

CARACTERIZACIÓN RAMAN Y EDX DE PELÍCULAS DELGADAS DE CN_x CRECIDAS POR ABLACIÓN LÁSER

J.L. Gallego^{1*}, L.M. Franco², H. Riascos¹, C. Vargas-Hernández³, R. Ospina³

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

2: Thin Films Group, Universidad del Valle, Cali, Colombia.

3: Universidad Nacional de Colombia, sede Manizales, Manizales, Colombia.

* E-mail: jorlugallego@hotmail.com

Recibido: Nov-2008; Revisado: 25-Jun-2009; Aceptado: 29-Jun-2009

Publicado On-Line: 21-Dic-2009

Disponible en: www.rlmm.mt.usb.ve

Trabajo presentado en el congreso "X Iberoamericano de Metalurgia y Materiales (X IBEROMET)" celebrado en Cartagena, Colombia, del 13 al 17 de Octubre de 2008; y seleccionado para ser remitido a la RLMM para su arbitraje reglamentario y publicación.

Resumen

En el presente estudio se depositaron películas delgadas amorfas de nitruro de carbono $a-CN_x$ utilizando un blanco de grafito pirolítico con una pureza de 5N, sobre sustratos de silicio (100) en una atmósfera de gas de nitrógeno, usando la técnica de depósito por láser pulsado. Las películas de $a-CN_x$ se crecieron a diferentes temperaturas del sustrato y diferentes presiones del gas nitrógeno; se utilizó un láser Nd:YAG con una fluencia de $10 J/cm^2$. Las películas fueron caracterizadas por espectroscopia μ -Raman y con microanálisis por energía dispersiva de rayos X (EDX). Los espectros Raman muestran los picos característicos de carbono amorfo D ($1354 cm^{-1}$) y el pico G ($1555 cm^{-1}$), que corresponden a enlaces sp^2 . Las intensidades de los picos característicos (I_D/I_G) en los espectros Raman indican que con el incremento de la temperatura del sustrato y de la presión del gas de nitrógeno la relación entre las intensidades de los picos D y G (I_D/I_G) aumenta. El análisis EDX confirma la presencia de los elementos depositados C, N. La pluma del plasma producido por el láser fue caracterizada mediante espectroscopia de emisión óptica. En los espectros de emisión se identificaron especies atómicas (carbono y nitrógeno) y moleculares de CN.

Palabras Claves: Nitruro de carbono, Ablación láser, Espectroscopia Raman.

Abstract

In the present study $a-CN_x$ amorphous carbon nitride thin films were deposited using a pyrolytic graphite target with a purity of 5N on silicon (100) substrate in a nitrogen gas atmosphere using pulsed laser deposition technique. We used a Nd:YAG laser with laser fluence of $10 J/cm^2$. The films were characterized by μ -Raman spectroscopy and Energy Dispersive X-ray EDX microanalysis. The Raman spectra showed the characteristic peaks of amorphous carbon D ($1354 cm^{-1}$) and G ($1555 cm^{-1}$), corresponding to sp^2 bonding. The peak intensity ratio (I_D/I_G) from Raman spectra increases as substrate temperature and nitrogen gas pressure increase. The (EDX) analysis confirmed the presence of C, N elements. The plume plasma produced by laser was characterized by optical emission spectroscopy. From the emission spectra, carbon and nitrogen atomic species and CN molecule were identified.

Keywords: Carbon nitride, Laser ablation, Raman spectroscopy.

1. INTRODUCCIÓN

Las películas delgadas de nitruro de carbono amorfo ($a-CN_x$) han sido intensamente estudiadas por sus propiedades físicas predichas por los estudios teóricos de la estructura cristalina $\beta-C_3N_4$ [1]. Su bajo coeficiente de fricción y alta dureza hacen que este material sea requerido para aplicaciones industriales tales como el recubrimiento de instrumentos y maquinaria para evitar el desgaste de estos. Existen diversas técnicas para el crecimiento de películas de nitruro de carbono tales como

Pulverización catódica por RF y DC [2,3], Sistema de descarga luminiscente [4], Depósito por láser pulsado [5], Depósito por haz de iones [6], depósito químico en fase vapor asistido por plasma [7], aunque la síntesis de una sola fase cristalina con el contenido de 57% en nitrógeno (C_3N_4) sigue siendo un desafío abierto. Los estudios de estas nuevas películas amorfas $a-CN_x$ muestran que tienen un bajo coeficiente de fricción, alta dureza y son transparentes en el infrarrojo [8].

La técnica de ablación láser es una de las técnicas

mas empleadas para sintetizar películas delgadas basadas en carbono tales como películas de carbono tipo diamante (DLC) y películas de nitruro de carbono ($a\text{-CN}_x$), las propiedades físicas de estos materiales basados en carbono, tales como la dureza, la conductividad eléctrica dependen en una gran parte de las hibridaciones de los átomos de carbono, sp^2 y sp^3 , como también del arreglo estructural de los átomos en las películas.

En este trabajo se utilizó la técnica de depósito por láser pulsado para crecer estas películas de $a\text{-CN}_x$, con el fin de estudiar el comportamiento por medio de espectroscopia Raman y espectrometría de EDX en la estructura y composición de las películas en función de la temperatura del sustrato y la presión del gas de trabajo (N_2).

La espectroscopia Raman es una técnica ampliamente usada para identificar la estructura de enlaces de materiales relacionados con el carbono. La espectroscopia Raman visible es una buena prueba para investigar las configuraciones sp^2 en materiales basados en carbono.[9, 10].

Para el análisis de la composición química de las muestras son varias la técnicas usualmente usada entre ellas espectrometría fotoelectrónica de rayos X (XPS), Espectroscopia electrónica de pérdida de energía (EELS), Espectroscopia de retrodispersión de Rutherford (RBS), Análisis por detección de retroceso elástico (ERDA) y EDX, entre otras, cada una de ellas tiene sus limitaciones. Por ejemplo, XPS depende de factores de sensibilidad así que la razón N/C es solo un estimado y su valor verdadero [11], Aunque el EELS es muy sensible a la hibridación de elementos livianos pero se genera incertidumbre a causa del solapamiento de estructuras cristalinas/amorfas en los materiales CN_x [12]. También, EDX, no es en principio suficientemente sensible para proveer la composición exacta de elementos livianos tales como el carbono y el nitrógeno, en resumen, probablemente, la Espectrometría de rayos X por dispersión de longitudes de onda (WDX) es la técnica más apropiada para obtener el contenido de nitrógeno en las muestras [13, 14].

2. PARTE EXPERIMENTAL

Las películas delgadas de nitruro de carbono $a\text{-CN}_x$ se obtuvieron mediante la técnica de depósito por láser pulsado (PLD) desde un blanco de grafito pirolítico de alta pureza 5N, en una atmósfera de gas de nitrógeno, sobre un sustrato de Silicio con una

orientación cristalográfica (100) el cual se limpió en acetona con ultrasonido.

Para realizar la ablación del grafito se utilizó un láser Nd:YAG SPECTRA PHYSICS INDI-30, que incide a un ángulo de 45° sobre el blanco (Figura 1), con una longitud de onda $\lambda = 1064$ nm, una duración de pulso $\tau = 9$ ns, una energía de 500 mJ, a una tasa de repetición de 10 Hz y una fluencia de 10 J/cm²; la fluencia fue ajustada con una lente de distancia focal de 24,5 cm tal que el área afectada del blanco fue de aproximadamente de $0,02$ cm². La distancia blanco-sustrato se estableció de 4,5cm. La cámara de vacío se evacuó usando una bomba mecánica seca modelo ACP 28 con una velocidad de 140 l/s y una bomba turbo molecular ATP 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.

Las películas se caracterizaron con espectroscopia Raman en un equipo HORIBA JOBIN YVON μ -Raman LabRam HR-800, que contiene un láser de estado sólido de longitud de onda $\lambda = 473$ nm y tiene una rejilla 180 l/mm con una resolución de $0,3$ cm⁻¹, se realizó el estudio entre las frecuencias de 1100 a 1800 cm⁻¹.

La composición y morfología de las películas se obtuvieron con un microscopio electrónico de barrido PHILIPS XL 30 E-SEM.

Desde la ablación del blanco de grafito se generó un plasma, la identificación de las especies en el plasma se hizo mediante Espectroscopia de Emisión Óptica. Para el análisis del plasma se utilizó una rejilla de difracción de 1200 l/mm de un espectrómetro JOBIN YVON-SPEX Triax 550, para obtener una resolución de 0,025 nm y equipado con una cámara CCD acoplada a un computador. Para la detección de la luz emitida se usó una fibra óptica (2 mm de diámetro) acoplada, en uno de sus extremos, a una ventana de borosilicato de la cámara de vacío y en el otro al espectrómetro.

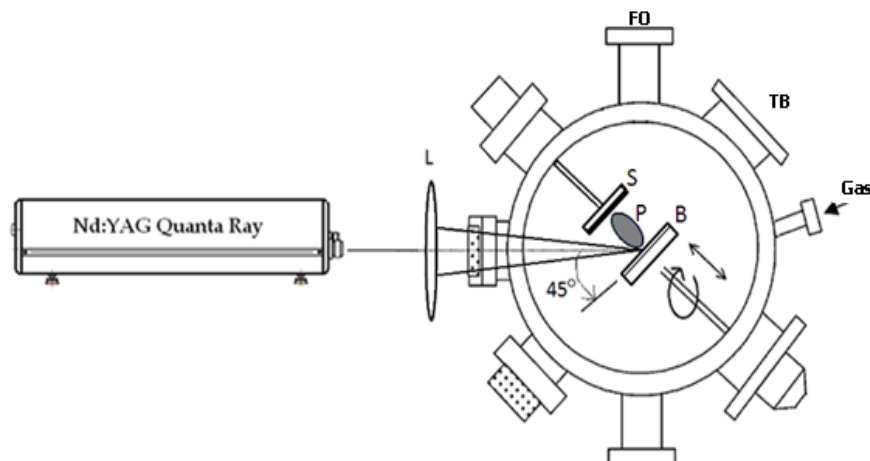


Figura 1. Esquema del arreglo experimental: L, lentes; B, Blanco; S; sustrato; P, Pluma; BT, Bomba turbo molecular; FO, Fibra Óptica (espectrómetro).

Tabla 1. Posición, ancho y relación entre 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]	Temperatura [°C]	Posición D [cm ⁻¹]	Ancho D	Posición G [cm ⁻¹]	Ancho G	I _D /I _G	N at%
1,33	21	1358 ± 5	238 ± 10	1559 ± 3	169 ± 3	0,70	2,5
2,66	21	1382 ± 8	172 ± 16	1575 ± 6	82 ± 14	1,19	4,7
2,66	50	1408 ± 2	286 ± 9	1565 ± 1	128 ± 1	1,03	5,9
2,66	150	-	-	-	-	-	15,0
2,66	200	1414 ± 3	289 ± 10	1572 ± 1	116 ± 2	1,45	3,6
2,66	300	1377 ± 2	218 ± 8	1587 ± 4	128 ± 4	1,48	0,0
10,67	21	1385 ± 6	229 ± 16	1559 ± 5	57 ± 10	1,47	1,1
13,33	100	1343 ± 9	331 ± 20	1589 ± 17	98 ± 18	2,32	0,0

3. DISCUSION Y RESULTADOS

3.1 Análisis Raman

En la Figura 2 se presentan los espectros Raman normalizados de las películas depositadas para la fluencia del láser de 10 J/cm², como función de la presión de nitrógeno. Es bien conocido que la tasa de crecimiento disminuye como función de la presión de trabajo del nitrógeno, produciendo variaciones en el espesor de las películas crecidas bajo el mismo tiempo de depósito. Esta variación en el espesor produce cambios en la intensidad Raman. Por ello hemos tomado la intensidad máxima de cada uno de nuestros espectros como uno, antes de cualquier ajuste. La utilidad de normalizar un conjunto de espectros es que se pueden visualizar los cambios en la forma y posición de las bandas D

y G como función de la presión, y se puede visualizar cualquier tendencia de variación de los parámetros de los espectros Raman. En estos espectros, se observa los picos característicos G (Graphitic) y D (Disorder), típicos en las vibraciones moleculares de las películas delgadas de a-CN_x, ubicados entre 1200 y 1700 cm⁻¹. Estos picos G y D con sus respectivas intensidades, ancho y posición, fueron analizados después de realizar un ajuste con dos gaussianas, por considerar que se alcanza un ajuste razonable y este ajuste es el más utilizado, al pico Raman de estos espectros [15].

En la Tabla 1, se observa que a temperatura constante, la posición del pico D presenta un corrimiento hacia frecuencias mayores con el aumento de la presión del gas de nitrógeno, mientras que el ancho del pico G disminuye y la relación

I_D/I_G aumenta. Por otro lado, a presión constante la relación I_D/I_G aumentan con el incremento de la temperatura del sustrato y su posición presenta un corrimiento hacia frecuencias mayores, aunque para la temperatura de 21°C no se mantiene este comportamiento.

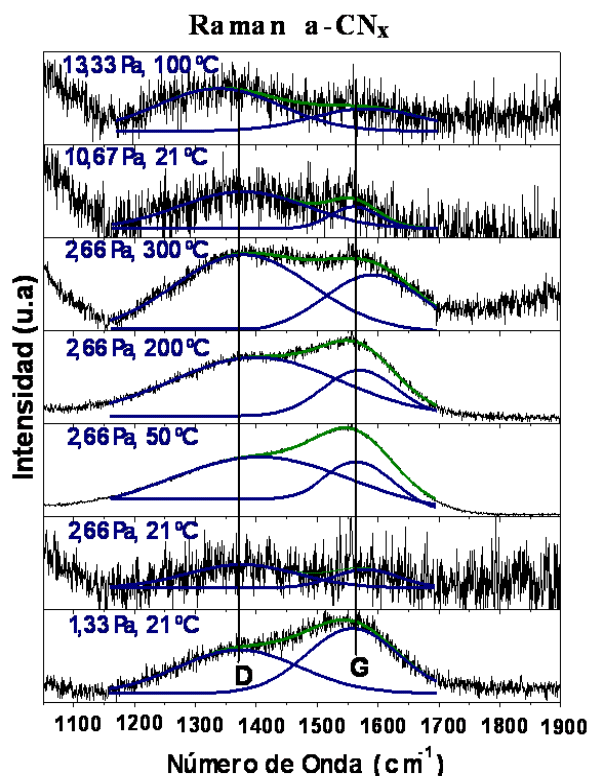


Figura 2. Espectros Raman de películas delgadas de $a\text{-CN}_x$ sintetizadas a diferentes temperaturas de sustrato y diferentes presiones de gas nitrógeno.

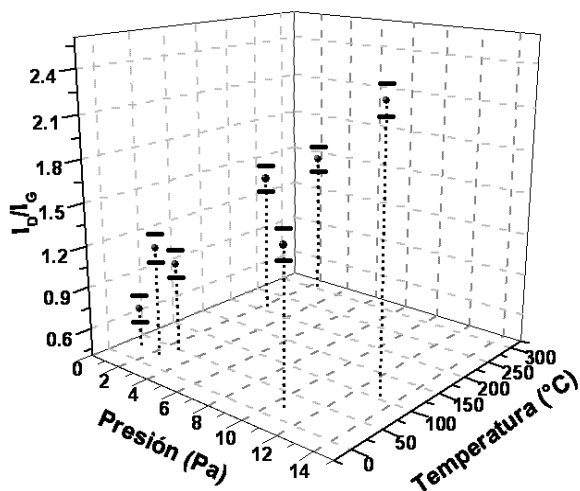


Figura 3. Relación entre intensidades I_D/I_G como función de la temperatura del sustrato y de la presión.

Se sabe que estos parámetros son sensibles a cambios estructurales de los dominios de carbono hibridado sp^2 . El pico G es relacionado a la presencia de estructuras de cadenas olefinicas sp^2 y a anillos aromáticos, mientras que el pico D está relacionada a la presencia de anillos aromáticos solamente [16]. De acuerdo a Ferrari *et al.* [16], el comportamiento observado en la tabla 1, que el pico G sufre un corrimiento hacia valores mayores junto con aumento de I_D/I_G es debido a un incremento en el tamaño o el número de dominios sp^2 .

Desde los espectros Raman que se observan en la Figura 2, es más definida la estructura típica de los dos picos, D y G, con el aumento de la presión y la temperatura del sustrato, sugiriendo que las estructuras de las películas de $a\text{-CN}_x$ son más amorfas en la medida en que se aumenta la temperatura y la presión del sustrato.

La Figura 3 muestra la variación de la relación I_D/I_G de las películas como función de la presión de gas de nitrógeno y de la temperatura de sustrato, como se aprecia en general esta relación es mayor que 1, lo cual es indicativo de que las películas de $a\text{-CN}_x$ tiene una estructura tipo fullereno [17,18].

3.2 Análisis EDX

La composición química de las películas delgadas se analizó mediante microanálisis por energía dispersiva de rayos X (EDX). La Figura 4 muestra una microscopía electrónica de barrido SEM con su respectivo espectro típico EDX, donde se aprecia la contribución de los elementos de carbono y nitrógeno en la muestra. Para algunas muestras en el microanálisis se observa un porcentaje menor de oxígeno, el cual se puede explicar como contaminación de las muestras al ser extraídas de la cámara de vacío para su análisis. En la muestra crecida a una presión del gas nitrógeno de 2,66 Pa y a una temperatura de sustrato de 150°C, se encuentra un máximo del contenido de nitrógeno, el cual fue de aproximadamente del 15 at%, y a temperaturas superiores a 150°C, la tendencia en el contenido de nitrógeno es a disminuir como se muestra en la Tabla 1. El micrograma SEM con una amplificación de 400x, muestra que la superficie de la película es suave y uniforme para $T = 150^\circ\text{C}$ y presión de 2,66 Pa.

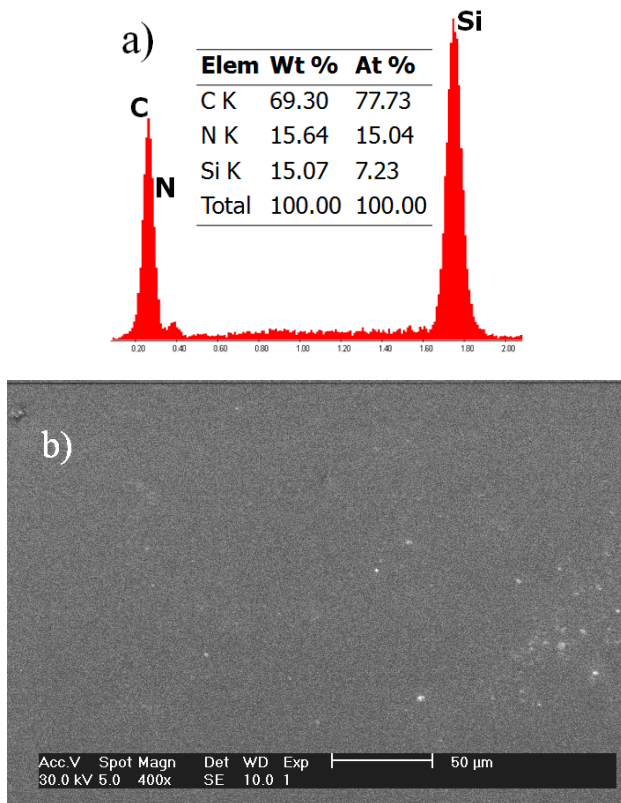


Figura 4. Análisis EDX y SEM de películas de CN_x crecidas a una fluencia del láser de $10J/cm^2$ y a $150\text{ }^\circ\text{C}$ y 2.66 Pa . a) Cuantificación EDX de elementos en un área seleccionada de la muestra. b) micrografía SEM de $a-CN_x$.

3.3 Análisis del Plasma

La figura 5 muestra el espectro típico de emisión óptica de las especies de plasma de grafito, en el rango de 400 a 600 nm, a una presión de 2.66 Pa del gas de nitrógeno y una fluencia de $10J/cm^2$ del láser Nd:YAG. Como se ha mostrado en trabajos previos [19], la estructura general de los espectros tomados a diferentes presiones del gas de nitrógeno no varía mucho con la presión, excepto que se hace más luminoso con el aumento de la presión. Esto último es debido a que las especies del plasma están más confinadas y por consiguiente aumenta el número de colisiones entre las diferentes especies.

Las especies atómicas y moleculares se identificaron comparando las líneas espectrales con los archivos de datos de líneas conocidas [20,21,22].

En el espectro que se muestra en la Figura 5, se observan principalmente especies atómicas varias veces ionizadas de carbono, nitrógeno y algunas bandas moleculares de carbono.

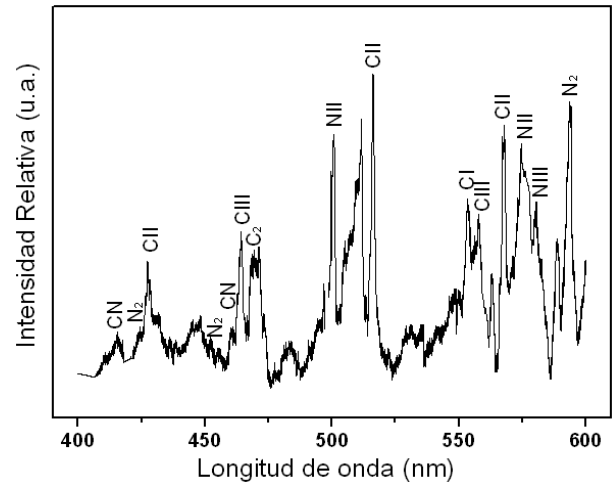


Figura 5. Espectros de OES. Especies identificadas en la pluma del plasma de grafito en una atmosfera de Nitrógeno de 2.66 Pa y una fluencia del láser Nd:YAG (1064 nm) de 10 J/cm^2 .

Las líneas de emisión identificadas son: carbono neutro CI (554.72 nm), carbono ionizado CII ($426.73, 515.10, 566.24\text{ nm}$) y CIII ($465.02, 557.36\text{ nm}$), y nitrógeno ionizado NII ($500.73, 574.650\text{ nm}$), NIII (580.63 nm). La emisión proveniente de los iones CII y NII son las mas intensas, mientras las líneas espectrales asociadas con la emisión molecular son menos intensas, entre las que se destacan: el sistema Swan C_2 ($A^3\Pi_g \rightarrow X'^2\Pi_u, \nu' = 4, \nu'' = 3$), el sistema violeta CN ($B^2\Sigma \rightarrow X^2\Sigma, \nu' = 0, \nu'' = 2$), así como las emisiones iónicas N_2 ($423,65; 455,41; 595,60\text{ nm}$).

4. CONCLUSIONES

Se analizó química y morfológicamente las películas delgadas de nitruro de carbono con EDX y SEM, y se identificaron mediante espectroscopia de emisión óptica, las especies del plasma producidos por la ablación del grafito usando un láser Nd:YAG. Con el análisis Raman podemos concluir que nuestras películas son típicamente de películas amorfas presentando un corrimiento en los picos D y G debido a la temperatura del sustrato y la presión del gas ambiente. La máxima incorporación de nitrógeno, que se obtuvo en las películas crecidas fue de aproximadamente de 15% . En el espectro de emisión del plasma se observa que las especies atómicas son más intensas que las especies moleculares, indicando que para el crecimiento de las películas de $a-CN_x$ una reacción directa de nitrógeno molecular con carbono es un proceso

improbable, por tanto es necesario la generación de nitrógeno atómico en la formación de los radicales CN [19,23,24].

5. REFERENCIAS

- [1] Liu AY, Cohen ML, *Science* 1989; **245** (4920): 841-842.
- [2] Alba de Sánchez N, Carrasco C, Prieto P, *Physica B* 2003; **337** (1-4): 318-322.
- [3] Fernández A, Fernández-Ramos C, Sánchez-López JC, *Surf. Coat. Technol.* 2003; **163-164**: 527-534.
- [4] Champi A, Lacerda RG, Marques FC, *Thin Solid Films* 2002; **420-421**: 200-204.
- [5] Riascos H, Neidhardt J, Radnóczy GZ, Emmerlich J, Zambrano G, Hultman L, Prieto P, *Thin Solid Films*. 2006; **497** (1-2): 1-6.
- [6] Shiao J, Hoffman RW, *Thin Solid Films* 1996; **283** (1-2): 145-150.
- [7] Takadoun J, Rauch JY, Cattenot JM, Martin N, *Surf. Coat. Technol.* 2003; **174-175**: 427-433.
- [8] Lee S, Park SJ, Oh S-G, Kim WM, Bae JH, Cheong B-K, Kim SG, *Thin Solid Films*. 1997; **308-309**: 135-140.
- [9] Robertson J, *Mater. Sci. Eng. R: Reports* 2002; **37** (4-6): 129-281.
- [10] Ferrari AC, Rodil SE, Robertson J, *Diamond Relat. Mater.* 2003; **12** (3-7): 905-910.
- [11] Ronning C, Feldermann H, Merk R, Hofsäss H, Reinke P, Thiele J-U, *Phys. Rev. B* 1998; **58** (4): 2207-2215.
- [12] Martin-Gil J, Martin-Gil FJ, Sarikaya M, Qian M, José-Yacamán M, Rubio A, *J. Appl. Phys.* 1997; **81** (6): 2555-2559.
- [13] van Ijzendoorn LJ, *Anal. Chem. Acta* 1994; **297** (1-2): 55-72.
- [14] Feldman LC, Mayer JW, *Fundamentals of Surface and Thin Film Analysis*. New York (USA): North-Holland, 1986.
- [15] Roy SS, Papakonstantinou P, McCann R, McLaughlin J, Klini A, Papadogiannis N, *Appl. Phys. A* 2004; **79** (4-6): 1009-1014.
- [16] Ferrari AC, Rodil SE, Robertson J, *Phys. Rev. B* 2003; **67**: Art. 155306.
- [17] Voevodin AA, Jones JG, Zabinski JS, Czigány ZS, Hultman L, *J. Appl. Phys.* 2002; **92** (9): 4980-4988.
- [18] Sjöström H, Stafström S, Boman M, Sundgren J-E, *Phys. Rev. Lett.* 1995; **75** (7): 1336-1339.
- [19] Riascos H, Franco LM, Pérez JA, *Phys. Scr. T.* 2008; **131**: Art. 014020.
- [20] Striganov A, Sventitskii N, *Tables of Spectral Lines of Neutral and Ionized Atoms*. New York (USA): IFI/Plenum, 1968.
- [21] Ralchenko Y, Kramida AE, Reader J (NIST ASD Team), *NIST, Atomic Spectra Database* (ver. 3.1.5), Gaithersburg (USA): NIST Physics Laboratory [En línea] 2008; [citado 19-ago-2008]. Disponible en la web: <<http://physics.nist.gov/asd3>>.
- [22] Mao D, Tao K, Hopwood J, *J. Vac. Sci. Technol. A* 2002; **20** (2): 379-387.
- [23] Voevodin AA, Jones JG, Zabinski JS, Hultman L, *J. Appl. Phys.* 2002; **92** (2): 724-735.
- [24] Riascos H, Zambrano G, Prieto P, *Plasma Chem. Plasma Process.* 2006; **26** (3): 277-291.