

AFM, Espectroscopia FTIR y RAMAN de Películas Delgadas de CN_x Crecidas por PLD

AFM, FTIR and Raman Spectroscopy of CN_x Thin Films grown by PLD

J.L. Gallego¹, H. Riascos¹, L.M. Franco¹, J.A. Pérez¹, C.W. Sánchez²

¹Grupo Plasma, Láser y aplicaciones, Universidad Tecnológica de Pereira, A.A.097 Pereira Colombia.

²Universidad del Valle, Cali, Colombia

Recibido 23 de sep 2008; Aceptado 15 de sep. 2008; Publicado en línea 30 de oct. 2009

Resumen

En este trabajo, fueron preparadas muestras de CN_x mediante la técnica de depósito por láser pulsado (PLD), desde un blanco de grafito pirolítico de alta pureza (5N), en una atmósfera de nitrógeno (N_2). Las películas delgadas, se depositaron sobre sustratos de silicio (100) a diferentes temperaturas y presiones de gas nitrógeno. La estructura de estas películas fue estudiada mediante espectroscopia Raman y espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), la rugosidad fue analizada por microscopía de fuerza atómica (AFM). El estudio FTIR muestra la presencia de picos por encima de 2200 cm^{-1} asociados con un triple enlace del carbón con nitrógeno ($sp^1\text{ C}\equiv\text{N}$); en el rango de frecuencia $1440\text{--}1650\text{ cm}^{-1}$ se observan los picos característicos de los modos vibracionales asociados con doble enlace ($sp^2\text{ C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{N}$). Los picos D (1355 cm^{-1}) y G (1555 cm^{-1}) típicos de películas amorfas de nitruro de carbono ($a\text{-CN}_x$) se observan en los espectros Raman de las películas delgadas crecidas. La razón entre las intensidades del pico D y G (I_D/I_G) aumenta como una función de la temperatura del sustrato y la presión del gas ambiente, siendo en la mayoría de los casos mayor que 1, sugiriendo que las películas de CN_x son de tipo fullereno. El micrograma de AFM presenta en la superficie de las películas una gran suavidad y uniformidad, lo que infiere una alta calidad de las películas.

Palabras claves: Nitruro de Carbono, Espectroscopia Infrarroja (FTIR), Espectroscopia Raman, AFM.

Abstract

Amorphous carbon nitride thin films ($a\text{-CN}_x$) were deposited from a pyrolytic graphite (99.999%) target in nitrogen atmosphere on Si (100) substrate at different temperatures and gas pressure by Pulsed Laser Deposition (PLD) technique. The films were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), Raman spectroscopy, and Atomic Force Microscope (AFM). The FTIR analysis shows the presence of peaks above 2200 cm^{-1} associated with $sp^1\text{ C}\equiv\text{N}$ triple bonds and the frequency range $1440\text{--}1650\text{ cm}^{-1}$ with the $sp^2\text{ C}=\text{C}$ and $\text{C}=\text{N}$ modes. Raman spectra show an amorphous structure and intensity ratio of D to G peak, I_D/I_G increases with increasing deposition nitrogen gas pressure and substrate temperature. The AFM microgram presents a smoothness and uniformity, which follows a high quality of films.

Keywords: Carbon Nitride, FTIR Spectroscopy, Raman Spectroscopy, AFM

© 2009 Revista Colombiana de Física. Todos los derechos reservados.

1. Introducción

Se han estudiado durante dos décadas las películas delgadas de nitruro de carbono debido a un gran interés de sintetizar

su fase cristalina $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ predicha teóricamente por Liu y Cohen [1] con propiedades físicas comparables a las del diamante. Diversas técnicas se han empleado para el creci-

miento de estas películas variando los parámetros de depósito [2-5], sin embargo, el contenido de nitrógeno ha sido muy inferior al de la estructura C_3N_4 (57 at.%), no obstante las películas de CN sintetizadas, en su fase amorfa $a-CN_x$ han demostrado tener propiedades muy importantes tales como alta dureza, bajo coeficiente de fricción y transparencia en el infrarrojo [6-7].

La resistencia al desgaste y alta dureza, hacen de este material muy útil como recubrimiento duro en partes mecánicas. Las propiedades físicas de las películas a base de carbono dependen de las diferentes formas de enlaces híbridos del átomo de carbono, sp^1 , sp^2 y sp^3 , también de la técnica empleada y de los parámetros de crecimiento.

La técnica que se empleó en este trabajo fue depósito por laser pulsado, en la cual se utilizó un blanco de grafito en una atmósfera de nitrógeno y se observó el efecto de la presión del gas de nitrógeno y de la temperatura del sustrato en la estructura y composición química de estas películas, los análisis se realizaron con espectroscopia Raman, FTIR y por microscopia de fuerza atómica AFM.

2. Arreglo Experimental

Las películas delgadas de nitruro de carbono $a-CN_x$ se obtuvieron mediante la técnica de depósito por láser pulsado (PLD), usando un blanco de grafito pirolítico de pureza 5N, en una atmósfera de gas de nitrógeno a diferentes presiones, sobre sustratos de Silicio de orientación cristalográfica (100) a diferentes temperaturas. El sustrato, se limpió con acetona en ultrasonido. Para realizar la ablación del blanco de grafito se utilizó un láser Nd:YAG, modelo INDI-30 Spectra Physics, que incide a un ángulo de 45° medidos respecto a la normal de la superficie del blanco, el láser tiene una longitud de onda de 1064 nm, duración de pulso de 9 ns, una energía de 500 mJ y una tasa de repetición de 10 Hz; la fluencia del láser fue ajustada a $10 J/cm^2$ con una lente de vidrio de distancia focal de 24,5 cm. La distancia blanco-sustrato se estableció de 4,5 cm.

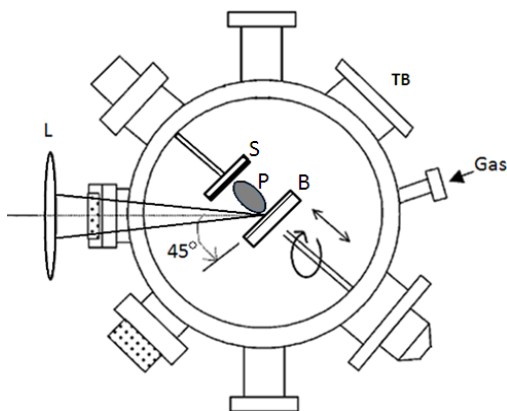


Fig. 1. Esquema del arreglo experimental: L, lentes; B, Blanco; P, Pluma; S, sustrato; BT, bomba turbo molecular.

La cámara de vacío se evacuo usando una bomba mecánica seca modelo ACP 28 con una velocidad de 140 l/s y una bomba turbo molecular ATP que evacua a 280 l/s. Las películas se crecieron a una presión residual de $1,33 \times 10^{-6}$ Pa para diferentes temperaturas del sustrato y diferentes presiones del gas de trabajo (N_2).

El análisis estructural de las películas se realizó por Espectroscopia Infrarroja por Transformada Rápida de Fourier (FTIR), con un espectrómetro Shimadzu IR prestige-21 en un rango de frecuencia de $500-2500 \text{ cm}^{-1}$ en modo de transmitancia, y con espectroscopia Raman (μ -Raman modelo LabRam HR-800 Horiba Yvón), equipado con un láser de longitud de onda $\lambda=473 \text{ nm}$ y una resolución de 0.3 cm^{-1} , se realizó el estudio entre las frecuencias de 1100 cm^{-1} a 1800 cm^{-1} .

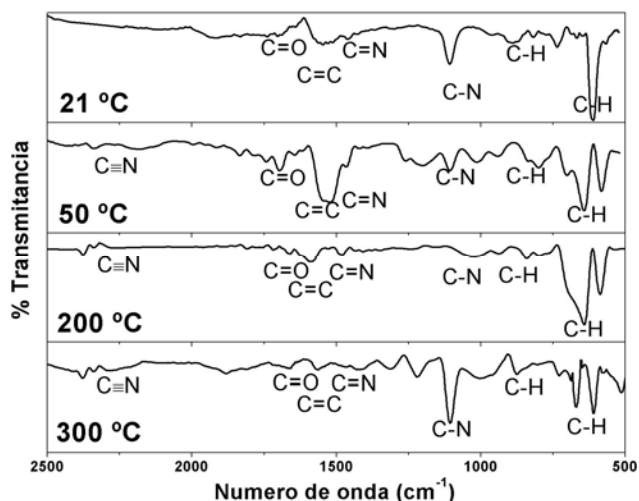


Fig. 2. FTIR de CN_x crecidas a 2,66 Pa en función de la temperatura del sustrato.

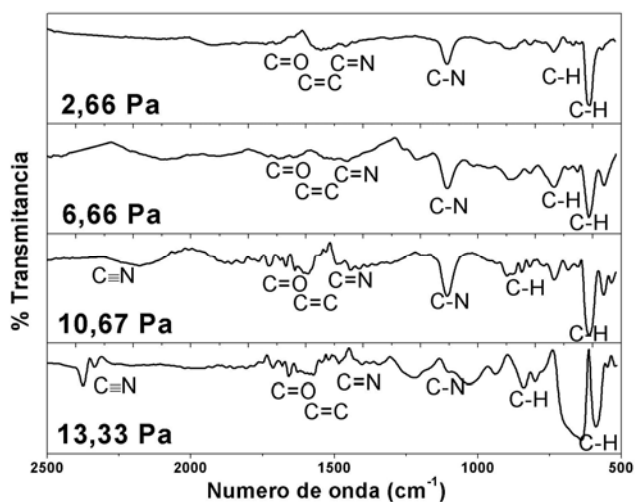


Fig. 3. FTIR de CN_x crecidas a $21^\circ C$ en función de la presión del gas nitrógeno.

La morfología superficial de las películas delgadas se analizó mediante microscopía de fuerza atómica (AFM), con un equipo Microscope Autoprobe PC. Park Scientific Instruments, con una definición de $5\mu m$ en el plano xy y $1.5\mu m$ en el eje z. Con una constante de fuerza $K = 0,4 N/m$. Y las imágenes fueron analizadas por el programa SPIP (Scanning Probe Image Processor).

3. Análisis de Resultados

3.1 Análisis FTIR

Las figuras 2 y 3, muestran los espectros de FTIR correspondientes a las películas delgadas de nitruro de carbono amorfo $a-CN_x$ sintetizadas por ablación láser para cuatro valores diferentes de temperatura del sustrato y presión del gas ambiente, respectivamente. En los espectros, se observa la presencia de los enlaces más importantes entre el carbono y el nitrógeno, $sp^3 C-N$, $sp^2 C=N$, que corresponden a los picos $1110 cm^{-1}$, $1530 cm^{-1}$ respectivamente [8, 9], y el pico $sp^1 C\equiv N$ que se presenta débilmente en frecuencias mayores a los $2200 cm^{-1}$.

También se encuentra una banda relacionada al doble enlace de carbono $C=C$ ubicado en el rango de $1630 cm^{-1}$ y $1640 cm^{-1}$.

En la figura 2 se puede observar el comportamiento de los enlaces correspondientes a la hibridación sp^2 al variar la temperatura. Se observa que la muestra crecida a $50^\circ C$ presenta mayor absorción debida a enlaces sp^2 y los enlaces sp^3 muestran poca absorción.

En la figura 3 se muestran los espectros FTIR de las películas de $a-CN_x$ crecidas a una temperatura de sustrato de $21^\circ C$ en función de la presión de gas Nitrógeno. La banda de absorción correspondiente $sp^3 C-N$ se hace más pronunciada con el aumento de la presión del gas de nitrógeno, excepto para la muestra crecida a $13,33 Pa$, figura 3, mientras que no se observa cambio en los microdominios $sp^2 C=N$.

Se comprobó presencia de enlaces sp^2 y evidencia de enlaces sp^3 lo cual nos indica que la película es amorfa.

Un problema que se presenta en el análisis de películas de CN_x es el hecho de que la intensidad de los picos es muy variable y sobretodo cuando hay presencia del grupo $C=O$ ya que este amortigua la señal IR y esta señal aumenta cuando existen átomos de N directamente enlazados al grupo $C\equiv N$ aunque exista baja concentración del grupo Nitrilo.

3.2 Análisis Raman

Las figuras 4 y 5 muestran los espectros Raman normalizados de las películas delgadas de nitruro de carbono CN_x . Normalizar los espectros nos permite visualizar y comparar los cambios en la estructura de los picos del espectro Raman. El análisis se realizó entre las frecuencias $1100 cm^{-1}$ y $1900 cm^{-1}$, donde se presentaron los picos característicos G (graphitic) y D (disorder) típicos en estructuras amorfas $a-CN_x$ [10].

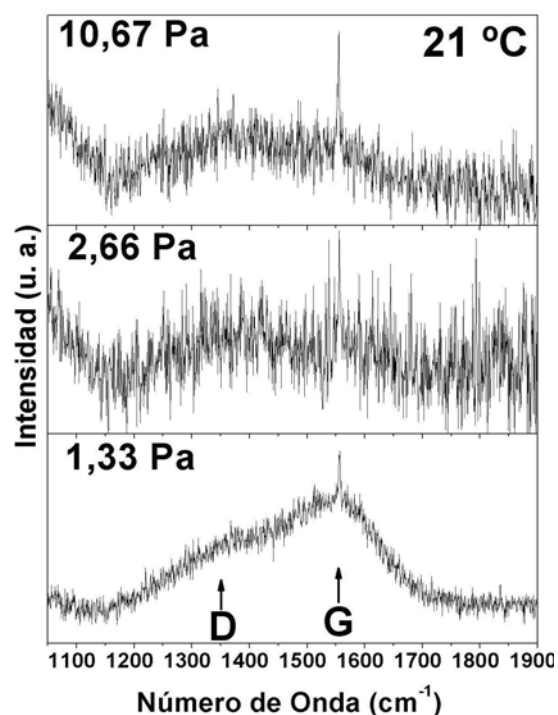


Fig.4 Espectros Raman de películas delgadas de CN_x a una temperatura de $21^\circ C$ como función de la presión.

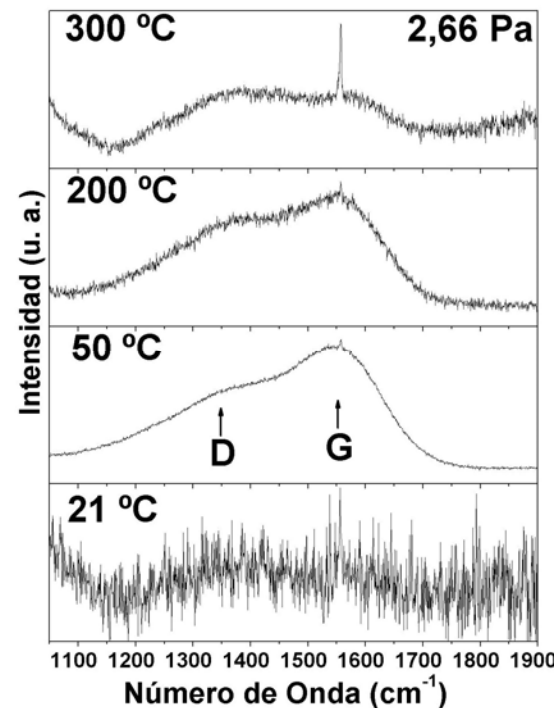


Fig.5 Espectros Raman de películas delgadas de CN_x a una presión de $2,66 Pa$ como función de la temperatura en el sustrato.

Tabla No.1 Rugosidad, Posición, ancho y relación entre las intensidades de los picos G y D analizados con dos gaussianas, en función de la presión del gas nitrógeno y la temperatura del sustrato.

Presión [Pa]	Temp. [°C]	Rug [nm]	Posición D [cm ⁻¹]	Ancho D	Posición G [cm ⁻¹]	Ancho G	I _D /I _G
1.33	21	-	1358,2	237,7	1559,9	169,2	0,70
2.66	21	3,58	1381,8	171,7	1575,0	82,4	1,19
2.66	50	3,04	1408,3	285,6	1565,8	128,6	1,03
2.66	200	1,62	1414,3	288,9	1572,4	116,6	1,45
2.66	300	-	1377,1	218,2	1576,5	128,4	1,48
10.67	21	-	1385,3	228,9	1559,9	57,5	1,47

Se puede observar de los espectros, que los picos D y G se hacen mas pronunciados a medida que la temperatura y/o la presión se incrementan, lo que sugiere que las películas se hacen más amorfas. En la tabla 1 se muestra los valores de posición, ancho y relación de intensidad (I_D/I_G) de los picos G y D, hallados con un ajuste de dos gaussianas en las curvas generadas en el espectro. La posición de los picos G y D están entre las frecuencias 1559-1576 cm⁻¹ y 1358-1414 cm⁻¹, respectivamente, presentando un corrimiento a números de onda mayores con el incremento de la presión [11] y la temperatura. La relación entre las intensidades, I_D/I_G, presenta una tendencia a aumentar a medida que la presión y la temperatura se incrementan, sugiriendo la formación predominante de clusters de configuración sp², sugiriendo una estructura tipo fullereno en las películas [12, 13].

3.3 Análisis AFM

La morfología superficial de las películas de CN_x fue estudiada con microscopia de fuerza atómica (AFM) con una definición de 5 μm x 5 μm. La figura 6, muestra que las superficies de las películas consisten de una estructura de pequeños granos, esta estructura de pequeños granos se torna más uniforme con el incremento de la temperatura del sustrato y por lo tanto la superficie de las películas tiende a ser más suave. La tabla 1, muestra la rugosidad de las películas, como función de la temperatura. A valores altos de temperatura la rugosidad presenta una tendencia a disminuir. Esto podría estar relacionado con el aumento en el número de configuraciones de enlaces híbridos sp², en concordancia con los resultados del análisis Raman. Estos resultados muestran que la variación de la temperatura en el sustrato, tiene un efecto significativo en la rugosidad de las películas de CN_x, cambiando la morfología superficial y posiblemente otros parámetros como dureza y fricción de las películas.

4. Conclusiones

Se estudió la influencia de la presión del gas de nitrógeno y la temperatura del sustrato en el crecimiento de películas delgadas de CN_x crecidas por depósito por láser pulsado,

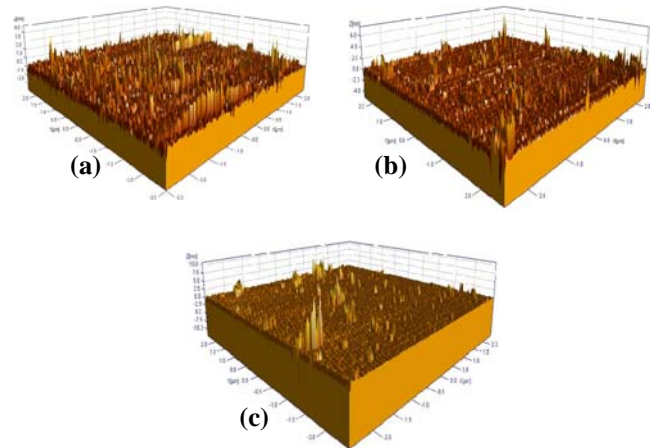


Fig.6 Imagen AFM de películas delgadas de CN_x depositadas por PLD, a una fluencia de 10 J/cm², con presión de 2.66 Pa y temperatura de (a) 21 °C; (b) 50 °C; (c) 200 °C.

mediante AFM, espectroscopia Raman y FTIR. Las películas presentan enlaces simples de carbono C-N, enlaces dobles C=N y C=C, y triples C≡N. Con el análisis Raman podemos concluir, que con temperaturas y presiones relativamente altas, la microestructura de las películas es amorfa. La rugosidad de las películas aumenta con el incremento de la temperatura. Estos resultados muestran que podemos obtener películas de CN_x con buenas propiedades físicas y químicas a presiones y temperaturas relativamente altas.

Referencias

- [1] A.Y. Liu and M.L. Cohen, Science, vol. 245 (1989), 841–842.
- [2] A. Fernandez, C. Ternandez-Ramos, J.C. Sanchez-Lopez, Surf. Coat. Technol., vol. 527 (2003), pp. 163–164.
- [3] F. Alibart, O. Durand Drouhin, M. Benlahsen, S. Muhl, S. Elizabeth Rodil et al., Applied Surface Science, vol 254 (2008) 5564–5568.
- [4] Yong Seob Park, Hyun Sik Myung, Jeon Geon Han, Byungyou Hong, Thin Solid Films, vol. 475, (2005) pp. 298–302.
- [5] H. Riascos, J. Neidhardt, G.Z. Radnóczy, J. Emmerlich, G. Zambrano, L. Hultman and P. Prieto, Thin Solid Films, vol. 497 (2006) pp. 1-6.
- [6] S. Lee, S.J. Park, S. Oh, W.M. Kim, J.H. Bae and B. Cheong et al., Thin Solid Films, vol. 308/309, pp.135-140, 1997.
- [7] C.A. Charitidis. Int. Journal of Refractory Metals & Hard Materials 28 (2010) 51–70.
- [8] N. Mutsukura, K. Akita, Thin Solid Films 349 (1999), 115-119.
- [9] E.F. Motta, I. Pereyra. Journal of Non-Crystalline Solids 338–340 (2004) 525–529
- [10] A.C. Ferrari, S.E. Rodil, J. Robertson. Diamond and Related Materials 12 (2003) 905–910.
- [11] H. Riascos, G. Zambrano, E. Camps, P. Prieto. Revista Mexicana De Fisica. vol. 53, (2007); pp. 274-278
- [12] L. Hultman, J. Niedhardt, N. Hellgren, H. Sjöström, J.E. Sundgren, MRS Bulletin, vol. 28, (2003) pp. 19.
- [13] H. Sjöström, S. Stafström, M. Boman, and J. Sundgren, Phys. Rev. Lett. 75, (1995) pp. 1336.