



Estudio morfológico y químico de películas delgadas de CN_x producidas a diferentes presiones por la técnica de PLD

Morphological and Chemical Study of CN_x Thin Films Grown by PLD at Different Pressures

J.L. Gallego^{a*}, H. Riascos^a, L. Ipaz^b.

^aGrupo Plasma, Láser y Aplicaciones, Universidad Tecnológica de Pereira, A.A.097, Pereira, Colombia.

^bUniversidad del Valle, A.A. 2536., Cali, Colombia.

Recibido abril 27 de 2010; aceptado noviembre 29 de 2010.

Resumen

En este trabajo presentamos los efectos de la presión en la morfología y enlaces químicos de películas delgadas de nitrógeno de carbono (CN_x), crecidas mediante la técnica de depósito por láser pulsado (PLD). Las películas de CN_x se crecieron sobre substratos de silicio (100) al ablacionar un blanco de grafito pirolítico de pureza 99.999 %, en una atmósfera de gas de nitrógeno. El láser utilizado fue un Nd:YAG ($\lambda = 1064 \text{ nm}$ y energía = 500 mJ) a una fluencia de 10 J/cm^2 . La caracterización de las películas se realizó por microscopía electrónica de barrido (SEM), por microscopía de fuerza atómica (AFM) y mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR). Las imágenes SEM y AFM muestran una superficie uniforme y suave; además, el análisis AFM, muestra que la rugosidad disminuye con el aumento de la presión encontrando en la película producida a 13.33 Pa, un mínimo de rugosidad de 2.5 nm, con un tamaño de grano de 22.3 nm. Con FTIR se identificaron enlaces simples C-N, dobles C=N y triples C≡N cerca de las frecuencias 1100 cm^{-1} , 1500 cm^{-1} y 2200 cm^{-1} .

Palabras claves: nitrógeno de carbono, depósito por láser pulsado.

Abstract

In this work, we show the pressure effects on morphology and chemical bonding of carbon nitride (CN_x) thin films grown by pulsed laser deposition (PLD). CN_x thin films were grown on Si (100) from a graphitic pyrolytic target (99.999 % of purity), in nitrogen atmosphere. The graphite target was ablated by Nd:YAG laser ($\lambda = 1064 \text{ nm}$ and energy = 500 mJ) with laser fluence of 10 J/cm^2 . The films were characterized by scanning electronic microscopy (SEM), atomic force microscopy (AFM), and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). SEM and AFM analysis show a smooth surface. AFM shows that roughness decreases with increasing pressure with a minimum of the roughness of 2.5 nm and grain size of 22.3 nm. FTIR analysis show C-N, C=N and C≡N bonds near at 1100 cm^{-1} , 1500 cm^{-1} y 2200 cm^{-1} frequencies.

Keywords: carbon nitride, pulsed laser deposition.

1. Introducción

Las películas amorfas de nitrógeno de carbono a- CN_x se han estudiado intensamente en las dos últimas décadas debido a sus importantes propiedades mecánicas, ópticas y eléctricas [1-2], necesarias para diferentes tipos de aplicaciones, como por ejemplo, en recubrimientos duros. La incorporación del nitrógeno en la estructura de carbono es clave para las diferentes propiedades físicas de las películas, debido a que el nitrógeno tiene la facilidad de formar diferentes tipos de enlaces simples, dobles y triples con el carbono. Este

estudio se empezó una vez Liu y Cohen en 1989 predijeron teóricamente la fase superdura entre el nitrógeno y el carbono, $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ [3], la cual se ha intentado sintetizar por diversas técnicas variando sus parámetros de depósito, sin llegar a obtener esta fase entre el nitrógeno y el carbono [4-6].

La técnica de depósito por láser pulsado ha sido de gran atracción para sintetizar materiales basados en carbono [7,8], ésta se fundamenta en remover material de un blanco, mediante la ablación con un láser pulsado. Las partículas removidas desde el blanco junto con el gas ambiente forman un plasma. Este plasma puede ser generado a diferentes presiones, con el fin de controlar la energía con que llegan las partículas al substrato y así formar una película delgada de buena calidad. La presión del gas de trabajo es un parámetro

* jorlagallego@hotmail.com

clave que influye en la composición y estructura de las películas de CN_x [9].

La microscopía de fuerza atómica (AFM) y La microscopía electrónica de barrido (SEM) son dos técnicas no destructivas y apropiadas para observar la morfología de las películas delgadas. AFM brinda información detallada concerniente al tamaño de grano y la rugosidad de las películas delgadas, mientras que con espectroscopía infrarroja (FTIR) se pueden identificar y analizar los diferentes tipos de enlaces químicos que se producen en el material depositado.

En este trabajo, producimos películas delgadas de nitrógeno de carbono CN_x variando la presión del gas de trabajo (N_2), con el fin de observar el efecto de la presión en la morfología y enlaces químicos de las películas delgadas de CN_x producidas mediante la técnica de PLD.

2. Arreglo experimental

Las películas de CN_x fueron depositadas a una temperatura ambiente sobre substratos de Si (100) por la técnica de depósito por láser pulsado (PLD). La figura 1 muestra un esquema del arreglo experimental para producir las películas que se obtuvieron desde un blanco de grafito pirolítico de pureza 99.999 % en una atmósfera de gas nitrógeno a diferentes presiones (1.33, 2.67, 6.67 y 10.33 Pa) dentro de una cámara de vacío esférica (Kurl J. Lesker), que se evacuó con una bomba mecánica seca modelo ACP 28 con una velocidad de evacuación de 140 l/s y una bomba turbo molecular Alcatel que evaca a 280 l/s obteniendo una presión residual de 1.33×10^{-6} Pa.

El láser pulsado utilizado es un Nd:YAG Quanta Ray de longitud de onda de 1064 nm, 500 mJ de energía con una duración por pulso de 9 ns y realiza 10 disparos por segundo.

La fluencia empleada fue de 10 J/cm^2 , determinada al enfocar el haz del láser sobre el blanco con una lente de vidrio de distancia focal de 24.5 cm. El haz del láser pulsado se hace incidir sobre el blanco a 45° , medidos desde la normal de la superficie del blanco de grafito.

Al impactar este haz de láser pulsado sobre la superficie del blanco de grafito (el cual gira a una frecuencia de 0.3 Hz, para evitar la formación de cráteres en el blanco), arranca material, algunas veces ionizado, produciéndose un plasma. Este plasma a su vez, se mezcla con el gas ambiente (N_2) formando una película de nitrógeno de carbono sobre el substrato de Si (100) que se encuentra ubicado a 4.5 cm frente al blanco. Este proceso de depósito se realizó para todas las películas crecidas durante un tiempo de 15 minutos.

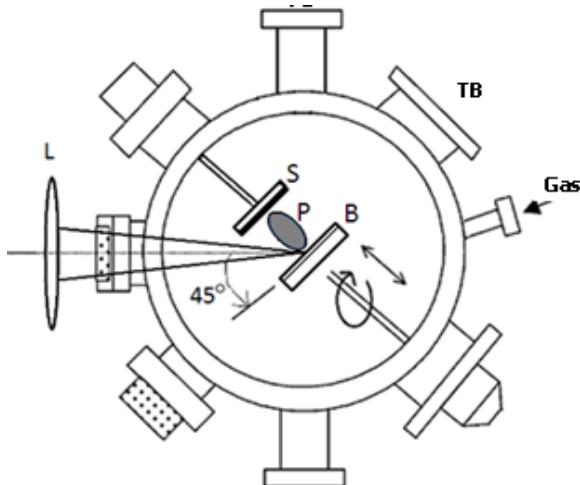


Fig. 1. Esquema del arreglo experimental: L, lentes; B, blanco; S, sustrato; P, pluma; TB, bomba turbo molecular.

La morfología superficial de las películas delgadas se analizó mediante un microscopio electrónico de barrido Philips XL 30 E-SEM y microscopía de fuerza atómica (AFM), con un equipo Microscope Autoprobe PC. Park Scientific Instruments, con una definición de 5 μm en el plano xy y 1.5 μm en el eje z y con una constante de fuerza $K = 0.4 \text{ N/m}$. Las imágenes fueron analizadas por el programa SPIP (Scanning Probe Image Processor) para determinar el tamaño de grano y la rugosidad de las películas.

El análisis químico de las películas se realizó por Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR), con un espectrómetro Shimatzu IR prestige-21 entre un rango de frecuencias de 700 cm^{-1} a 2500 cm^{-1} en modo de transmitancia.

3. Discusión y resultados

3.1 Análisis SEM

En la Fig. 2, se muestra la imagen obtenida por microscopía electrónica de barrido (SEM) de la película crecida a una presión de 13.33 Pa y a temperatura ambiente en el substrato. Las imágenes obtenidas de las películas ampliadas a 50 μm mostraron una uniformidad y suavidad en la superficie de las películas sin evidencia de porosidades, indicando una buena calidad en las películas. Además en la Fig. 2, se pueden observar unos pequeños puntos blancos que se asocian a los droplets (características de la técnica de depósito por láser pulsado), los cuales se forman en la superficie de la película cuando en ella se depositan macropartículas que han sido removidas del blanco por la alta energía del láser.

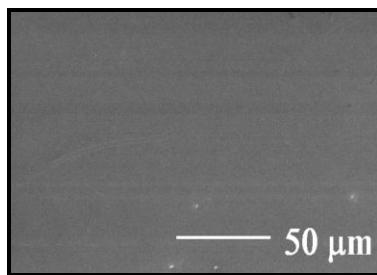


Fig. 2. SEM de una película de CN_x depositada por PLD, a una fluencia de 10 J/cm^2 , a temperatura de 21°C y presión de $13,33 \text{ Pa}$.

3.2 Análisis AFM

Las imágenes AFM analizadas con una definición de $5 \text{ }\mu\text{m}$, fueron observadas en diferentes regiones de la superficie de cada una de las muestras revelando una gran similitud en cada una de las micrografías.

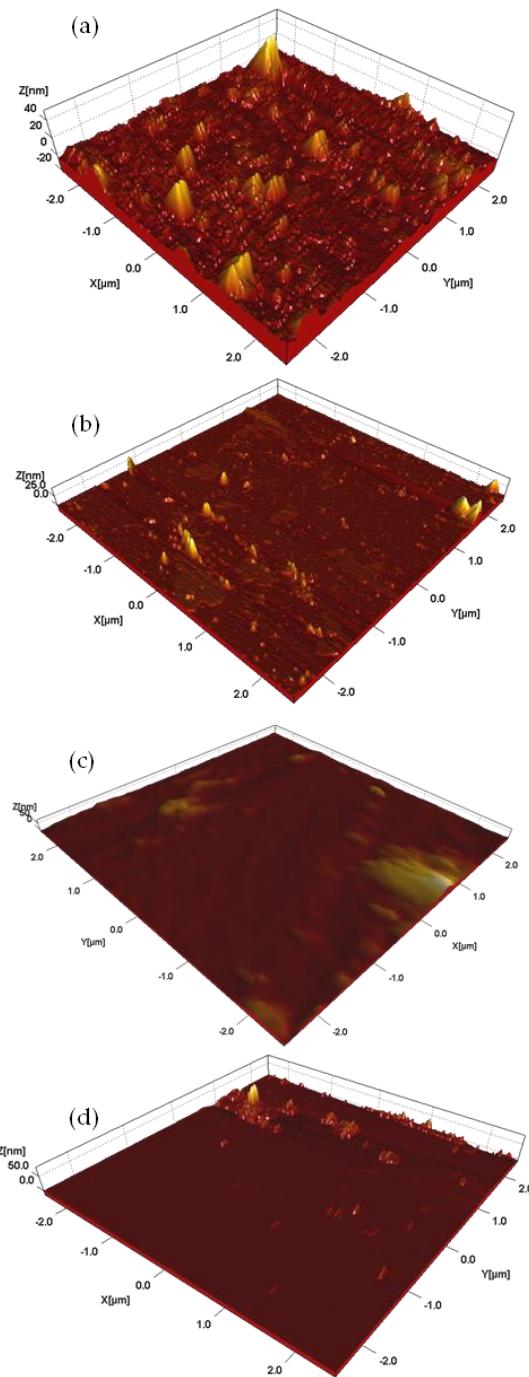


Fig. 3. Imagen AFM de películas delgadas de CN_x depositadas por PLD, a una fluencia de 10 J/cm^2 , con temperatura de 21°C y Presión de (a) 1.33 Pa ; (b) 6.67 Pa ; (c) 10.67 Pa ; (d) 13.33 Pa .

Presión	Rugosidad	Tamaño de
---------	-----------	-----------

(Pa)	(nm)	Grano (nm)
1.33	8.4	81.7
6.67	3.7	38.8
10.67	3.1	29.2
13.33	2.5	22.3

Tabla No. 1: Rugosidad y tamaño de grano de las películas delgadas de a-CN_x como función de la presión del gas nitrógeno y la temperatura del substrato.

La figura 3 ilustra el efecto producido por la presión del gas de trabajo N₂ en la morfología de la superficie de las películas de nitruro de carbono sintetizadas a una temperatura ambiente en el sustrato y con una fluencia de 10 J/cm². Las presiones analizadas del gas ambiente fueron de 1.33 Pa, 6.67 Pa, 10.67 Pa y 13.33 Pa.

En los microgramas se puede observar que la forma de crecimiento de las películas es de islas, muy similar al modelo de Stranski-Krastanov [10]. La estructura granular de las películas se va tornando más suave y lisa con el aumento de la presión del gas de trabajo. En la Tabla 1 se muestran los valores de rugosidad y tamaño de grano para las diferentes presiones del gas de nitrógeno, obtenidos en cada una de las muestras con el programa Scanning Probe Image Processor. La rugosidad y tamaño de grano de las películas disminuyen con el aumento de la presión ambiente. El mínimo valor tanto de la rugosidad como del tamaño del grano (2.5 y 22.3 nm respectivamente) se presenta para la película crecida a una presión de 13.33 Pa, temperatura del substrato de 21 °C y fluencia del láser de 10 J/cm².

3.3 Análisis FTIR

Los espectros de infrarrojo por transformada de Fourier (Fig. 4), medidos en modo de transmitancia en un rango de 700 - 2500 cm⁻¹, revelan los enlaces que tomaron el carbono y el nitrógeno al variar la presión del gas de trabajo. En los espectros, se observan principalmente tres bandas correspondientes a enlaces triples, dobles y simples entre el carbono y el nitrógeno. La banda entre las frecuencias de 1100 y 1200 cm⁻¹ corresponde a vibraciones stretching de hibridación sp³ C=N [11], la banda entre las frecuencias de 1450 - 1700 cm⁻¹ [12], que corresponden a vibraciones sp² C=N, sp² C=C, y la banda aproximadamente en 2200 cm⁻¹ es comúnmente atribuida a vibraciones sp¹ C=N.

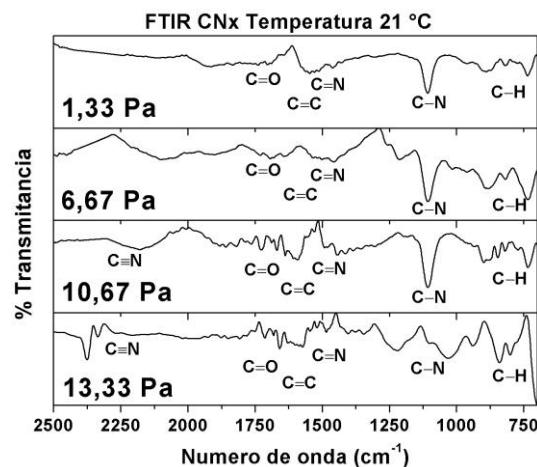


Fig. 3. FTIR de CN_x producidas a 21 °C en función de la presión del gas nitrógeno.

En los espectros también se encuentra la presencia de enlaces de carbono con oxígeno C=O cerca de 1730 cm⁻¹ [13] y enlaces entre carbono e hidrógeno; estos dos últimos enlaces se asocian con la contaminación de las películas adquirida en la manipulación de las muestras al realizar las respectivas caracterizaciones.

Al aumentar la presión, el pico C=N presenta un incremento gradual en la absorción a excepción de la película crecida a una presión de 13.33 Pa; también se observa un rompimiento de los enlaces C=N en los espectros al aumentar la presión, esto podría ser por la incorporación del nitrógeno en la estructura de carbono rompiendo los enlaces de hibridación sp² correspondientes a la estructura grafítica del carbono. Los enlaces C≡N, se presentan débilmente en las películas crecidas a 10.67 Pa y 13.33 Pa.

4. Conclusiones

Se estudió la influencia de la presión del gas nitrógeno en el crecimiento de películas delgadas de CN_x crecidas por PLD, mediante AFM, SEM y FTIR. Las películas presentaron una estructura granular con una superficie relativamente suave. La rugosidad y el tamaño de grano de las películas decrecen con el incremento de la presión de trabajo. Se presentó un mínimo de rugosidad y de tamaño de grano de 2.5 y 22.3 nm en la película crecida a una presión de 13.33 Pa. Las películas revelan la presencia de los enlaces que se pueden generar entre el carbono y el nitrógeno, enlaces simples sp³ C-N, enlaces dobles sp² C=N y C=C, y triples sp¹ C≡N.

Referencias

- [1] S. Lee et al. *Thin Solid Films*, **308-309**, 1997, pp. 135-140.
- [2] N.E. Derradji et al. *Thin Solid Films*, **482**, 2005, pp. 258-263.

- [3] A. Y. Liu and M.L. Cohen. *Science*, **245**, 1989, pp. 841–842.
- [4] L. Escobar-Alarcón et al. *Diamond & Related Materials*, **16**, 2007, pp. 1291–1294.
- [5] L. R. Shaginyan. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, **37** (11-12), 1998, pp. 648–658.
- [6] A. Fernandez et al. *Surf. Coat. Technol.*, **163-164**, 2003, pp. 527.
- [7] L. Escobar-Alarcón. *Sci. Eng. B*, **90**, 2001, pp. 79–83.
- [8] L.M. Franco et al. *Microelectronics Journal*, **39**, 2008, pp. 1363–1365.
- [9] H. Riascos et al. *Revista Colombiana de Física*, **39** (2), 2007, pp. 437–440.
- [10] I.N. Stranski, L. Krastanov. *Math-naturwiss. Kl. Abt. IIb* **146**, 1938, pp. 797.
- [11] S.E. Rodil et al. *Thin Solid Films*, **420–421**, 2002, pp. 122–131.
- [12] H. Riascos. *Thin Solid Films*, **497**, 2006, pp. 1–6.
- [13] M.R. Silverstein et al. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. John Wiley and Sons, USA, 1991, chap. 3.