de la marca CAMECA modelo MAC-3. Para realizar AES, la fuente de excitación es un cañón de electrones con una energía incidente de 600 eV a 10 keV. Para los análisis de XPS se cuenta con una fuente de rayos X de ánodo dual magnesio/aluminio con energías en las transiciones K<sub> $\alpha$ </sub> de 1253.6 y 1486.6 eV y anchos de línea de 0.7 y 0.85 eV, respectivamente. Para los estudios de desorción térmica se utilizó un analizador de gases residuales (RGA) marca Balzers modelo QMG 112. Este modelo cuenta con un cuadrupolo con capacidad para medir masas de 0.5 a 200 uma, con una respuesta mayor a 1.33x10<sup>-4</sup> Amp/Torr y sensibilidad para detectar en una presión mínima de 6.67x10<sup>-14</sup> Torr.

#### **II.1.3** Preparación de blancos y sustratos

Como materia prima para la síntesis de las películas de  $CN_x$  se requirió de obleas de silicio (100) y grafito sintetizado pirolíticamente para ser utilizados como sustrato monocristalino y blanco respectivamente, además de nitrógeno molecular usado como gas reactivo.

Antes de colocar el sustrato en la cámara de introducción, este se limpia siguiendo un procedimiento químico con ácidos sulfúrico y fluorhídrico para remover carbón y óxidos. Después se transfiere a la cámara de análisis donde es recocido de 800 a 900 C para eliminar cualquier rastro de óxido "nativo". La cristalinidad del sustrato es analizada por RHEED y su composición por elipsometría en la cámara de crecimiento. El blanco sin limpieza "química" previa, también se colocó en la cámara de introducción y fue transladado a la cámara de crecimiento para limpiarlo de contaminantes por ablación de las primeras capas de su superficie usando el láser de excímero a una fluencia (energía/unidad de área) baja. Para medir la fluencia del láser se usó un medidor de potencia COHERENT LaserMate. Finalmente, fueron transferidos a la cámara de análisis el sustrato y el blanco para verificar que quedaran libres de contaminantes, por medio de AES y XPS.

#### II.1.4 Crecimiento de las películas

Después de ser analizados el sustrato y el blanco, son trasladados a la cámara de crecimiento para la síntesis de las películas de nitruro de carbono ( $CN_x$ ). La estequiometría, estructura molecular y tipos de enlace entre los componentes de las películas de  $CN_x$  fueron estudiados bajo diversas condiciones experimentales. Entre estas cabe mencionar distintos parámetros experimentales del láser, temperatura del sustrato, presión del gas reactivo, etc. La medición de la presión se realizó con un sensor tipo Pirani en el intervalo de 1 a 200 mTorr. Una vez finalizado el depósito, las muestras fueron transferidas a la cámara de análisis para su caracterización.

### **II.2** Caracterización

### II.2.1 Caracterización in situ

La relevancia de la caracterización *in situ* radica en que se analizan las películas obtenidas antes de ser expuestas al medio ambiente, evitando de esta manera posibles alteraciones en su composición química.

Una vez transferidas las películas de  $CN_x$  a la cámara de análisis se determinó su composición elemental y estado químico mediante las espectroscopías de electrones Auger (AES), de fotoelectrones de rayos X (XPS) y de pérdidas de energía electrónica (EELS). Asi mismo, se estudió la estabilidad térmica de las películas en el intervalo de temperatura ambiente hasta 900 C mediante la espectroscopía de desorción térmica (TDS) y XPS.

### II.2.2 Caracterización ex situ

La morfología de los diversos depósitos se estudió mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). La cristalinidad se investigó por medio de difracción de rayos X (XRD) y la estructura molecular y tipo de enlace por Infrarrojo (IR) en su modalidad de reflexión total atenuada (ATR), todo esto de manera *ex situ*.

### II.2.3 Descripción de las técnicas de análisis

#### II.2.3.1 Espectroscopía de electrones Auger (AES)

La espectroscopía de electrones Auger (AES, por sus siglas en inglés) es una técnica de análisis altamente específica para superficies usada normalmente para checar la limpieza de una superficie fresca preparada bajo condiciones de UHV. Otros importantes campos de aplicación incluyen estudios de crecimiento de películas y composición química de superficies, al igual que perfiles de concentración de un elemento químico en particular. Para la mayoría de los materiales, los electrones Auger proveen esencialmente información de la composición de las primeras 10 monocapas de la superficie y en condiciones adecuadas es posible detectar hasta 10<sup>-3</sup> de monocapa (10<sup>4</sup> átomos) con una resolución de 20 nm, esto hace a AES una de las herramientas más importantes para el análisis químico cualitativo de muestras conductoras y semiconductoras, detectándose todos los elementos, excepto hidrógeno, helio y litio.

La espectroscopía de electrones Auger está basada en el efecto Auger descubierto por Meitner y Auger en 1923. Ellos encontraron que si un átomo es ionizado por remoción de un electrón del núcleo, un segundo electrón puede ser expulsado con una energía característica dependiendo del átomo, dejando al átomo doblemente ionizado como se muestra en la figura 5. Este segundo electrón expulsado es el electrón Auger y su energía depende del nivel atómico involucrado y no de la energía inicial de ionización. De aquí que la energía del electrón Auger pueda ser usada para el análisis químico elemental de un material.



Figura 5. Proceso Auger: a) Un electrón en un haz con energía incidente del orden de keV transfieren su energía a un electrón del núcleo permitiendo la ionización del átomo, b) el átomo se reorganiza por transferencia de un electrón de un nivel superior al nivel que ha sido desocupado, c) el átomo se libera del exceso de energía con la expulsión de un electrón de un nivel superior (electrón Auger).

#### II.2.3.2 Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS)

De todos los métodos actuales para la caracterización de superficies, la espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS, por sus siglas en inglés) es la usada más ampliamente. Esta técnica también se conoce como espectroscopía de electrones para análisis químico (ESCA, por sus siglas en inglés).

El experimento básico de XPS se ilustra en la figura 6. La superficie a ser analizada se coloca en un sistema de alto vacío y entonces es irradiada con fotones de rayos X. Los átomos de la superficie emiten de esta forma electrones (fotoelectrones) después de una transferencia directa de energía del fotón a los electrones del núcleo. La energía de los fotoelectrones emitidos está relacionada con el ambiente molecular y atómico del cual ellos se originan, y el número de electrones emitidos está relacionado con la concentración de átomos emisores en la muestra.



Figura 6. Experimento básico de XPS: a) La superficie irradiada por una fuente de fotones de alta energía emitirá electrones. Si la fuente de luz está en el rango de los rayos X, este es un experimento de XPS. b) El fotón de rayos X transfiere su energía a un electrón del núcleo otorgándole suficiente energía para que escape del átomo.

El análisis más elemental de una superficie con XPS nos proporciona información cualitativa y cuantitativa de todos los elementos presentes (excepto H, He y Li). Aplicaciones más sofisticadas del método nos proporcionan información más detallada acerca del estado químico y número de coordinación de los átomos de la superficie. Es decir, XPS puede ser utilizada para:

- identificación de todos elementos (excepto H, He y Li) presentes en la muestra,
- análisis de la concentración atómica relativa de los elementos,
- corrimientos químicos (un átomo en diferente ambiente químico, diferente estado de oxidación, diferente sitio en la red, etc.),
- perfiles de concentración, etc.
XPS puede ser utilizada para estudiar cualquier material en estado sólido, incluyendo aislantes, tales como vidrios y polímeros. Esta técnica no produce ningún daño a la superficie; es decir, las propiedades físicas y químicas de la muestra no cambian durante las mediciones.

La expresión que involucra la conservación de la energía durante el proceso de interacción del fotón de rayos X con el electrón del átomo está descrita por:

$$KE = hv - BE - \phi_s$$

donde BE es la energía de enlace del electrón en el átomo, hv es la energía por fotón de la fuente de rayos X, KE es la energía cinética de los electrones emitidos (que es medida por el espectrómetro de XPS) y  $\phi_s$  es la función de trabajo del espectrómetro. La función de trabajo es particular para cada instrumento de XPS. Este término expresa la energía adicional requerida después del proceso de ionización para lograr que el electrón sea expulsado de la superficie hacia el medio circundante.

De esta forma, la energía cinética medida del electrón será indicativa del elemento del cual procede y del entorno químico en el que se encuentra.

#### II.2.3.3 Espectroscopía de pérdidas de energía electrónica (EELS)

La espectroscopía de pérdidas de energía electrónica (EELS, por sus siglas en inglés) se refiere a un tipo de espectroscopía en la cual la dispersión inelástica de los electrones se usa para estudiar las excitaciones de adsorbatos en superficies o películas delgadas de sólidos. La experimentación involucra la preparación de un haz de electrones más o menos monoenergético, la dispersión de electrones sobre la superficie de un sólido o película delgada y el análisis de energía de los electrones inelásticamente dispersados en un cierto ángulo a través de un analizador de electrones. El proceso de dispersión inelástica de electrones da lugar a diferentes tipos de excitaciones en la superficie de un sólido debido a la transferencia (pérdida) de energía de los electrones en el material; las cuales pueden ser observadas en un espectro típico de pérdidas de energía en el rango de energía de algunos meV a más de  $10^3$  eV como se muestra en la figura 7.



Figura 7. Principales excitaciones que pueden contribuir a un espectro típico de pérdidas de energía.

Específicamente, existen tres regiones en un espectro de pérdidas de energía:

(i) Pérdidas de unos cuantos meV a unos cientos de meV debidas predominantemente a excitaciones vibracionales (fonones).

(ii) Pérdidas de energía entre 1 y 50 eV que provocan excitaciones del plasma (plasmones)

y transiciones electrónicas interbandas.

(ii) En el régimen de altas energías (más de 50 eV) uno puede encontrar excitaciones a nivel del núcleo, por lo que es posible identificar que elementos están presentes en la muestra, su composición química, estado químico, número de coordinación y estructura de bandas.

Dado que existen tantas características dentro de un espectro de pérdidas de energía, EELS puede ser usada en la completa caracterización de un material.

#### II.2.3.4 Espectroscopía de desorción térmica

Una gran cantidad de información acerca de los procesos de adsorción y reacciones químicas superficiales se derivan de experimentos de desorción. Todas las técnicas de desorción tienen en común el hecho de que una superficie limpia bajo condiciones de ultra alto vacío (UHV) se expone a una atmósfera bien definida de gas o a un haz molecular. Posteriormente, la desorción de los adsorbatos resultantes se lleva a cabo mediante un calentamiento térmico de la superficie o por radiación de luz o partículas energéticas.

La más simple de todas las técnicas de desorción se conoce como *espectroscopía de desorción térmica* (TDS, por sus siglas en inglés), en la cual un calentamiento térmico del adsorbato que cubre la superficie da lugar a la desorción. La medida del incremento en la presión dentro de la cámara de UHV como función de la temperatura de la muestra proporciona información interesante acerca de la energía de desorción, etc. En el experimento más simple, la temperatura de la muestra se incrementa linealmente como función del tiempo, comenzando con una temperatura inicial  $T_o$ . La medida de la presión

como función de la temperatura de la muestra alcanza un máximo a una temperatura característica  $T_p$  y decrece cuando el cubrimiento de la superficie disminuye debido a la desorción, como se muestra en la figura 8.



Figura 8. Descripción cualitativa de un experimento de espectroscopía de desorción térmica (TDS). (a) La temperatura de la muestra se incrementa linealmente con el tiempo, comenzando con una temperatura inicial  $T_{0}$ . (b) Debido a la desorción, la presión en la cámara de UHV se incrementa y decrece nuevamente con el incremento en la temperatura de la muestra.

Además de determinar las energías de desorción mediante experimentos de TDS, uno puede obtener información acerca del orden de los procesos de desorción. Un corrimiento en los picos de desorción con una variación en el cubrimiento inicial indica un proceso de desorción de orden mayor a 1.

#### II.2.3.5 Espectroscopía de infrarrojo (IR)

La espectroscopía de infrarrojo (IR, por sus siglas en inglés) es un técnica analítica que se utiliza ampliamente en la identificación de materiales, determinación de la composición de mezclas, monitoreo del curso y extensión de reacciones y en la deducción de estructuras moleculares.

La espectroscopía de infrarrojo se basa en el hecho de que las moléculas tienen frecuencias específicas asociadas con vibraciones internas de grupos de átomos. Estas frecuencias ocurren en la región infrarroja del espectro electromagnético de 4000 cm<sup>-1</sup> a 400 cm<sup>-1</sup>. Cuando una muestra se coloca bajo un haz de radiación infrarroja, la muestra absorbe radiación a valores correspondientes a frecuencias vibracionales moleculares. Un espectro de infrarrojo mide las frecuencias a las que la radiación es absorbida, y este resultado se grafica como energía absorbida contra frecuencia, esto es lo que se conoce como el espectro IR del material. La identificación de una sustancia es posible debido a que diferencias en la estructura química de los materiales dan origen a vibraciones características, las cuales nos proporcionan un espectro infrarrojo único, esto es, una "huella dígital" para cada material. Estas frecuencias características nos permiten determinar si un grupo funcional está presente o ausente en una estructura química.

#### Aplicaciones de IR al análisis de superficies

Entre las principales técnicas empleadas en el análisis de superficies por medio de IR se encuentra la reflectancia total atenuada (ATR, por sus siglas en inglés). En ella, la muestra se pone en contacto óptico con un prisma como se muestra en la figura 9a. La luz entra en el prisma (transparente al IR) a un ángulo mayor que el ángulo crítico y bajo múltiples reflexiones internas el haz el totalmente reflejado y atenuado sobre la interfase del prisma y la muestra. En los puntos de reflexión la luz penetra una pequeña distancia dentro de la película, la profundidad depende de la diferencia entre los índices de refracción del prisma ( $\eta_1$ ) y la muestra ( $\eta_2$ ) y el ángulo de incidencia. La luz que sale del prisma es atenuada a frecuencias específicas correspondientes a la absorción de la muestra, esto nos proporciona un espectro similar a un espectro IR por transmisión. Esta técnica requiere buen contacto óptico entre la muestra y el prisma de ATR. Los materiales más comúnmente utilizados como prismas de ATR son KRS-5 (Tantalio-Bromo-Ioduro-5), germanio, selenuro de zinc, silicio, bromuro de plata, zafiro sintético y diamante (usado principalmente en la región de infrarrojo lejano).





Figura 9. Diagrama esquemático para un aparato de ATR. (a) Una reflexión en elemento hemisférico, (b) múltiples reflexiones en un elemento paralelogramo.

## **III. RESULTADOS**

No conseguir lo que uno quiere es, a veces, un golpe de suerte.

Yerena Muiños

### **III. RESULTADOS**

Las películas delgadas de  $CN_x$  sintetizadas por ablación laser fueron analizadas por una serie de espectroscopías *in situ* y *ex situ* con la finalidad de estudiar varias de sus propiedades, incluyendo estructura, composición, estados de oxidación y estabilidad. Para ello, el capítulo de resultados se dividió en cuatro secciones: (1) *Morfología y cristalinidad*, (2) *Composición química*, (3) *Estado químico del carbono y nitrógeno* y (4) *Estabilidad térmica*.

Para los resultados reportados en la primera sección se utilizó la microscopía electrónica de barrido (SEM) y la difracción de rayos X (XRD) como técnicas que nos permiten analizar de manera macroscópica la topografía de una superfice (tamaño de granos, macropartículas, rugosidad, etc.) y de forma microscópica la presencia de una estructura definida (cristales) respectivamente. En la segunda sección, se determinó la composición química de las películas a diferentes presiones de nitrógeno mediante la espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) y la espectroscopía de electrones Auger (AES). En la sección de estado químico del carbono y nitrógeno se utilizó XPS como la técnica idónea en la obtención de energías de enlace, y por medio de Origin 5.0 se deconvolucionaron los picos obtenidos por XPS tanto de carbono como de nitrógeno. La sección de estabilidad térmica es la parte central del presente trabajo, en ésta se describe el uso de diversas técnicas in situ complementarias, tales como XPS, AES, EELS, TDS y ATR llevada a cabo de manera *ex situ*; en el estudio de los cambios que sufre en el estado químico el carbono y nitrógeno de las películas delgadas de CNx como función de la temperatura de recocido.

Es conveniente mencionar que todos los análisis de las películas de  $CN_x$  se llevaron a cabo utilizando como muestra prototipo una película de  $CN_x$  sintetizada a 100 mTorr de presión de nitrógeno y temperatura ambiente (temperatura del sustrato), excepto los resultados presentados en la sección III.2. Esto debido a que la incorporación de nitrógeno a partir de 45 mTorr de presión permanece constante.

#### III.1 Morfología y cristalinidad

En la búsqueda de alguna evidencia de cristalinidad se realizaron análisis *ex situ* de XRD y SEM a las películas de  $CN_x$  sintetizadas a 100 mTorr de presión de nitrógeno. Por inspección visual se observaron películas de color uniforme con diferentes tonalidades (de azul a café) de acuerdo a la temperatura utilizada. Los resultados de las micrografías de SEM revelan una superficie llana sin ningún indicio de macropartículas asociadas al proceso de exfoliación, típico en ablación láser. Tampoco se encontró rugosidad en el límite de resolución del aparato empleado, siendo las imágenes carentes de todo contraste.

Por su parte, los resultados de XRD muestran un solo pico a  $2\theta = 69.150^{\circ}$ (0.136 nm) como se muestra en la figura 10, el cual se corresponde con el valor teórico de  $2\theta = 69.133^{\circ}$  del plano (400) del silicio (Acta cristalográfica 75-0590, JCPDS-International Centre for Diffraction Data). Este pico ya se esperaba debido a que se utilizaron obleas de silicio (100) como sustrato en la síntesis de las películas de CN<sub>x</sub>. Ningún indicio de cristalinidad se observó en las películas, de aquí que se considera que las películas reportadas en este trabajo son amorfas. Cabe mencionar que XRD es una técnica que analiza todo el volumen de la muestra. Es muy complicado caracterizar únicamente la superficie por difracción de rayos X. De aquí que el hecho de que solo se haya detectado un patrón para Si, no necesariamente implica que no existan pequeños cristales en la superficie.



Figura 10. Espectro típico de XRD para una película delgada de CN<sub>x</sub> sintetizada a 100 mTorr de presión de nitrógeno.

### **III.2** Composición química

Uno de los parámetros más importantes en la evaluación de la calidad de las películas de  $CN_x$  es la determinación de la cantidad de nitrógeno incorporado.

Entre las técnicas usadas más frecuentemente para determinar la composición química de las películas de  $CN_x$  se encuentran la espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) y la espectroscopía de electrones Auger (AES), las cuales son altamente sensibles a la superficie.

La figura 11 muestra un espectro típico de XPS de alta resolución para una película delgada de  $CN_x$ . Se observan dos picos bien definidos a 395 y 280 eV de energía de enlace asociados a  $N_{1s}$  y  $C_{1s}$  respectivamente, observándose las transiciones Auger KLL a 877 y 995 eV respectivamente. Además es posible observar un pequeño pico a 528 eV de energía de enlace asociado a O. Mediante este espectro podemos concluir que la composición química de las películas sintetizadas es de carbono y nitrógeno casi exclusivamente, con una insignificante contaminación de oxígeno.



Figura 11. Espectro típico de XPS para una película delgada de  $CN_x$  sintetizada a 100 mTorr de presión de  $N_2$  antes del tratamiento térmico.

En la figura 12 se muestra la cuantificación de los espectros XPS para películas delgadas de  $CN_x$  sintetizadas por ablación láser a diferentes presiones de nitrógeno. La presión de nitrógeno se varió de 10 a 200 mTorr, observándose que la incorporación de nitrógeno en las películas aumenta linealmente a bajas presiones (<45 mTorr). A presiones mayores a 45 mTorr se alcanza un punto de saturación en el cual el contenido de nitrógeno

en las películas permanece constante. El límite de saturación ocurre cuando la concentración atómica de nitrógeno es del 28%. Esto corresponde a una concentración relativa de nitrógeno a carbono máxima de x = 0.39 (x = [N]/[C]).



Figura 12. Concentración atómica de carbono y nitrógeno determinada por XPS como función de la presión de nitrógeno.

#### III.3 Estado químico del Carbono y Nitrógeno

El estudio del estado químico del carbono y nitrógeno se realizó empleando la *espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS)* en el análisis de películas delgadas de CN<sub>x</sub> sintetizadas a 100 mTorr de presión de nitrógeno. La figura 13 muestra los espectros XPS de alta resolución para los picos 1s de nitrógeno y carbono. Los resultados de la



Figura 13. Deconvolución de los espectros de alta resolución de los picos 1s de carbono y nitrógeno para una película delgada de  $CN_x$  a 100 mTorr de presión de  $N_2$ .

deconvolución de N<sub>1s</sub> muestran la presencia de al menos 3 estados químicos diferentes centrados a energías de enlace de 402.4, 400.4 y 398.6 eV respectivamente, con un FWHM de 1.7 eV. Estos estados químicos ya han sido observados por otros autores en películas de  $CN_x$  prepararadas por diversas técnicas y denotados por  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$  (Gouzman *et al.*, 1994).

La deconvolución del pico 1s de carbono muestra de igual forma tres contribuciones centradas a 289.1, 286.7 y 285.1 eV respectivamente, las cuales no fueron estudiadas en detalle debido a la gran controversia que existe respecto a su interpretación (S. Muhl *et al*, 1999). La base de datos de polímeros de Beamson y Briggs indica que la posición del pico 1s del carbono depende críticamente de una manera impredecible del ambiente local de los átomos de carbono (S. Muhl *et al*, 1999).

#### **III.4 Estabilidad térmica**

#### III.4.1 Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS)

Dada la posibilidad de que exista la anhelada fase  $\beta$ -C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> como ha sido reportada por algunos autores a partir de resultados de deconvolución como los obtenidos en este trabajo (I. Gouzman *et al.*, 1994; D. Marton *et al.*, 1995; A.K. Sharma *et al.*, 1997; etc.), se procedió a someter las películas de CN<sub>x</sub> sintetizadas en un ambiente a 100 mTorr de presión de N<sub>2</sub> a un tratamiento térmico en el intervalo de temperatura ambiente a 900 °C.

Las figuras 14 y 15 muestran la evolución *in situ* de los espectros XPS de los picos 1s de carbono y nitrógeno a medida que se incrementa la temperatura de la película delgada de  $CN_x$ . Se muestran las curvas obtenidas a temperatura ambiente, 100, 300, 500, 600, 700, 750 y 900 °C.



Figura 14. Evolución del espectro XPS del pico de  $C_{1s}$  para una película delgada típica de  $CN_x$  a 100 mTorr de presión de  $N_2$  como resultado de un tratamiento térmico de temperatura ambiente a 900 °C (las curvas se desplazan de izquierda a derecha de acuerdo al incremento en la temperatura).



Figura 15. Evolución del espectro XPS del pico  $N_{1s}$  para una película delgada típica de  $CN_x$  a 100 mTorr de presión de  $N_2$  como resultado de un calentamiento de temperatura ambiente a 900°C (las curvas se desplazan de arriba hacia abajo de acuerdo al incremento en la temperatura).

La primer característica que se observa es la disminución en la concentración de carbono y nitrógeno en la película de  $CN_x$  con el incremento en la temperatura. Por otro lado, se observa que la forma del pico de  $N_{1s}$  cambia de manera drástica, ocurriendo simultáneamente un desplazamiento del pico de  $C_{1s}$  de 285.7 eV a 284.8 eV, lo que parece indicar un proceso de grafitización (K. Yamamoto *et al.*, 1999).

Un análisis más detallado de estos resultados se realizó a partir de la deconvolución de los espectros XPS del pico de  $N_{1s}$  a diferentes temperaturas como se muestra en la figura 16.



Figura 16. Deconvolución de los espectros XPS de alta resolución para el pico 1s de nitrógeno a varias temperaturas.

Los resultados de la deconvolución muestran que los diferentes estados químicos del nitrógeno  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$  permanecen centrados alrededor de 402.7, 400.5 y 398.4 eV respectivamente durante todo el tratamiento térmico (esto utilizando un FMHW de 1.7 eV), observándose solamente cambios en la concentración de cada uno de ellos.

La figura 17 muestra la concentración de nitrógeno total y de cada uno de los diferentes estados químicos del nitrógeno ( $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$ ) calculados a partir de la deconvolución de los espectros XPS de alta resolución del N<sub>1s</sub> como función de la temperatura.



Figura 17. Concentración de nitrógeno total y nitrógeno α, β y γ como función de la temperatura.

A temperatura ambiente la concentración máxima alcanzada por los estados  $\beta$  (~400.5 eV) y  $\gamma$  (~398.4 eV) es del 12 y 14% respectivamente, posteriormente la concentración de los estados  $\beta$  y  $\gamma$  disminuyen ligeramente al variar la temperatura de temperatura ambiente a 100 °C. De 100 °C a 500 °C las concentraciones de estos estados se mantienen prácticamente constantes. A temperaturas mayores a 500 °C se observa una disminución drástica en la concentración de ambos estados, pero de manera mucho más marcada en el estado  $\gamma$ . Este decremento es de tal forma que cuando se alcanza una temperatura de recocido de 750 °C la concentración de cada uno de ellos es prácticamente la misma, obteniéndose una concentración final del estado  $\beta$  a 900 °C inclusive mayor que la del estado  $\gamma$ . Por su parte, la concentración del estado  $\alpha$  (~402.7 eV) permanece prácticamente constante todo el calentamiento.

#### III.4.2 Espectroscopía de electrones Auger (AES)

La figura 18 muestra los espectros Auger de una película delgada de  $CN_x$ sintetizada a 100 mTorr de presión de nitrógeno antes y después de un tratamiento térmico de temperatura ambiente hasta 900 °C. El valor de la concentración relativa de nitrógeno respecto a carbono ([N]/[C]) muestra una disminución drástica de 0.35 a 0.08 después del tratamiento, lo cual concuerda cualitativamente con los resultados obtenidos por XPS ([N]/[C]=0.39) para la película de  $CN_x$  antes del proceso de calentamiento.



# Figura 18. Espectros AES para una película delgada típica de CN<sub>x</sub> antes y después de un proceso de calentamiento de temperatura ambiente hasta 900 °C.

Es importante hacer notar el cambio en la forma que ha sufrido el pico de carbono en la región de 250 eV a 280 eV después del calentamiento. Esto sugiere una variación en el estado electrónico de las películas, indicando con ello un cambio en el estado químico del carbono.

#### III.4.3 Espectroscopía de pérdidas de energía de electrónica (EELS)

La figura 19 muestra los correspondientes espectros EELS de la misma película analizada por AES. Se observa antes y después del proceso de calentamiento un pico ancho centrado alrededor de 23 eV, el cual se atribuye a la frecuencia de resonancia de los electrones  $\pi+\sigma$ . Después del tratamiento se observa una transición a 4.7 eV, la cual es asociada a transiciones  $\pi+\pi^*$  características de grafito pirolítico (Rossi *et al.*, 1994).



Figura 19. Espectros EELS para una película de  $CN_x$  depositada a 100 mTorr de presión de  $N_2$  antes y después de un tratamiento térmico hasta 900 °C.

#### III.4.4 Espectroscopía de desorción térmica (TDS)

Con la finalidad de inferir las reacciones químicas superficiales que ocurrieron y las especies químicas que se formaron durante la síntesis de películas delgadas de  $CN_x$  mediante ablación láser a 100 mTorr de presión de nitrógeno, éstas se sometieron a un estudio *in situ* de desorción térmica.

La figura 20 muestra los resultados obtenidos después de someter una de las películas a un primer calentamiento en el intervalo de temperatura ambiente a 500 °C. Se observa una amplia variedad de masas desorbidas después de este tratamiento, tales como 1, 12, 14, 16, 18, 24, 26, 27, 28, 38, 40, 44 y 52 uma, etc. que pueden ser asociadas a H, C, N, O, H<sub>2</sub>O, C<sub>2</sub>, CN, HCN, N<sub>2</sub>, CNC, NCN, CO<sub>2</sub> y C<sub>2</sub>N<sub>2</sub> respectivamente.

Debido a que la distancia entre el portamuestras y la apertura de entrada del QMS es de aproximadamente 7.5 cm y ésta no está protegida de material espurio, las especies detectadas por el cuadrupolo no provienen solamente de la película (en el espectro XPS de alta resolución de la película se observa solamente carbono, nitrógeno y un poco de oxígeno como se muestra en la figura 11). De aqui que se procedió a dejar enfriar la película hasta temperatura ambiente para después someterla a un segundo calentamiento en el intervalo de temperatura ambiente a 900 °C. De esta manera se logró filtrar el material desorbido por el portamuestras y contaminantes de la cámara que apantallaba el espectro de desorción térmica del primer calentamiento. Con esto, el espectro obtenido de TDS en el segundo calentamiento es únicamente de las especies químicas provenientes de la película y no de contaminantes en la cámara. En la figura 21 se muestra el espectro de TDS para el segundo calentamiento en el intervalo de temperatura ambiente a 500 °C.



Figura 20. Espectro de desorción térmica del primer calentamiento de Tamb a 500 °C de una película delgada de  $CN_x$  sintetizada a 100 mTorr de presión de nitrógeno.



Figura 21. Espectro de TDS para el segundo calentamiento en el intervalo de temperatura ambiente a 500 °C para una película delgada de  $CN_x$  a 100 mTorr de presión de  $N_2$ .

Como se puede observar la señal de cualquier especie es prácticamente insignifante hasta 500 C. A partir de esta temperatura aparecen picos a 1, 12, 14, 24, 26, 27, 28 y 52 uma, los cuales pueden ser asociados a H, C, N, C<sub>2</sub>, CN, HCN, N<sub>2</sub> y C<sub>2</sub>N<sub>2</sub>.

El pico observado a 52 uma asociado a  $C_2N_2$  (cianógeno) es particularmente notable, ya que da indicio de que un proceso de cianogénesis ocurre durante la síntesis de las películas delgadas de  $CN_x$ . En la figura 22 se muestra el espectro de TDS del segundo calentamiento en el intervalo de temperatura de 500 a 900 °C. Se observa la aparición de dos nuevos picos a 38 y 40 uma a partir de 600 °C, asociados a estructuras tipo CNC y NCN respectivamente. Esto indica la posible formación de estructuras tipo paracianógeno, una forma polimerizada del cianógeno (-C-N-C-N-C-N-) durante la sintesis de las películas de CN<sub>x</sub>.



Figura 22. Espectro de TDS para el segundo calentamiento de 500 a 900 °C para una película delgada de  $CN_x$  sintetizada a 100 mTorr de presión de  $N_2$ .

A partir de 600 °C también es posible observar la aparición de un pico a 44 uma asociado a  $CO_2$  y otro a 53 uma asociado a  $C_2N_2$  pero en una forma isotópica.

Las figuras 23, 24 y 25 muestran la intensidad de las masas desorbidas de 12,14,16 y 18; 24, 26, 27 y 28; 38, 40, 44, 52 y 53 uma respectivamente como función de la temperatura tanto del primero (1) como del segundo calentamiento (2).



Figura 23. Intensidad de las masas desorbidas de 12, 14, 16 y 18 uma como función de la temperatura del primero (1) y segundo (2) calentamiento.

En la figura 23 se observa que las intensidades de las masas desorbidas de 12 y 14 uma (asociadas a C y N) son muy similares tanto en el primero como segundo calentamiento. La intensidad de la masa de 16 uma (asociada a O) es significativamente menor que la de 12 y 14 uma en el primer calentamiento y ligeramente menor en el segundo. La intensidad de la masa de 18 uma (asociada a H<sub>2</sub>O) es importante solamente hasta que se alcanzan temperaturas elevadas (mayores a 600 °C).



Figura 24. Intensidad de las masas desorbidas de 24, 26, 27 y 28 uma como función de la temperatura del primero (1) y segundo (2) calentamiento.

En la figura 24 se observa que las intensidades de las masas desorbidas de 24, 26, 27 y 28 uma (asociadas a C<sub>2</sub>, CN, HCN, N<sub>2</sub>) siguen un comportamiento muy similar tanto en el primero como segundo calentamiento, con excepción de la masa de 24 uma que en el primer calentamiento es apreciablemente menor.



Figura 25. Intensidad de las masas desorbidas de 38, 40, 44, 52 y 53 uma como función de la temperatura del primero (1) y segundo (2) calentamiento.

En la figura 25 se observa que durante el primer calentamiento la masa de 52 uma (asociada a  $C_2N_2$ ) es la más notoria a bajas temperaturas, alcanzando una intensidad máxima a partir de 200 °C. Las masas de 38, 40, 44 y 53 uma solo son apreciables a temperaturas mayores a 400 °C. Durante el segundo calentamiento, nuevamente la señal de la masa de 52 uma desde bajas temperaturas es la más intensa (mayores a 400 °C), mientras que las masas de 38, 40, 44 y 53 uma alcanzan una intensidad máxima solamente hasta temperaturas mayores a 600 °C. Esto parece indicar la formación de cianógeno y estructuras tipo paracianógeno durante la síntesis de películas delgadas de  $CN_x$  (J.J. Cuomo *et al.*, 1979; F. Weich *et al.*, 1999).

#### III.4.5 Espectroscopía de infrarrojo (Reflectancia total atenuada, ATR)

La espectroscopía infrarrojo, en su modalidad de reflectancia total atenuada fue utilizada de manera *ex situ* como técnica auxiliar en la determinación del tipo de enlace formado entre carbono y nitrógeno y su evolución durante el tratamiento térmico en el intervalo de temperatura ambiente a 900 °C. En la figura 26 se muestra el espectro IR obtenido para una película de CN<sub>x</sub> sintetizada a 100 mTorr de presión de nitrógeno y temperatura ambiente, 200 y 900 °C. Los picos en la región de 2950 a 2830 cm<sup>-1</sup> son característicos de enlaces C-H, típicos en las películas de CN<sub>x</sub> (T.R. Lu *et al.*, 1999). En la región comprendida entre 2390 y 2280 cm<sup>-1</sup> en la curva a temperatura ambiente se observa la presencia de tres picos. Todo parece indicar un traslape y desplazamiento entre la frecuencia de vibración del CO<sub>2</sub> (2360 cm<sup>-1</sup>) y el cianógeno (C<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, 2340 cm<sup>-1</sup>) (National Institute of Standards and Technology, NIST). En la región de 1800 a 1400 cm<sup>-1</sup> no puede distinguirse ningún tipo de enlace debido a un ensanchamiento provocado por la presencia de humedad ( $H_2O$ ) en las películas.



Figura 26. Espectro de ATR para una película delgada de  $CN_x$  sintetizada a 100 mTorr de presión de nitrógeno y temperatura ambiente, 200 y 900 °C.

A 200 °C en el espectro de ATR también se observa la presencia de  $CO_2$  alrededor de 2360 cm<sup>-1</sup>. En esta película no hay vapor de agua absorbido como se esperaba, esto nos permite observar la presencia de una banda a 1574 cm<sup>-1</sup>, la cual no puede determinarse exactamente a que grupo funcional pertenece debido al traslape entre las vibraciones del doble enlace C=C y C=N. A 1388 cm<sup>-1</sup> se observa un pico asociado a enlaces simples C-N.

Finalmente, a 900 °C el espectro de ATR solo muestra la presencia de enlaces C-H y CO<sub>2</sub>. Esto concuerda con los resultados obtenidos por XPS, AES y TDS ya que a esta temperatura la concentración de nitrógeno en la película es despreciable y la mayoría del  $C_2N_2$  presente en la película de CN<sub>x</sub> durante el tratamiento térmico se habrá desorbido.

## **IV. DISCUSIONES**

Para las personas creyentes, Dios está al principio; para los científicos, al final de todas las reflexiones.

Max Planck

### **IV. DISCUSIONES**

La sección anterior describe los resultados experimentales encontrados en este trabajo. A excepción de la figura 12, las figuras en el capítulo III corresponden a películas de  $CN_x$  sintetizadas a 100 mTorr de presión de  $N_2$  sobre un sustrato de silicio (100) a temperatura ambiente. Algunas de estas figuras muestran los resultados obtenidos por diversas técnicas después de un tratamiento térmico en el intervalo de temperatura ambiente a 900 °C.

Los resultados obtenidos por XRD no muestran evidencia de alguna fase cristalina presente en la película como se observa en la figura 10. Estos resultados no son del todo concluyentes debido a que XRD es una técnica que analiza todo el volumen de la muestra. De aquí que es muy complicado caracterizar únicamente la superficie por difracción de rayos X ya que la señal de ésta es mucho más débil que la correspondiente al sustrato. Es decir, el hecho de que se haya detectado solamente señal para silicio no excluye la posibilidad de que pudieran existir pequeños cristales de CN<sub>x</sub> en la superficie.

Los resultados mostrados en la figura 12 corresponden a la cuantificación de nitrógeno y carbono incorporado a las películas de  $CN_x$  sintetizadas en presencia de nitrógeno molecular, variando la presión de nitrógeno de 10 a 200 mTorr. De los datos de XPS se observa que se llega a un límite superior alrededor del 28% para la incorporación de nitrógeno, lo que corresponde a una estequiometría de  $CN_{0.39}$  ([N]/[C]=0.39), muy lejana de la estequiometría ideal  $CN_{4/3}$ . Los resultados obtenidos por AES son muy similares, encontrándose una concentración relativa de nitrógeno a carbono de 0.35. Este valor concuerda con lo obtenido por otros autores utilizando diversas técnicas de depósito

(F. Rossi *et al.*, 1994; K. Yamamoto *et al.*, 1999; etc.). Por otro lado, Weich *et al.* utilizando cálculos de primeros principios de dinámica molecular donde consideran varias configuraciones al azar con estequiometrías de 0% a 57% de contenido de nitrógeno y densidades de 1.5 a 4.0 g/cm<sup>3</sup>, determinaron que un contenido de nitrógeno por abajo del 40% sería el límite superior de incorporación (F. Weich *et al.*, 1997).

Los resultados de la deconvolución de  $N_{1s}$  de los espectros de XPS muestran la presencia de 3 diferentes estados químicos para el nitrógeno centrados a una energía de enlace de 402.4, 400.4 y 398.6 eV respectivamente, como se observa en la figura 13. Estos picos ya han sido observados por otros autores (I. Gouzman *et al.*, 1994; F. Rossi *et al.*, 1994; D. Marton *et al.*, 1995) en películas de CN<sub>x</sub> preparadas por diversas técnicas.

Estos resultados experimentales reportados por diversos autores en la literatura no están en conflicto pero si su interpretación. Rossi *et al.* deconvolucionan el espectro de N<sub>1s</sub> en 3 picos centrados a 402.4, 400.1 y 398.2 eV respectivamente. Por comparación con el espectro de XPS obtenido para las fibras de poliacrilonitrilo, ellos atribuyen un doble (C=N) y triple (C=N) enlace a los picos centrados a 400.1 y 398.2 eV respectivamente (F. Rossi *et al.*, 1994). Gouzman *et al.*, por su parte, distinguen tres diferentes estados químicos del nitrógeno: ~402 eV, ~400 eV y ~398 eV, los cuales son denotados como  $\alpha$ ,  $\beta$ y  $\gamma$  respectivamente. Basados solamente en consideraciones de electronegatividad, sugieren que el estado  $\alpha$  es el más neutral y corresponde a alguna configuración de nitrógeno enlazado. El estado  $\beta$  por su parte, está relacionado con un enlace casi no polarizado carbono-nitrógeno como el que se esperaría en  $\beta$ -C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. El estado  $\gamma$  lo relacionan con grupos tipo cianuro, esto basado en datos de XPS publicados por NIST (I. Gouzman *et al.*,

54
1994). Marton et al. por otro lado, están de acuerdo con Rossi en asignar un doble enlace C=N al pico centrado en 400.0 eV de energía de enlace. Sin embargo, ellos asocian la fase  $C_3N_4$  con el pico centrado a una energía de enlace de 398.3 eV. El pico centrado en 402 eV lo asocian con enlaces N-O o N-N (D. Marton et al., 1995). Weich et al. concluyen que sus simulaciones de dinámica molecular apoyan la asignación de enlaces tipo cianuro al pico de N<sub>1s</sub> centrado en 398 eV de energía, dado que existe una tendencia sistemática hacia la descoordinación del carbono y nitrógeno en las películas de CN<sub>x</sub> de alta densidad. Esto contraviene la posible síntesis de fases de baja compresibilidad como C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, infiriendo que se pueden formar estructuras tipo paracianógeno (F. Weich et al., 1997). Souto et al. por su parte, emplean cálculos de primeros principios en la determinación de la densidad de estados (DOS) y energías de enlace de moléculas que contienen C y N (Souto et al., 1998). También comparan las energías de enlace de N<sub>1s</sub> de varias estructuras moleculares obtenidas experimentalmente con sus resultados y concluyen que el pico centrado a una energía de 398.2 eV tiene una configuración parecida a la encontrada en  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, mientras que el pico localizado a una energía de 400.5 eV tiene una configuración tipo grafito. Esta conclusión contradice los resultados obtenidos por Weich et al. y Gouzman et al.

De acuerdo a lo anterior, la asignación de las fases  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$  es aún una cuestión en debate, por lo que no es posible concluir en base a medidas de energías de enlace obtenidas por XPS el tipo de material (estructura molecular) del que se trata. Por ello, tratando de inferir el tipo de material depositado en las películas, se realizó un estudio *in situ* de estabilidad térmica en el intervalo de temperatura ambiente a 900°C, siguiendo la

evolución del material por medio de las técnicas de XPS, AES, EELS y TDS, e IR de manera *ex situ*.

Las figuras 14 y 15 muestran los espectros de alta resolución de XPS para el pico 1s de carbono y nitrógeno respectivamente, a varias temperaturas de calentamiento. Se aprecia un corrimiento en el pico de  $C_{1s}$  de 285.7 a 284.8 eV, lo que parece indicar un proceso de grafitización para el carbono, el cual ya ha sido observado por otros autores (K. Yamamoto *et al.*,1999). Por otro lado, se observa una gran pérdida en la concentración de nitrógeno y la aparición de dos picos a partir de una temperatura de calentamiento de 100 °C.

Los espectros que se muestran en la figura 15 para el N<sub>1s</sub> se deconvolucionaron en la figura 16, observándose como los estados  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$  permanecen centrados alrededor de 402.7, 400.5 y 398.4 eV respectivamente durante todo el tratamiento térmico, cambiando solamente la concentración de cada uno de ellos. En la figura 17 se observa la evolución en la concentración de cada uno de los diferentes estados  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$ . A temperatura ambiente el estado  $\gamma$  es el de mayor intensidad. A partir de 500 °C tanto el estado  $\gamma$  como el estado  $\beta$  sufren una disminución en su concentración pero de manera más drástica el estado  $\gamma$ . La disminución es tal forma que a 750 °C la concentración de ambos estados es prácticamente la misma. A 900 °C la concentración del estado  $\beta$  resulta inclusive mayor que la del estado  $\gamma$ . Por su parte, la concentración del estado  $\alpha$  permanece prácticamente constante.

De estos resultados podemos inferir que existe algún mecanismo mediante el cual el estado  $\gamma$  se convierte en el estado  $\beta$ , ya que no existe ninguna fuente de nitrógeno durante todo el calentamiento. Así que la única forma mediante la cual un estado puede aumentar su concentración es por la transformación de un estado en otro.

En la figura 27 se muestra la concentracion relativa de N<sub> $\beta$ </sub> a N<sub> $\gamma$ </sub> como función de la temperatura de calentamiento. Un ajuste simple revela que la dependencia de la relación de concentraciones con respecto a la temperatura sigue un crecimiento exponencial. En esta figura al igual que en la figura 17, también se aprecia como las principales transformaciones ocurren a temperaturas mayores a 500 °C.



Figura 27. Concentración relativa de los estados  $\beta$  y  $\gamma$  del pico de N<sub>1s</sub> como función de la temperatura de calentamiento.

La naturaleza de este ajuste (exponencial) sugiere procesos de desorción y reacción en las películas de  $CN_x$  via cinética de primer orden durante el tratamiento térmico.

Los resultados de AES en la figura 18 muestran una gran pérdida de nitrógeno después del tratamiento térmico, lo cual concuerda cualitativamente con lo obtenido por XPS. También es posible observar el cambio drástico que ha sufrido en la forma el pico de carbono, resultando después del tratamiento térmico un pico característico del grafito.

En la figura 19 se muestran los correspondientes espectros EELS de la misma película analizada por AES. Se observa una transición a 4.7 eV después del proceso de calentamiento que se asocia a transiciones  $\pi$ + $\pi^*$  características de grafito pirolítico (Rossi *et al.*, 1994), lo cual concuerda con los resultados obtenidos por AES.

Las graficas 20, 21 y 22 muestran los resultados de TDS obtenidos para el primero y segundo calentamiento. Se observa una gran cantidad de masas desorbidas cuyas intensidades a las diferentes temperaturas se traslapan. Con la finalidad de observar de una manera más clara la evolución en la intensidad de las diferentes masas desorbidas, se procedió a seleccionar a aquellas que presentaban masas que se podían asociar con compuestos formados por C (12 uma) y N (14 uma), al igual que las que presentaban intensidades altas durante todo el tratamiento térmico, por ejemplo, la masa de 18 uma asociada a  $H_2O$ .

La figura 23 nos muestra la intensidad de las masas de 12, 14, 16 y 18 uma como función de la temperatura. Las intensidades de las masas de 12 y 14 uma asociadas a C y N son muy altas tanto en el primero como en el segundo calentamiento, lo cual concuerda con los resultados obtenidos por XPS y AES que muestran una gran pérdida de carbono y nitrógeno durante el tratamiento térmico. La masa de 16 uma asociada a oxígeno es mucho menor que la de carbono y nitrógeno como se esperaba, ya que esta señal proviene del portamuestras. Esto concuerda con el espectro de XPS de alta resolución típico de las películas de  $CN_x$  (figura 11) donde el pico del oxígeno es insignificante.

La evolución de la intensidad de la masa de 18 uma (asociada a  $H_2O$ ) muestra que esta masa se desorbe a temperaturas mayores a 400 °C, lo que sugiere que esta señal proviene de humedad dentro de la cámara, es decir, a temperaturas mayores a 400 °C las moléculas de  $H_2O$  presentes en las paredes de la cámara son desorbidas por el calor radiado como producto de la descomposición térmica del material en la muestra.

En la figura 24 se muestra la evolución de las intensidades de las masas de 24, 26, 27 y 28 uma, las cuales se asocian a C<sub>2</sub>, CN, HCN y N<sub>2</sub> respectivamente. La presencia de dimeros de carbono (C<sub>2</sub>) puede deberse al tipo de láser empleado durante el depósito (láser de KrF,  $\lambda$ =248nm), ya que este genera predominantemente iones de carbono C<sub>2</sub><sup>+</sup> y C<sub>3</sub><sup>+</sup>, (A.A. Voevodin y M.S. Donley, 1996) los cuales pudieron haber quedado sin reaccionar con el nitrógeno molecular durante el proceso de ablación al llegarse al límite de incorporación de nitrógeno y simplemente haber formado cadenas de dimeros de carbono u otras moléculas más complejas.

La formación de HCN durante la síntesis de películas de  $CN_x$  puede deberse a reacciones entre los cianuros (CN) generados durante el depósito e hidrógeno en la cámara, el cual no es totalmente eliminado en el sistema de vacío.

La intensidad de la señal de la masa de 28 uma asociada a  $N_2$  es máxima durante todo el tratamiento térmico. Consideramos que ésta proviene en su mayoría como producto de la descomposición térmica del material en la muestra y en menor parte de  $N_2$  fisisorbido.

En la figura 25 se observa la evolución de las masas de 38, 40, 44, 52 y 53 uma. La evolución en la intensidad de la masa de 52 uma asociada a  $C_2N_2$  (compuesto conocido como cianógeno) es la más claro indicio de que un proceso de cianogénesis pudo ocurrir durante la síntesis de películas de  $CN_x$ . Además, esta señal es mucho más intensa que las correspondientes a las otras cuatro masas. La formación del  $C_2N_2$  pudo ser favorecida debido a que la energía de dimerización de las moléculas de cianuro [2CN (g) =  $C_2N_2$  (g) ], es menor que su energía de disociación, -134 kcal/mol y 180 kcal/mol respectivamente.

El cianógeno que tiene una estructura molecular:  $N \equiv C - C \equiv N$  absorbe en el espectro IR a una frecuencia de 2340 cm<sup>-1</sup> para el modo de vibración CN s-str (National Institute of Standards and Technology, NIST). De aquí que la banda a 2310 cm<sup>-1</sup> que se observa en los resultados de ATR de la figura 26 puede corresponderse a la absorción de este modo en el IR. Esta banda tiene un corrimiento con respecto a su región característica, el cual posiblemente se deba al traslape con la frecuencia de absorción del CO<sub>2</sub> (2360 cm<sup>-1</sup>).

El cianógeno polimeriza por arriba de 500°C para formar un compuesto conocido como paracianógeno cuya masa y estructura molecular no está totalmente establecida (The Merck Index, Ninth Edition). En la figura 28 se muestran algunas de las estructuras sugeridas para el paracianógeno en base a resultados de infrarrojo donde se observa la presencia de nitrilos (C=N) y dobles enlaces C=C y C=N (J.J. Cuomo *et al.*, 1979).



# Figura 28. Algunas estructuras sugeridas para el paracianógeno en base a resultados de IR.

En estudios más recientes, Kingsley y Hemminger sugieren en base a resultados de TDS, una estructura polimérica consistente en anillos de seis miembros –C-N-C-N-concon dobles enlaces alternados (J.R. Kingsley y John C. Hemminger, 1986) como se muestra en la figura 29.



Figura 29. Estructura sugerida por Kingsley y Hemminger para el paracianógeno en base a resultados de TDS.

La formación de este tipo de estructuras durante el depósito explicaría la banda observada a 1574 cm<sup>-1</sup> en el espectro de ATR para la película de  $CN_x$  a una temperatura de 200 °C, la cual se asocia a dobles enlaces conjugados C=C y C=N.

Otro hecho que apoya la formación de estructuras tipo paracianógeno durante la síntesis de películas de  $CN_x$  son las señales detectadas para las masas de 38 y 40 uma por TDS (figura 25). Estas se asocian a CNC (isocianuros) y NCN (cianamidas) respectivamente, compuestos sugeridos como productos de la descomposición de este tipo de estructuras (Stephen Muhl *et al.*, 1999).

En base a la discusión anterior, asociamos el estado  $\alpha$  (402.4 eV) del pico de N<sub>1s</sub> con N<sub>2</sub> fisisorbido [la energía de enlace para el pico de N<sub>1s</sub> de moléculas de nitrógeno (N<sub>2</sub>) fisisorbido sobre grafito es de 403 eV (Souto *et al.*, 1998)]. Esto explica el hecho de que la concentración del estado  $\alpha$  permanezca prácticamente constante durante todo el tratamiento térmico, ya que la molécula de nitrógeno es altamente estable (la energía de disociación es 226.6 kcal/mol).

El estado  $\gamma$  del pico de N<sub>1s</sub> centrado a una energía de enlace de 398.6 eV lo asociamos con grupos tipo cianuro (como los encontrados en C<sub>2</sub>N<sub>2</sub>) y el estado  $\beta$  centrado a una energía de enlace de 400.4 eV con estructuras tipo paracianógeno.

La asignación de este tipo de compuestos a los estados  $\gamma$  y  $\beta$  explica el hecho de que a temperaturas mayores a 500 °C (ver figura 17 y 27) el estado  $\beta$  aumente su concentración, esto debido a la polimerización del cianógeno a paracianógeno (The Merck Index, Ninth Edition).

Finalmente, el hecho de que en el espectro de ATR a 900 °C no aparezca ninguna señal para los compuestos sugeridos puede deberse al hecho de que a esa temperatura la mayor parte del cianógeno y estructuras tipo paracianógeno ya se han desorbido. Esto concuerda con los resultados obtenidos por XPS a esta temperatura, donde la concentración final de los estados  $\beta$  y  $\gamma$  es de aproximadamente 5 y 4% respectivamente.

## **V. CONCLUSIONES**

Profesor: que te ilusione hacer comprender a los alumnos, en poco tiempo, lo que a ti te ha costado horas de estudio llegar a ver claro.

Surco 229, Josemaría Escrivá de Balaguer

#### **V. CONCLUSIONES**

• Películas amorfas de CN<sub>x</sub> fueron sintetizadas mediante la técnica de ablación láser fotoerosionando un blanco de grafito puro en un ambiente de N<sub>2</sub> y variando la presión en un intervalo de 10 a 200 mTorr. Las películas sintetizadas sobre un sustrato de Si (100) fueron caracterizadas *in situ* por una amplia variedad de técnicas sensibles a la superficie, tales como XPS, AES, EELS y TDS, así como ATR de manera *ex situ*. El contenido de nitrógeno en las películas se incrementó linealmente para  $p_{N2} < 45$  mTorr, alcanzándose un límite de saturación alrededor del 28% de contenido de nitrógeno para  $p_{N2} > 45$  mTorr (x=[N]/[C]=0.39).

• Se estudió la evolución del estado químico del nitrógeno y del carbono para una película delgada de  $CN_x$  depositada a 100 mTorr de presión de  $N_2$  como función de la temperatura por medio de XPS. El estudio muestra que el pico de  $N_{1s}$  centrado a una energía de enlace de 398.6 eV se reduce drásticamente a T>500°C, concluyéndose con ello que no es la esperada fase  $\beta$ -C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> predicha teóricamente, ya que ésta debería tener características refractarias.

• Los resultados de TDS muestran un pico a 52 uma asociado a cianógeno ( $C_2N_2$ ) a partir de una temperatura de 100 °C. La evolución en la intensidad del cianógeno como función de la temperatura es la más clara evidencia de que un proceso de cianogénesis ocurre durante la síntesis de las películas de CN<sub>x</sub>. Los resultados de ATR a temperatura ambiente apoyan esta conclusión, ya que se observa un pico a una frecuencia de 2310 cm<sup>-1</sup> correspondiente al modo de vibración CN s-str del cianógeno. Esto muestra que el cianógeno detectado por TDS proviene como producto de la desorción de la película y no de reacciones entre los cianuros desorbidos.

• Los resultados de TDS muestran dos picos a 38 y 40 uma correspondientes a CNC y NCN respectivamente. La aparición de este tipo de estructuras junto con la presencia de cianógeno nos indica la formación de estructuras tipo paracianógeno. Los resultados de ATR a 200 °C por su parte, muestran una banda a una frecuencia de 1574 cm<sup>-1</sup> asociada a dobles enlaces C=C y C=N, como se esperaría en este tipo de estructuras.

• En base a resultados de TDS y ATR, enlaces tipo cianuro (como los encontrados en  $C_2N_2$ ) son asignados al pico de  $N_{1s}$  centrado a una energía de enlace de 398.6 eV y estructuras tipo paracianógeno son asociadas al pico de  $N_{1s}$  centrado a una energía de enlace de 400.4 eV.

• Se propone que el cambio drástico en la concentración del estado  $\gamma$  (398.6 eV) en la evolución del espectro XPS como función de la temperatura a T>500°C se debe a reacciones de polimerización del cianógeno a paracianógeno, hecho que explicaría el aumento en la concentración del estado  $\beta$  (400.4 eV) asociado a estructuras tipo paracianógeno. • Los resultados de AES muestran un cambio drástico en la forma del pico de carbono después del proceso de calentamiento, lo cual sugiere un proceso de grafitización. Estos resultados concuerdan con los obtenidos por XPS y EELS donde se observa después del tratamiento térmico un corrimiento en el pico de carbono de 285.7 a 284.8 eV y la aparición de una transición a 4.7 eV asociada a transiciones  $\pi$ + $\pi$ \* respectivamente, siendo estas características propias para el grafito.

• La aparición de cianamidas (NCN) durante el tratamiento térmico, desorbidas principalmente a partir de 550°C, nos sugiere la posibilidad de que compuestos como el cianógeno y estructuras tipo paracianógeno puedan ser utilizados como precursores de  $C_3N_4$ .

## LITERATURA CITADA

Los funcionarios son como los libros de una biblioteca: los que están en los lugares más altos son los que menos sirven.

Paul Masson

### LITERATURA CITADA

- Andrzej Badzian y Teresa Badzian. 1997. "Recent Developments in Hard Materials". Int. J. of Refractory Metals & Hard Materials. 15: 3-12 p.
- A. Badzian, T. Badzian, R. Roy, W. Drawl. 1999. "Silicon carbonitride, a new hard material and its relation to the confusion about 'harder than diamond' C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>". Thin Solid Films. 354: 148-153 p.
- D. J. Benard, C. Linnen, Alan Harker, H.H. Michels, J.B. Addison y R. Ondercin. 1998.
  "Dissociation of Cyanogen Azide: An Alternative Route to Synthesis of Carbon Nitride". J. Phys. Chem. B. 102 (31): 6010-6019 p.
- Jeff Cheung y Jim Horwitz. 1992. "Pulsed Laser Deposition History and Laser-Target Interactions". MRS Bulletin. 30-36 p.

Marvin L. Cohen. 1993. "Predicting Useful Materials". Science. 261: 307-308 p.

J.J. Cuomo, P.A. Leary, D. Yu, W. Reuter y M. Frisch. 1979. "Reactive sputtering of carbon and carbide targets in nitrogen". J. Vac. Sci. Technol. 16(2): 299-302 p.

- I. Gouzman, R. Brener, A. Hoffman. 1994. "Carbon nitride formation by low-energy nitrogen implantation into grafhite". Thin Solid Films. 253: 90-94 p.
- P. Hammer, M.A. Baker, C. Lenardi y W. Gissler. 1997. "Synthesis of carbon nitride films at low temperatures". J. Vac. Sci. Technol. A. 15(1): 107-112 p.

Graham K. Hubler. 1992. "Pulsed Laser Deposition". MRS Bulletin. 26-27 p.

- Leonardus W. Jenneskens, Jan W. G. Mahy, Edward J. Vlietstra, Simon J. Goede y Friedrich Bickelhaupt. 1994. "Structural Studies on paracyanogen and Paraisocyanogen". J. Chem. Soc. Faraday Trans. 90 (2): 327-332 p.
- J.R. Kingsley y John C. Hemminger. 1986. "Generation of Cyanogen from the Decomposition of Several Nitrogen-Containing Aromatics on Pt(111)". Langmuir. 2 (4): 460-464 p.
- M.E. Kordesch, W. Stenzel y H. Conrad. 1987. "A comparison of single-, double-, triplebonded and aromatic CN compounds on Pd(111) and (100)". Surface Science. 186: 601-623 p.
- Amy Y. Liu y Marvin L. Cohen. 1989. "Prediction of New Low Compressibility Solids".Science. 245: 841-842 p.

- Amy Y. Liu y Marvin L. Cohen. 1990. "Structural properties and electronic structure of low-compressibility materials: β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and hypothetical β-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>". Physical Review B. 41 (15): 10727-10734 p.
- Amy Y. Liu y Renata M. Wentzcovitch. 1994. "Stability of carbon nitride solids". Physical Review B. 50 (14): 10362-10365 p.
- T. R. Lu, C.T. Kuo, J.R. Yang, L.C. Chen, K.H. Chen y T.M. Chen. 1999. "High purity nano-cristalline carbon nitride films prepared at ambient temperature by ion beam sputtering". Surface and Coatings Technology. 115: 116-122 p.
- Hans Lüth. 1995. "Surfaces and Interfaces of Solid Materials". Springer. Third Edition. Berlin. 495 p.
- D. Marton, K.J. Boyd y J.W. Rabalais. 1995. "Synthesis of carbon nitride". International Journal of Modern Physics B. 9 (27): 3527-3558 p.
- Stephen Muhl y Juan Manuel Méndez. 1999. "A review of the preparation of carbon nitride films". Diamond and Related Materials. 8: 1809-1830 p.

National Institute of Standards and Technology (NIST). http://webbook.nist.gov/

Chunming Niu, Yuan Z. Lu y Charles M. Lieber. 1993. "Experimental Realization of the Covalent Solid Carbon Nitride". Science. 261: 334-337 p.

Ralf Riedel. 1994. "Novel Ultrahard Materials". Advanced Materials. 6 (7/8): 549-560 p.

- Ralf Riedel, Edwin Kroke, Axel Greiner, Andreas O. Gabriel, Lutz Ruwisch y Jeffrey Nicolich. 1998. "Inorganic Solid-State Chemistry with Main Group Element Carbodiimides". Chem. Mater. 10 (10): 2964-2979 p.
- Francois Rossi, Bernard Andre, A. van Veen, P. E. Mijnarends, H. Schut, F. Labohm, Marie Paule Delplancke, Hugh Dunlop y Eric Anger. 1994. "Physical properties of nitrogenated amorphous carbon films produced by ion-beam-assisted deposition". Thin Solid Films. 253: 85-89 p.
- A. K. Sharma y J. Narayan. 1997. "Synthesis and processing of superhard carbon nitride solids". International Materials Reviews. 42 (4): 137-154 p.
- John P. Sibilia. "A Guide to Materials Characterization and Chemical Analysis". VCH. 2<sup>nd</sup> Edition. 388 p.
- Douglas A. Skoog y Donald M. West. 1992. "Análisis Instrumental". McGRAW-HILL. Segunda edición. México. D.F.

- S. Souto, M. Pickholz, M. C. dos Santos y F. Alvarez. 1998. "Electronic structure of nitrogen-carbon alloys (a-CN<sub>x</sub>) determined by photoelectron spectroscopy". Physical Review B. 57 (4): 2536-2540 p.
- Chien-Mien Sung y Michael Sung. 1996. "Carbon nitride and other speculative superhard materials". Materials Chemistry and Physics. 43 (1): 1-19 p.

"The Merck Index". Merck & Co., Inc. Ninth Edition. Rahway, N. J. 1313 p.

- Stan Veprek. 1999. "The search for novel, superhard materials". J. Vac. Sci. Technol. A. 17 (5): 2401-2420 p.
- A.A. Voevodin y M.S. Donley. 1996. "Preparation of amorphous diamond-like carbon by pulsed laser deposition: a critical review". Surface and Coatings Technology. 82: 199-213 p.
- E. G. Wang. 1997. "Research on carbon nitrides". Progress in Materials Science. 41: 241-298 p.
- F. Weich, J. Widany, Th. Frauenheim. 1999. "Paracyanogen-like structures in high-density amorphous carbon nitride". Carbon. 37: 545-548 p.

Kazuhiro Yamamoto, Yoshinori Koga, Shuzo Fujiwara, Fumio Kokai, Jacob I. Kleiman, Kyekyoon K. Kim. 1999. "Carbon nitride thin films prepared by nitrogen ion assisted pulsed laser deposition of graphite using KrF excimer laser". Thin Solid Films. 339: 38-43 p.