ESTUDIO DE PELICULAS DE CN_x PRODUCIDAS POR LATECNICA DE ARCO CATODICO PULSADO

Diana S. Galeano[1], Juan M. González [1], Santiago Vargas[1], Pedro F. Lombana[1], Pedro J. Arango[1], Alfonso Devia [1]

- ✓ 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*.

Suplemento de la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales 2009; **S1** (3): 1025-1029

ESTUDIO DE PELICULAS DE CN_x PRODUCIDAS POR LATECNICA DE ARCO CATODICO PULSADO

Diana S. Galeano[1], Juan M. González [1], Santiago Vargas[1], Pedro F. Lombana[1], Pedro J. Arango[1], Alfonso Devia [1]

1: Laboratorio de Física del Plasma - Universidad Nacional de Colombia - Sede Manizales, Colombia.

** E-mail: dsgaleanoo@unal.edu.co*

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

Se obtuvieron películas de nitruro de carbono, CNx, mediante la técnica de deposición física de vapor por arco catódico pulsado, empleando un blanco de grafito de alta pureza sobre sustratos de sal inorgánica (Cloruro de Potasio) a temperaturas ambiente, 100°C, 125°C, 150°C, 175°C y 200°C, conservando los parámetros de presión de gas, voltaje y número de arcos constantes. Para el análisis de estas muestras se usó la técnica de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), observándose en los espectros obtenidos bandas de absorción típicas de anillos aromáticos y enlaces carbono nitrógeno: C-N, C=N, C≡N. De igual forma se realizaron pruebas de espectroscopia de electrones secundarios dispersado (EDS) donde se detectó la presencia de nitrógeno y carbono en las películas depositadas. Comparaciones de las películas obtenidas con los patrones teóricos, compuestos de nitruro de carbono amorfo, fueron realizadas con el uso de simuladores computacionales utilizando teoría de funcionales de densidad (DFT).

Palabras Claves: *nitruro de carbono, FTIR, DFT.*

Abstract

Carbon nitride (CNx) films were obtained by pulsed arc physical vapor deposition, using a high purity graphite target on inorganic salt (potassium chloride) substrates. Substrate was hold at room temperature, 100°C, 125°C, 150°C, 175°C and 200°C, keeping gas pressure, voltage and arc number parameters constants. To sample analysis Fourier Transformed Infrared Spectroscopy (FTIR), observing in the spectrum aromatic ring typical absorption bands, Carbon-Nitrogen bonds: C-N, C=N, C≡N. Electron Dispersive Spectroscopy (EDS) was equally performed, detecting carbon and nitrogen presence in the deposited films. Comparisons of the obtained films whit amorphous carbon nitride theoretical patters were performed using computational simulations by Density Functional Theory (DFT).

Keywords*: Carbon nitride, FTIR, DFT.*

1. INTRODUCCIÓN

Los compuestos que contienen carbono, nitrógeno e hidrógeno, CNH, se encuentran en nuestro diario vivir y pueden ser encontrados en varias formas.

Sin embargo, la aplicación de estos materiales en películas delgadas ha empezado hace dos décadas, motivadas por las demandas industriales por recubrimientos con alta dureza, bajo coeficiente de fricción, inercia química, biocompatibilidad, alta conductividad térmica y/o transparencia óptica.

El interés por el estudio en los nitruros de carbono se inicia desde 1989, año en el cual Liu y Cohen predijeron teóricamente el compuesto nitruro de carbono cristalino en su fase beta (β-C_3N_4) con dureza similar a la del diamante [1]. Desde entonces se enfocaron los estudios y esfuerzos en este nuevo material, para entender las estructuras y propiedades de las fases metaestables cristalinas predichas (α-C_3N_4, β-C3N4, cubic-C_3N_4, pseudocubic-C_3N_4, graphite-C_3N_4) [2-4]. Aunque se han realizado variados estudios y grandes esfuerzos para la sintetización de nitruro de carbono cristalino, los principales resultados son nitruros de carbono amorfos[5-7] los cuales presentan alta dureza y resistencia al desgaste [8].

La búsqueda de esta fase con propiedades tan

deseables ha estimulado la investigación de otras estequiometrias diferentes a las fases de -C_3N_4, reportando películas de CNx con características semejantes a las del carbón amorfo hidrogenado (a-C:H), tales como bajo coeficiente de fricción, inercia química, algunas con una alta dureza como CN_2 y otras con alta elasticidad como el Fullerene-like [9-10].

Para la deposición de estas películas se ha hecho uso de una gran variedad de técnicas como implantación iónica, ablación laser [11], encontrándose, en su mayoría, reportes mediante sputtering [12, 13] y un número limitado por arco catódico continuo [14]; los reportes de arco catódico pulsado son mínimos, lo que hace novedoso este trabajo[15, 16].

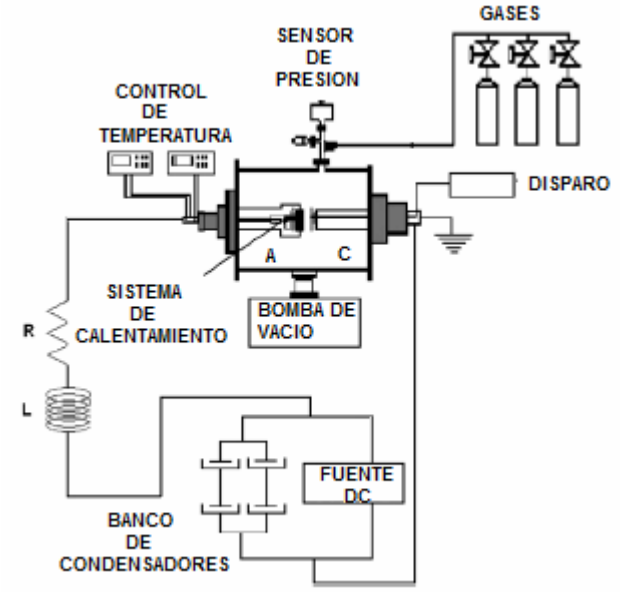


Figura 1. Esquema de sistema PAPVD de arco pulsado de banco de condensadores del Laboratorio de Física del Plasma.

2. DETALLE EXPERIMENTAL

Las películas fueron obtenidas en un sistema no comercial de arco catódico pulsado; este consiste en una cámara cilíndrica de acero inoxidable de 30 cm de longitud, 20 cm de diámetro y 6.35 mm de espesor, la cual posee un sistema híbrido de vacío de bomba mecánica y turbomolecular que hace posible obtener vacíos hasta 10^{-6} mbar; la descarga es generada mediante un banco de condensadores (54 mF a un voltaje máximo de 450 V) por un circuito RL (R=0.54 Ohm y L=2.3mH) entre dos electrodos enfrentados, el tiempo de descarga es aproximadamente de 30ms, la ignición de ésta se realiza mediante un sistema de disparo que consiste en un electrodo de tungsteno encapsulado en vidrio, cuyo potencial de 10 kV produce una chispa de inicio [17]. El blanco utilizado fue grafito pirolitico al 99.999% de pureza, el cual se ubica en el cátodo del sistema, mientras que el sustrato, pastillas de cloruro de potasio (KCl) prensadas a 100 kN, se situaron en el ánodo, el cual está provisto de un horno construido por una resistencia de thermocoax. El esquema de este sistema se observa en la figura 1.

Para la producción de todos los recubrimientos se alcanzó un vacío del orden de 10^{-4} mbar, posteriormente se procedió a realizar dos purgas de argón grado 5,0 a una presión de 3 mbar, finalmente se ingresó nitrógeno grado 5.0 hasta la presión de trabajo de 3.5 mbar, el voltaje de sistema RLC fue de 110 V y se realizaron 4 descargas, con distancia entre electrodos de 7 mm. Se produjeron recubrimientos a temperatura ambiente, 100 °C, 125°C, 150°C, 175°C y 200°C.

La composición elemental fue obtenida mediante un E-SEM Philips XL30 con sonda marca EDAX estándar mediante la evaluación de electrones secundarios dispersados (EDS). Los enlaces carbono y nitrógeno fueron observados mediante un espectrómetro infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) PerkinElmer Spectrum BX II en modo transmitancia, obteniendo espectros en el rango de 4000 cm^{-1} a 450 cm^{-1} con una resolución de 4 cm^{-1}. Además, se evaluó el espectro del blanco de grafito tomando 2 mg del mismo para obtener la pastilla correspondiente para este análisis.

Se realizaron simulaciones DFT de compuestos nitruro carbonados usando la base de datos STO-3G, utilizando el método *unrestricted Hartree- Fock (UHF)*, empleando una combinación de funcionales tipo LDA (Local Density Aproximation) como corrección al potencial de correlación de corto alcance y tipo GGA (Generalized Gradient Aproximation) como corrección al potencial de correlación de largo alcance [18].

3. ANALISIS Y RESULTADOS

SEM-EDX

Las películas presentan un porcentaje atómico de nitrógeno en un rango comprendido entre 6% y 19% figura 2, presentando el mayor porcentaje la película obtenida a temperatura ambiente, cuya composición elemental semicuantitativa detectada por EDS se visualiza en la Tabla 1. El porcentaje de carbono es alto en todas las muestras, con valores oscilantes entre. 46.01% y 68.79%. El oxigeno se evidencia como un factor importante en cada uno de los

recubrimientos, presentando un valor máximo de 41.15%, Esto se debe a la exposición ambiental de las películas, además de la humedad absorbida por la sal de cloruro de potasio, al ser éste un material altamente higroscópico.

Un bajo porcentaje de silicio se evidencia en todas las películas, proveniente de la evaporación del aislante del sistema de disparo. De igual manera se observan picos de cloro y potasio, los cuales corresponden al sustrato.

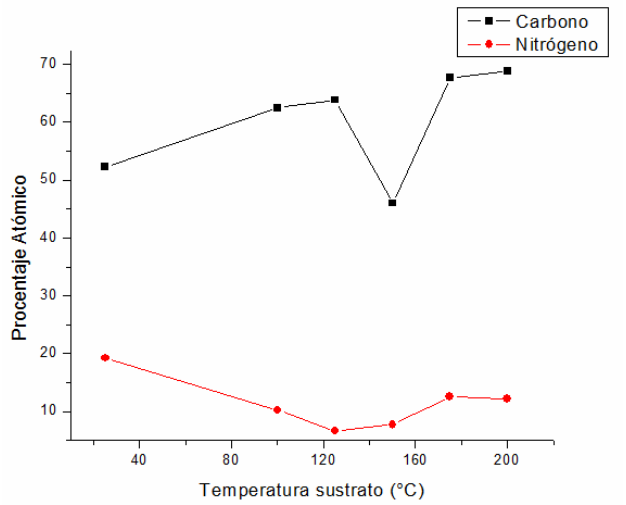


Tabla 1. Composición elemental semicuantitativa para la muestra obtenida a temperatura ambiente.

Elemento	*Wt %*	*At %*
C	46.10	52.28
N	19.75	19.20
O	32.85	27.96
Si	0.65	0.31
Cl	0.41	0.16
K	0.24	0.08

FTIR

En la figura 3 se observan los espectros FTIR de las muestras obtenidas. En todas las películas se evidencia la absorción de radiación infrarroja propias de enlaces carbono nitrógeno, la banda de absorción entre 2170 cm^{-1} y 2200 cm^{-1} está asociada a la deformación de grupos nitrilo -C≡N e isonitrilo -N≡C-; este último grupo se asume que juega el rol de puente entre nubes de carbón aromático [19]. Las bandas observadas de 600 cm^{-1} – 800 cm^{-1}, se pueden asignar a las vibraciones de deformación fuera del plano de dominios grafiticos o al máximo de densidad de estados de fonones (DOS) que llegan a ser activos al infrarrojo debido a la incorporación de nitrógeno en la red de carbono [20]. La banda comprendida entre 1565 y 1630 corresponde a estiramientos del esqueleto de anillos aromáticos con sustituyentes carbodimides (-N=C=N-), cyanamides (-NH-C≡N) o grupos acetilinicos (-C≡C-), aunque no se descarta la contribución de grupos OH, cuya banda de flexión se encuentra alrededor de 1620 cm^{-1} y cuya banda de estiramiento se ubica en la banda entre 3300 cm^{-1} y 3700 cm^{-1}, su presencia es debida a la absorción de grupos hidroxilos al ser expuesto el sustrato al ambiente. También es posible el aporte de aminas (N-H) en la región de 3100 cm^{-1} a 3300 cm^{-1} y 1590 cm^{-1} a 1650 cm^{-1}. Las vibraciones centradas alrededor de 2850 cm^{-1} y 2925 cm^{-1} caracterizan modos de estiramiento de enlaces C-H mientras que la vibración en 1335 se debe al estiramiento del CO_2.

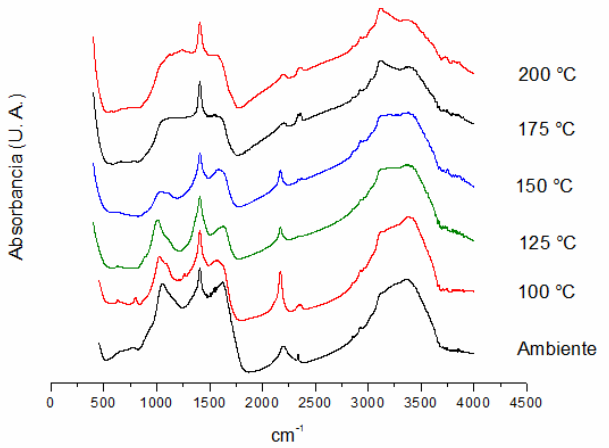


Figura 3. Espectros FTIR de las películas con la variación de temperatura del sustrato.

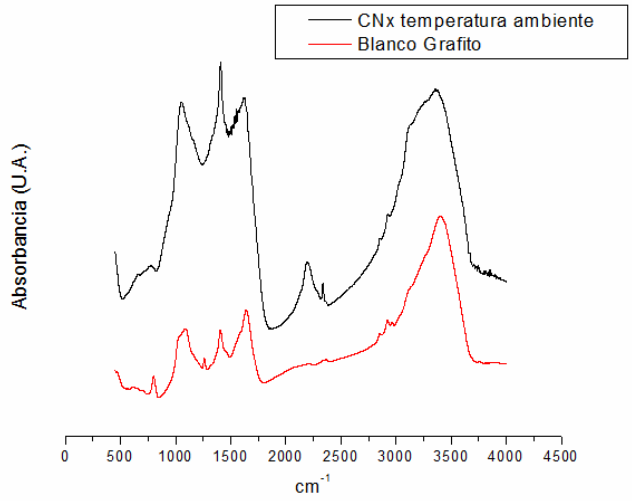


Figura 4. Espectros FTIR del blanco usado y CNx a temperatura ambiente

Mientras que en la comparación de los espectros FTIR de la muestra obtenida a temperatura ambiente y blanco de grafito, figura 4, no se evidencia en este último, enlaces correspondientes a grupos nitrilos.

DFT

La fuerte contribución de aromáticos con sustituyentes carbodimides, puentes de isonitrilo N≡C, entre aglomeraciones de aromáticos y vibraciones de dominios grafiticos, sugieren la presencia de compuestos perciano, por lo que se ha analizado por Teoría de funcionales de densidad (DFT), la estructura es presentada en la figura 4.

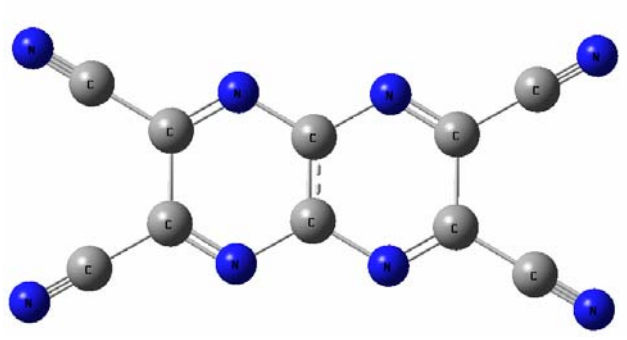


Figura 4. Compuesto simulado por DFT.

El compuesto muestra una alta estabilidad, se observa que debido a la electronegatividad de los elementos el nitrógeno posee la mayor distribución de carga, el ataque por parte de moléculas nucleofílicas es más probable en los carbonos dispuestos en los anillos aromáticos. La interacción entre orbitales es grande, no se observan enlaces con características apolares a pesar de poseer hibridación similar a otros compuestos nitro carbonados analizados por la misma técnica, excepto por la gran acumulación de electrones alfa que se observa en el los extremos del compuesto, donde no es posible observar el tipo de enlace, se asume, por la alta interacción en estos sitios atómicos, que el enlace posee características covalentes polares. La energía total del sistema es de – 20.542 KeV. La densidad total de electrones es continua, figura 5, se observa un aumento en la probabilidad de encontrar electrones en los sitios atómicos donde se encuentra nitrógeno en los anillos aromáticos, esto debido a la alta electronegatividad del elemento y la polaridad del enlace.

De igual manera se simularon otros tipos de compuestos carbonitrogenados como C_2N_2, C_8N_6, a-C_3N_4, C_2N_4, $C_{10}N_6$, C_9N_{12} y $(C_3N_{12})_n$, los cuales presentaron poca estabilidad físico - química dada su alta energía asociada. Se obtuvo sus modos de vibración teóricos, los cuales han sido comparados con la muestra obtenida a temperatura ambiente en la figura 6, los corrimientos observados se atribuyen a otros grupos funcionales y enlaces orgánicos presentes en la molécula experimental que son reportados en las bases de datos de absorción infrarroja, corrimientos que no deben observarse en el patrón teórico al tomar la molécula ideal, sin embargo se evidencian absorciones en la bandas analizadas para las funciones aromáticas sustituidas, nitrilos e isonitrilos [21].

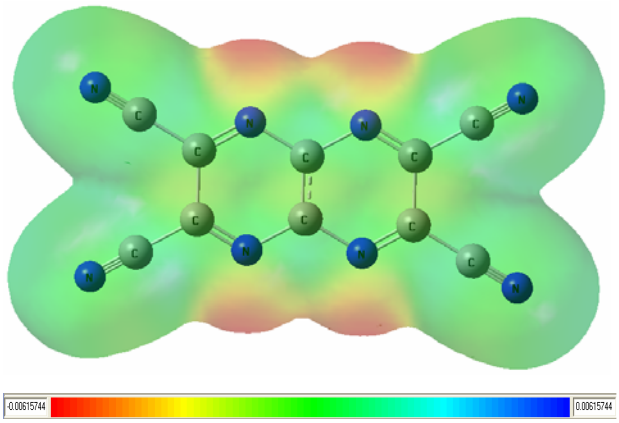


Figura 5. Densidad total de electrones.

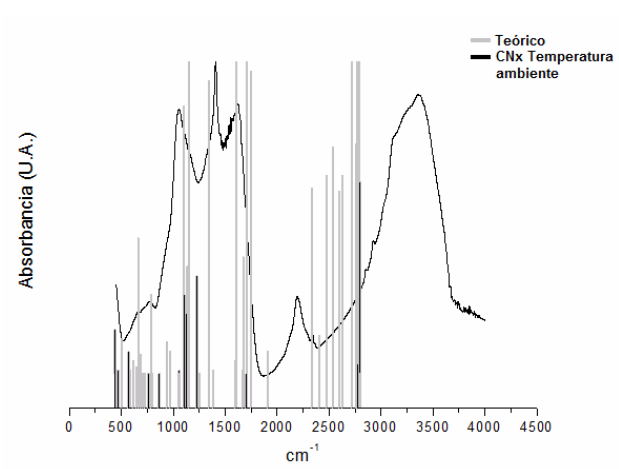


Figura 6. Comparación entre modos de vibración obtenidos teórica (barras) y experimentalmente (continuo).

CONCLUSIONES

Se obtuvieron películas de nitruro de carbono por medio de la técnica de arco catódico pulsado, cuyos análisis sugieren un compuesto químicamente estable y presumiblemente en la fase grafítica de este nitruro.

De las muestras obtenidas se observo que a temperatura ambiente poseen el mayor contenido de nitrógeno.

Se determinaron coincidencias en los modos de vibración calculado por DFT con los tomados experimentalmente.

AGRADECIMIENTOS

Se agradece la colaboración económica por dirección de investigación de la Universidad Nacional de Colombia sede Manizales (DIMA) mediante el proyecto *Estudio de la biocompatibilidad de recubrimientos de CNx* de la convocatoria para la financiación de proyectos de investigación conjuntos entre grupos de trabajo académico de la Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales y la Universidad de Caldas. Al profesor **Alfonso Devia Cubillos**, coautor de este trabajo quien fue nuestro tutor, compañero y amigo.

4. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] Liu A. Y, Cohen M. L, Science, 1989; **245** : 841-842.

[2] Lacerda M, Franceshini D, Freire F, Achete C, Mariotto G, J. Vac. Sci. Technol, 1997, **A15**: 1970-1975.

[3] Bousetta A, Lu M, Bensaoula A, Schultz A, Appl. Phys. Lett. 1994, **65** : 696-697.

[4] Guseva M, Babaev V, Babina V, Khvostov V, Zhunk A, Lash A, Fedorinin I, Diam. Relat. Mater. 1997, **6** (5-7): 640-644.

[5] Sekine T, Kanda H, Bando Y, Yokoyama M, J. Mater. Sci. Lett. 1990, **9**: 1376-1378.

[6] Wixom M, J. Am. Ceram. Soc., 1990, **73**: 1973-1978.

[7] Maya L, Cole D, Hagaman E, J. Am. Ceram. Soc., 1991, **74**: 1686-1688.

[8] Fujimoto F, Ogata K, Jpn. J. Appl. Phys., 1993, **32**: L420-L423.

[9] Weihrich R, Matar S, Betranhandy E, Eyert V, Solid State Sciences, 2003, **5**: 701-703.

[10] Krishna M, Gunasekhar K, Mohan S, J. Mater. Res., 1995, **10**: 1083-1085.

[11] Safran G, et al, Diamond Relat. Mater., 2002, **II:** 1552-1559.

[12] Li H.Y, Shi Y.C, Feng X.P, Surf. Coat.Technol., 2007, **201:** 6539-6541.

[13] Paredez P, et al, Carbon, 2007, **45:** 2678-2684.

[14] Zhou Z.M, Xia L. F, Surf. Coat. Technol., 2003, **172:** 102-108.

[15] Riascos H, Zambrano G, Prieto P, Devia A, Galindo H, Power C, Physica Status solidi A-Applied Research, 2004, **201:** 2390-2393.

[16] Muhl S, Mendez J.M, Diamond Relat. Mater., 1999, **8:** 1809-1830.

[17] Devia A, Benavides V, Restrepo E, Arias D, Ospina R, Vacuum, 2006, **81:** 378-384.

[18] Essa A, J. Organometallic Chem., 2007, **692**: 4917–4920.

[19] Zemek J, et al, Diamond Relat. Mater., 2000, **9:** 548-551.

[20] Kumar S, Tansley T.L, Thin Solid Films, 1995, **256:** 44-47.

[21] Betranhandy E, Matar S.F., Diamond Relat. Mater. 2006, **15**: 1609–1613.