

EFFECTO DE LAS CONDICIONES DE CRECIMIENTO SOBRE LAS PROPIEDADES DE LAS BICAPAS DLC/BN OBTENIDAS POR DEPOSICION DE LASER PULSADO (PLD)

*W. S. Román**¹, *H. Riascos*¹, *J. C. Caicedo*², *L. Tirado-Mejía*.³ *R.Ospina*⁴

- ✓ Este artículo forma parte del "Volumen Suplemento" **S1** de la *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales (RLMM)*. Los suplementos de la RLMM son números especiales de la revista dedicados a publicar memorias de congresos.
- ✓ Este suplemento constituye las memorias del congreso "X Iberoamericano de Metalurgia y Materiales (X IBEROMET)" celebrado en Cartagena, Colombia, del 13 al 17 de Octubre de 2008.
- ✓ La selección y arbitraje de los trabajos que aparecen en este suplemento fue responsabilidad del Comité Organizador del X IBEROMET, quien nombró una comisión *ad-hoc* para este fin (véase editorial de este suplemento).
- ✓ La RLMM no sometió estos artículos al proceso regular de arbitraje que utiliza la revista para los números regulares de la misma.
- ✓ Se recomendó el uso de las "Instrucciones para Autores" establecidas por la RLMM para la elaboración de los artículos. No obstante, la revisión principal del formato de los artículos que aparecen en este suplemento fue responsabilidad del Comité Organizador del X IBEROMET.

EFFECTO DE LAS CONDICIONES DE CRECIMIENTO SOBRE LAS PROPIEDADES DE LAS BICAPAS DLC/BN OBTENIDAS POR DEPOSICION DE LASER PULSADO (PLD)

W. S. Román*¹, H. Riascos¹, J. C. Caicedo², L. Tirado-Mejía.³ R.Ospina⁴

1: Grupo Plasma, Láser y Aplicaciones, Universidad Tecnológica de Pereira, A.A.097, Pereira –Colombia.

2: Grupo de Películas Delgadas, Universidad del Valle, Cali –Colombia.

3: Laboratorio de Optoelectrónica, Universidad del Quindío, Armenia – Colombia

4: Laboratorio de Física de Plasma, Universidad de Colombia, A.A.127, Manizales

* E-mail: Steven_7475@hotmail.com

Trabajos presentados en el X CONGRESO IBEROAMERICANO DE METALURGIA Y MATERIALES IBEROMET

Cartagena de Indias (Colombia), 13 al 17 de Octubre de 2008

Selección de trabajos a cargo de los organizadores del evento

Publicado On-Line el 29-Jul-2009

Disponible en: www.polimeros.labb.usb.ve/RLMM/home.html

Resumen

Las películas delgadas de carbono tipo Diamante (DLC) y nitruro de boro (BN) fueron depositada en forma de bicapas sobre sustratos de silicio (100), mediante un sistema de deposición por láser pulsado. El crecimiento se realizó mediante un láser Nd:YAG con una longitud de onda de 1064 nm. El crecimiento de las bicapas se hizo en una atmósfera de Argón, utilizando grafito y nitruro de boro como blancos, ambos de alta pureza (6N y 4N). La fluencia del láser se mantuvo constante a 2.28 J/cm². Las bicapas fueron crecidas variando la de presión del gas de trabajo y la temperatura del sustrato se mantuvo constante en 150°C. Para determinar los cambios en las propiedades físicas y químicas de las bicapas depositadas como función de la variación de la presión se caracterizaron las películas mediante espectroscopia de difracción de rayos x (XRD), espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), además el espesor fue determinado mediante perfilometría. El análisis de FTIR para las películas depositadas en diferentes presiones muestra una marcada variación en las distintas fases de BN (h-BN y c-BN) lo que sugiere un cambio en la nanoestructura del material.

Palabras clave: Ablación láser, nitruro de boro (BN), DLC, Nanoestructuras

Abstract

Diamond like carbon and boron nitride (DLC/BN) bilayer thin films were deposited onto silicon substrates (100), via pulsed laser deposition system. The deposition was conducted with Nd:YAG laser with a wavelength of 1064 nm. The growth of bilayer was under argon atmosphere, using graphite and boron nitride targets both high purity (6N and 4N). The laser fluence was remained constant at 2.28 J/cm². The bilayers were grown with different the substrate temperature and gas pressure. The films were characterized structural, morphological through X-ray diffraction (DRX), spectroscopy fourier transform infrared (FTIR), scanning electron microscopy (SEM) and the thickness was determined with a profilometer. The x-ray diffraction pattern showed (0002) and (0004) planes corresponding to h-BN phase. The FTIR analysis for films deposited onto different gas pressure shows a variation for different BN (h-BN and c-BN) system as a change in the nanostructure films. The deposition time of each monolayer was 15 minutes, finally with the profilometer measurements was determinated a thickness bilayer films around of 3.2 µm.

Keywords: Laser Ablation, Boron Nitride (BN), Diamond Like Carbon (DLC), Nanostructure

1. INTRODUCCION

Las películas de carbono tipo diamante (DLC) y nitruro de boro (BN) han suscitado un gran interés debido a sus características mecánicas. El silicio, recubierto con DLC, presenta excelentes propiedades tribológicas tales como baja fricción, alta resistencia al desgaste, y en ambiente de agua,

como lubricante sólido[1,2]; pero el recubrimiento no tiene un comportamiento adecuado cuando se da la fricción en un ambiente húmedo debido a características tales como el estrés interno y la dureza, además de la baja adherencia[3]. Asimismo, el BN, tanto en la fase cúbica como en la hexagonal, es químicamente inerte, tiene baja densidad y por lo

tanto es liviano, es transparente en un amplio rango de radiación, y tiene una buena conductividad térmica [4,5]. Dependiendo de la fase, son sus propiedades mecánicas presentando por ejemplo una mayor dureza mecánica en la fase cúbica que la hexagonal [6]. El objetivo de este trabajo consiste en estudiar el efecto de la presión sobre las propiedades estructurales y morfológicas de las películas de [DLC/BN], depositadas por la técnica de laser pulsado. La estructura cristalográfica fue determinada por difracción de rayos X (XRD), la naturaleza de los enlaces fue analizada por (FTIR), la morfología de la superficie por SEM y el espesor de las bicapas por perfilometría.

2. SISTEMA EXPERIMENTAL.

Para la deposición de películas delgadas de carbono tipo diamante (DLC) y nitruro de boro (BN) en forma de Bicapas mediante ablación láser, hemos usado un laser pulsado Nd:YAG spectra physics. Serie INDI 30 con una longitud de onda de 1064 nm, la energía del pulso de 500 mJ, una duración de pulso de 9 ns, y tasa de repetición de 10 Hz. El haz del láser es enfocado mediante una lente de vidrio, de distancia focal 24.5 cm, sobre la superficie del blanco a un ángulo de 45°, la distancia entre la superficie del blanco y el sustrato es de 6.5cm el proceso de ablación se llevo a cabo en una cámara de vacío en acero inoxidable con varios puertos, la cual se evacua mediante una bomba de paletas y una turbo-molecular con una velocidad de 50l/s. La cámara de vacío cuenta con un porta blanco rotatorio, el cual se hizo rotar a 2.2 rpm. El depósito de las películas se realizó después de alcanzar una presión residual 20×10^{-5} Pa, la figura 1 muestra esquemáticamente el diseño experimental. Bajo los anteriores parámetros se crecieron las bicapas de carbono tipo diamante DLC usando un blanco de grafito pirolítico de alta pureza 6N y nitruro de boro BN 4N, variando la presión del gas de trabajo (argón), las bicapas se crecieron en una atmosfera de argón, la presión se varió desde de 2.67 a 5.33Pa mientras que la temperatura del sustrato se mantuvo constante en 150 °C. La fluencia del laser se mantuvo constante en 2.28 J/cm². Para determinar la estructura cristalina se empleó un difractómetro *Siemens D-500*, en el modo de haz rasante. El análisis de los enlaces para las películas se realizaron por espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) y se llevaron a cabo con un espectrómetro Shimadzu IR prestige-21 (500 – 4000 cm⁻¹) en modo de transmitancia, el cual

utiliza una fuente cerámica tipo Nerst. La morfología, se llevo a cabo con un microscopio electrónico de barrido Philips XL 30 E-SEM y se midieron los espesores con un perfilómetro (Dektak 8000 de punta de diamante).

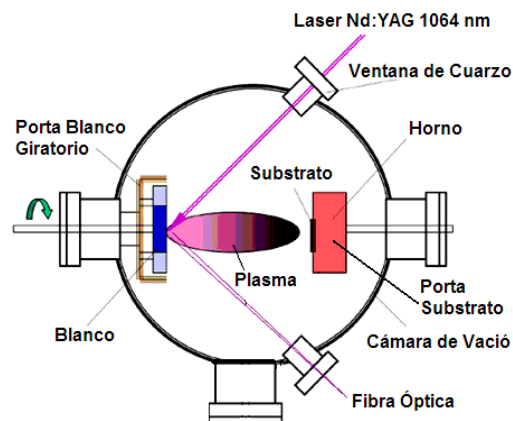


Figura 1. Esquema experimental del sistema de Deposición por Láser Pulsado (PLD)

3. RESULTADOS Y DISCUSION.

Para el estudio de las propiedades de las bicapas DLC/BN en función de la presión, se utilizaron diferentes técnicas. El análisis de la composición estructural se realizó por medio de la técnica de Difracción de Rayos x (DRX) y espectroscopia infrarroja con transformada rápida de Fourier (FTIR) y la morfología de las bicapas se determinó usando Microscopia Electrónica de Barrido (SEM). El tiempo de deposición fue de 15 minutos y mediante perfilometría se midió el espesor de las películas con un valor aproximado de 3.2 μm .

3.1 Análisis de DRX.

La figura 2, muestra el patrón de difracción de rayos X (DRX) de las bicapas, en donde se observa de manera predominante los picos de Bragg de los planos (0002) y (0004) de la película de nitruro de boro fase hexagonal (h-BN) para un máximo de intensidad en 26.82° y 55.11° [7] respectivamente, además los picos de Bragg de los planos (101) correspondientes a dos fases del nitruro de silicio Como son la fase alfa (α -Si₃N₄) y fase beta (β -Si₃N₄) de acuerdo a Byong-Taek Lee, et al. [8]. La intensidad y localización de los picos indican la influencia de la presión sobre la cristalinidad y orientación preferencial para las películas [DLC/BN], depositadas variando la presión entre 1.33Pa a 5.33Pa, como se muestra en la figura 2.

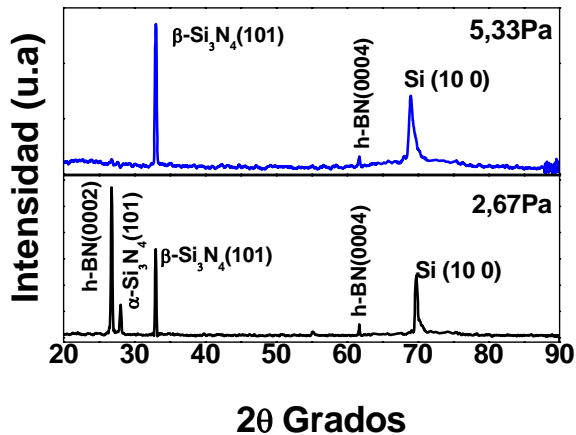


Figura 2. Difractograma de las Bicapa DLC/BN fabricada por deposición de láser pulsado (PLD).

De acuerdo a la ecuación de Sherrer se determinó el tamaño promedio del cristal donde obtenemos un valor de alrededor de 67nm [9].

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta_{hkl} \cos \varphi_{hkl}}$$

Donde k es la constante SCHERRER, λ longitud de onda del Difractometro de Rayos x, β_{hkl} es la anchura del pico a altura media expresada en radianes.

3.2 Análisis de FTIR.

En la figura 3 se observan numerosas bandas en la región del infrarrojo cercano, medio y lejano. Las más relevantes están asociadas con las vibraciones correspondientes a las bandas de absorción de energía en los modos activos doblamiento simétrico (bending) correspondientes a los enlaces B-N-B centrado en 815.88cm^{-1} , otra banda asociada al enlace B-N en su fase cristalina hexagonal (h-BN) centrada en 1371cm^{-1} que corresponde al modo alargamiento simétrico (stretching) [10, 11]; la banda ubicada en 1100cm^{-1} está relacionada con el modo stretching B-N en su fase cubica, en 1732cm^{-1} se encuentra una banda asociada con enlaces dobles del carbono (C=C) y alrededor de 2366.6cm^{-1} se asocia con el enlace triple carbono-nitrógeno (C≡N) relacionado con el modo de vibración

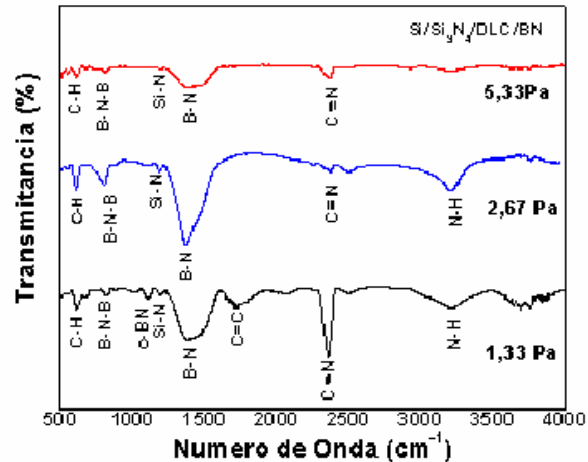


Figura 3. Espectros FTIR obtenidos para películas de [DLC/BN] depositadas a diferentes presiones de Ar.

stretchin[12,13], y las bandas observadas en 609.5cm^{-1} y 3213cm^{-1} se relacionan con el hidrogeno en enlace simple con el carbono (C-H) y el nitrógeno (N-H), los cuales se explican por la contaminación de las muestras al ser extraídas de la cámara de vacío para su caracterización. En la figura 3 se aprecia el efecto de la presión del gas de Argón sobre la formación de la fase cubica y hexagonal de las películas de BN. En el caso del pico ubicado en 1366.5cm^{-1} disminuye con el incremento de la presión, mientras que el pico 547.5cm^{-1} , asociado con B-N-B aumenta. En el caso de la fase cúbica, c-BN, identificada con el pico 1098.8cm^{-1} , el pico 1732cm^{-1} correspondiente a C=C y el pico 2366cm^{-1} identificado como C≡N disminuyen con el aumento de la presión, finalmente en 1192cm^{-1} se puede observar el efecto de la presión sobre la fase Si_3N_4 correspondiente al sustrato.

3.3 Análisis SEM.

Las figuras 4a y 4b muestran imágenes de SEM de las bicapas crecidas a 2.67 y 5.33Pa. En la figura 4a. se observa que la superficie de las bicapas es mucho más suave a 5.33 Pa que a 2.67 Pa, lo que sugiere que la calidad de las bicapas, se mejora debido a una redistribución del grano del cristalito a través de la conformación de grandes islas de pequeños granos unidos, dado a baja presiones hay pocas colisiones en las especies del plasma generando suficiente energía térmica para la redistribución de los granos [14].

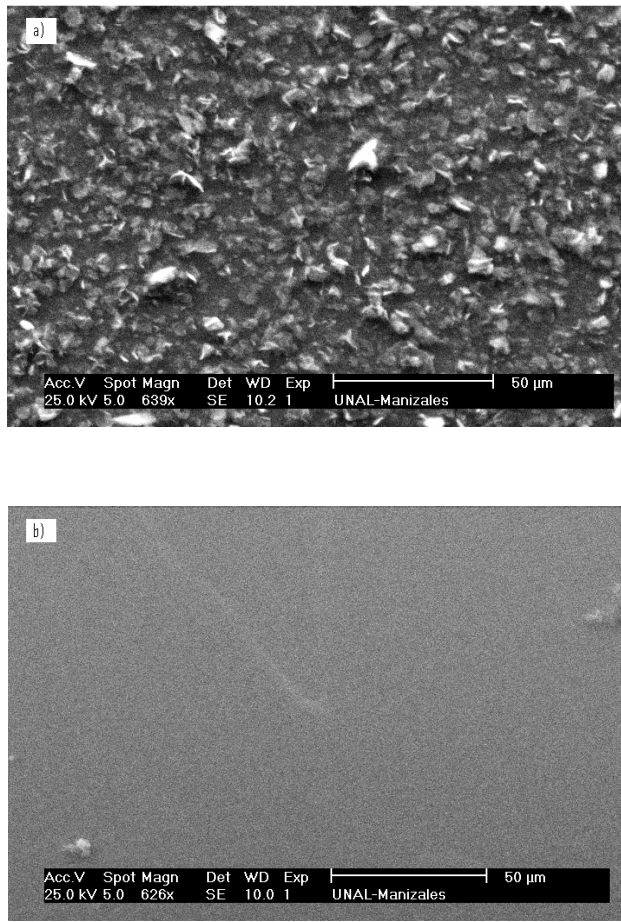


Figura 4. Micrografías SEM de bicapas de DLC/BN depositadas mediante PLD con una fluencia del láser de 2.23 J/cm^2 a) 2.67 Pa y b) 5.33 Pa .

4. CONCLUSIONES.

De los análisis de FTIR, se encontró que la presión tiene una fuerte influencia sobre los modos activos de vibración asociados a los enlaces presentes en las películas, generando esto un ensanchamiento notorio de las bandas a medida que se aumenta la presión de argón.

De los resultados de SEM se logró determinar que la presión tiene un efecto sobre la morfología superficial de las películas crecidas por PLD; lo que seguramente se evidenciara en la variación de las propiedades mecánicas de recubrimientos que pueden ser aplicados sobre piezas donde se requiera una buena resistencia mecánica con elevado desempeño en la industria metalmeccánica.

5. AGRADECIMIENTOS

El presente trabajo contó con el apoyo universidad nacional sede Manizales y del Centro de Excelencia en Nuevos Materiales, CENM, bajo el contrato RC-043-2005 suscrito con COLCIENCIAS.

6. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.

- [1] M. Ikeyama, et al. *Surface & Coatings Technology* 191 (2005) 38–42
- [2] Ho-Gun Kim, et al. *Thin Solid Films* 482 (2005) 299–304
- [3] Hanyu, et al. *Surf. Coat. Technol.* 2005, **200**, 1137–1141
- [4] X.W. Zhang, et al. *Diamond & Related Materials* 14 (2005) 1474 – 1481
- [5] M. Keuncke, et al. *Thin Solid Films* 515 (2006) 967–972
- [6] Hans Oechsner, et al. *Thin Solid Films* 515 (2006) 33 – 38
- [7] Y. Sun et al. *J Mater. Proces. Tech.* 2007, **182**, 134–138
- [8] Byong-Taek Lee *Materials Letters* 61 (2007) 2182–2186
- [9] Xiaopeng Hao, et al. *Journal of Crystal Growth* 241 (2002) 124–128
- [10] T. Goto, et al. *J. Mater. Sci. Lett.* 1988, **7**, 548–553.
- [11] F.-H. Lin, et al. *Mater Chem and Phys.* 2008, **107**, 115–121
- [12] Q. He, et al. *Thin Solid Films.* 2005, **474**, 96–102
- [13] H. Riascos, et al. *Thin Solid Films.* 2006, 497, 1–6
- [14] F.-H. Lin, et al. *Mater Chem and Phys.* 2008, **107**, 115–121