

SÍNTESIS DE BICAPAS NANOESTRUCTURADAS DE DLC/BN SOBRE SUSTRATOS DE SI/SI<sub>3</sub>N<sub>4</sub> MEDIANTE DEPOSICIÓN DE LÁSER PULSADOWilson S. Román<sup>1,\*</sup>, Henry Riascos<sup>1</sup>, Julio C. Caicedo<sup>2</sup>, Jose F. Gómez<sup>3</sup>, Rogelio Ospina<sup>4</sup>

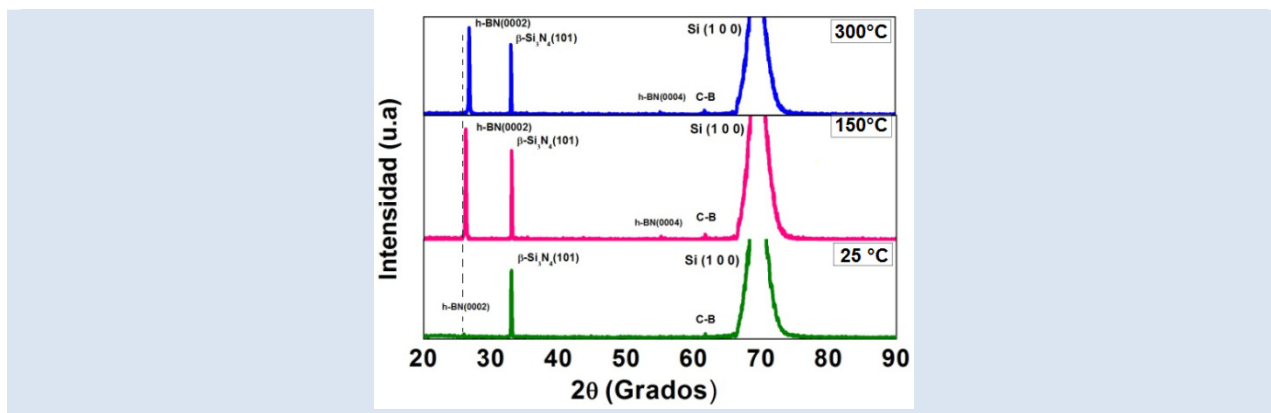
1: Grupo Plasma, Láser y Aplicaciones, Universidad Tecnológica de Pereira –Colombia.

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 Nacional de Colombia, A.A.127, Manizales-Colombia

\* e-mail: Steven\_7475@hotmail.com



## RESUMEN

Las películas delgadas de carbono tipo diamante (DLC) y nitruro de boro (BN) fueron depositadas sobre sustratos de nitruro de silicio en forma de bicapa, mediante la técnica de deposición por láser pulsado (PLD). La deposición se realizó con un láser Nd: YAG con longitud de onda de 1064 nm, energía de 500 mJ por pulso, 9 ns de duración de pulso y tasa de repetición de 10 Hz. El crecimiento de la bicapa de DLC/BN se realizó en una atmósfera de argón, utilizando grafito y nitruro de boro como blancos con pureza (99,99% y 99,98%) respectivamente, la fluencia del láser se mantuvo constante en 2 J/cm<sup>2</sup> y durante el crecimiento se varió la temperatura del sustrato de 25 °C a 300 °C. El espesor fue determinado mediante perfilometría. Las películas fabricadas se caracterizaron por difracción de rayos X (XRD) y espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR); la composición química se analizó mediante espectroscopía de rayos X por dispersión de energía (EDS), el estudio morfológico superficial se llevó a cabo mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), observándose de este modo una dependencia de la morfología como función de la temperatura de depósito.

**Palabras Claves:** Ablación láser, nitruro de boro (BN), DLC, nanoestructuras

SYNTHESIS OF DLC/BN NANOSTRUCTURED BILAYER ON SI/SI<sub>3</sub>N<sub>4</sub> SUBSTRATE GROWN BY PULSED LASER DEPOSITION

## ABSTRACT

The Diamond like carbon and boron nitride (DLC/BN) bilayer thin films were deposited onto silicon and nitride silicon substrates (100), by pulsed laser deposition system (PLD). The deposition was conducted with Nd:YAG laser with a wavelength of 1064 nm. The growth of bilayer was carried out under argon atmosphere, using graphite and boron nitride targets both of high purity (99.99% and 99.98%) respectively. The laser fluence was kept constant at 2 J/cm<sup>2</sup> during deposition processes; the substrate growth temperature was varied from 25°C to 300°C. The thickness was determined with a profilometer. The films produced were characterized by X-ray diffraction (XRD), spectroscopy Fourier transform infrared (FTIR), the chemical composition was analyzed via Energy Dispersive X-ray (EDS). The morphological study was analyzed via scanning electron microscopy (SEM), observing a morphological dependence as function of temperature deposition.

**Palabras Claves:** Laser ablation, boron nitride (BN), DLC, nanostructures

## 1. INTRODUCCIÓN

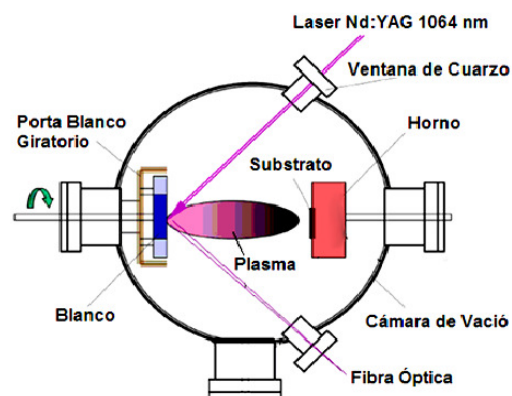
Las películas de carbono tipo diamante (DLC) y de Nitruro de Boro (BN) presentan excelentes propiedades mecánicas y tribológicas, como son baja fricción, alta resistencia al desgaste y la gran facilidad de crecer en diferentes sustratos especialmente en aceros industriales y silicio [1, 2], por lo que han suscitado gran interés en aplicaciones como lubricantes sólidos en múltiples ambientes [3, 4]. Sin embargo, los recubrimientos basados en DLC no presentan un buen comportamiento cuando se genera fricción en un ambiente lubricado o cuando se mecaniza metales con alto contenido de carbono debido a la tensión interna y la difusión del carbono que se presenta en estas películas, generando baja adherencia [5]. Por otro lado, el BN no ofrece durezas tan elevadas como el DLC, pero tanto la fase cúbica como la hexagonal no son alteradas por los fenómenos que afectan al DLC [6]. Hay que resaltar que la fase c-BN es transparente en un amplio intervalo de radiación y tiene una buena conductividad térmica. Además, dependiendo de la fase, se pueden obtener diferentes propiedades físico-mecánicas, presentando una mayor dureza y menor coeficiente de fricción para la fase cúbica en relación a la fase hexagonal [7], por ejemplo. El objetivo de este trabajo consiste en estudiar el efecto de la temperatura del sustrato (temperatura de depósito) sobre las propiedades estructurales y morfológicas de las películas en forma de bicapa de DLC/BN, depositadas por la técnica de láser pulsado.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

La deposición de películas delgadas de carbono tipo diamante (DLC) y nitruro de boro (BN) en forma de bicapa se realizó a partir de dos blancos estequiométricos, uno de grafito y el otro de h-BN, ambos de alta pureza (99,99% y 99,98%) respectivamente. La bicapa se obtuvo mediante ablación láser, usando un láser pulsado Nd: YAG, Spectra Physics, serie INDI 30, con una longitud de onda de 1064 nm, una energía del pulso de 500 mJ, duración de pulso de 9 ns, y tasa de repetición de 10 Hz. El haz del láser fue enfocado mediante una lente de vidrio, de distancia focal 24,5 cm, sobre la superficie del blanco en un ángulo de 45° respecto a la normal de la superficie del blanco; la distancia entre la superficie del blanco y la del sustrato se mantuvo constante a 6,5 cm. El proceso de ablación

se llevó a cabo en una cámara de vacío como lo muestra la Figura 1. Se alcanzó una presión residual de  $20 \times 10^{-5}$  Pa, más detalles sobre el sistema experimental se muestra en el trabajo [8]. Los parámetros de deposición utilizados fueron: La temperatura del sustrato se varió en el intervalo de temperatura de 25 °C a 300°C, se creció en una atmósfera de argón ( $\text{Ar}^+$ ) a una presión constante de 2,66 Pa. La fluencia del láser se mantuvo constante en 2 J/cm<sup>2</sup>. Para el estudio de las propiedades de la bicapa DLC/BN en función de la temperatura del sustrato, se utilizaron diferentes técnicas.

Para determinar la estructura cristalina se empleó un difractómetro *Bruker D8 Advance*, en el modo de haz rasante. El análisis de los enlaces para las películas fue realizado mediante espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) con un espectrómetro Shimadzu IR Prestige-21 (500 – 4000 cm<sup>-1</sup>) en modo de transmitancia, el cual utiliza una fuente cerámica tipo Nerst. El estudio de la morfología, se llevó a cabo con un microscopio electrónico de barrido Philips, XL 30 FEG y se midieron los espesores con un perfilómetro Dektak 8000 de punta de diamante, de este modo los resultados de los espesores se determinan a partir de una curva de profundidad como función de la distancia de desplazamiento.



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

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para estudiar el efecto de la variación de la temperatura del sustrato sobre las películas en forma de bicapas de DLC/BN, se depositaron las películas a 3 diferentes valores de temperatura del sustrato, temperatura ambiente (25 °C), 150 °C y 300 °C, dejando constantes todos los demás parámetros de deposición. Por lo tanto, la secuencia de la bicapa se

genera depositando sobre la superficie del sustrato comercial de Si/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, la capa de DLC y posteriormente se deposita la capa de BN. Mediante los resultados de perfilometría se determinó el espesor de las películas en forma de bicapa de DLC/BN, obteniéndose un valor aproximado de 500 nm para todas las bicapas de DLC/BN crecidas variando la temperatura del sustrato.

### 3.1 Análisis de XRD.

En la Figura 2 se muestra el diagrama de difracción de rayos X de las bicapas (DLC/BN) obtenidas por deposición de láser pulsado (PLD), en donde se observan reflexiones en los planos de *Bragg* correspondientes a las direcciones (0002) y (0004) en su fase cristalina hexagonal (h-BN), para un máximo de intensidad en 26,82° y 55,11° respectivamente. Se encontraron además las reflexiones en el plano *Bragg* (101) correspondiente a la fase beta del nitruro de silicio, beta (β- Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) [9, 10]. El tamaño promedio del cristal o (pequeño cristal) de la capa correspondiente a h-BN (0002) se determinó con la ecuación (1), conocida como la ecuación de Scherrer:

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta_{hkl} \cos \varphi_{hkl}} \quad (1)$$

Para la ecuación de Scherrer: *K* es la constante de Scherrer,  $\lambda$  la longitud de onda del difractómetro de rayos X, y  $\beta_{hkl}$  es el ancho del pico a la altura media, expresada en radianes. El tamaño del cristal varió desde 67 nm a 31 nm con el incremento de la temperatura del sustrato desde 25 C a 300°C [11]. La Figura 2 muestra los diagramas de difracción de rayos X para las bicapas crecidas a diferentes temperaturas del sustrato, en ellos se aprecia un ligero corrimiento hacia ángulos altos en 2θ para el pico de mayor intensidad referente a h-BN(0002) en relación con la difracción del material en polvo (JCPDF 00-009-0012), dicho corrimiento está representado por la línea punteada en el diagrama de difracción de rayos X, así como también una variación en sus respectivas intensidades con respecto a la variación de la temperatura de sustrato, evidenciando una influencia de la temperatura del sustrato en la formación de la estructura hexagonal del BN.

### 3.2 Análisis de FTIR.

Varios modos activos en el infrarrojo se revelan en

los espectros FTIR de las bicapas DLC/BN depositadas sobre sustratos Si/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> a diferentes temperaturas, como se muestra en la Figura 3; estos modos están relacionados con la estructura cristalina de la película DLC y la película de BN. Las bandas más relevantes están asociadas con las vibraciones correspondientes a los modos activos de doblamiento simétrico (bending), propios de los enlaces (B-N-B) ubicados en 815,88 cm<sup>-1</sup>; la banda correspondiente al modo simétrico (stretching) centrada en 1371 cm<sup>-1</sup> está asociada al enlace B-N en su fase cristalina hexagonal (h-BN) [12,13]; la banda ubicada en 1100 cm<sup>-1</sup> está relacionada con el modo stretching B-N en su fase cúbica, la banda ubicada en 1192 cm<sup>-1</sup> corresponde al enlace (C-B) [14]; en 1732 cm<sup>-1</sup> se encuentra una banda asociada con enlaces dobles del carbono (C=C), la banda alrededor de 2366,6 cm<sup>-1</sup> se asocia con el enlace triple carbono-nitrógeno (C≡N) relacionado con el modo de vibración stretching (alargamiento simétrico) [15, 16], y la banda en 3213 cm<sup>-1</sup> se relaciona con el hidrógeno y con el nitrógeno, en enlace simple (N-H), cuya presencia puede ser debido a la contaminación que sufren las muestras al ser extraídas de la cámara de vacío y su correspondiente caracterización. La banda ubicada en 1365,60 cm<sup>-1</sup>, corresponde a la fase hexagonal de la capa de nitruro de boro (h-BN), como se puede observar en la Figura 3. A temperatura ambiente (25° C) se observa muy poca presencia de esta banda y crece con el aumento de la temperatura del sustrato (300° C), indicando que la formación de la fase h-BN es favorecida a temperaturas relativamente altas. Este resultado está de acuerdo con los obtenidos mediante difracción de rayos X, mostrados en la Figura 2. Sin embargo, la banda de absorción centrada en 1098,8 cm<sup>-1</sup>, asociada con la fase cúbica (c-BN) tiene un cambio relativamente despreciable con el cambio de temperatura del sustrato, lo que sugiere que la temperatura del sustrato poco influye en su formación. Por otro lado, las bandas ubicadas en 1732 cm<sup>-1</sup> corresponden a enlaces dobles del carbono (C=C), la de 2366 cm<sup>-1</sup> está asociada a los enlaces triples de carbono y nitrógeno (C≡N) y 547,5 cm<sup>-1</sup> corresponde a B-N-B, que disminuye con el aumento de la temperatura del sustrato.

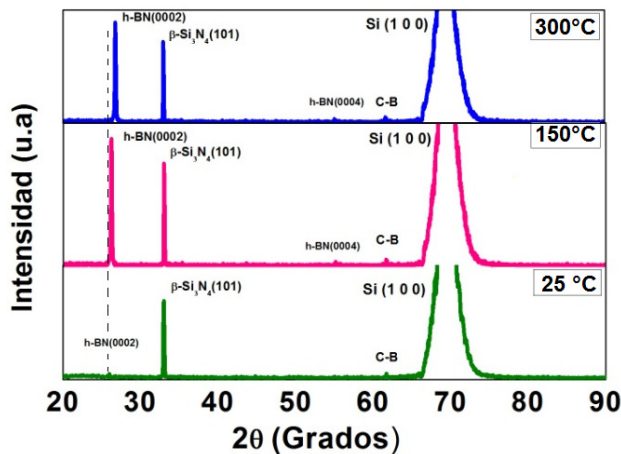


Figura 2. Difractograma para las bicapas de DLC/BN depositadas por PLD.

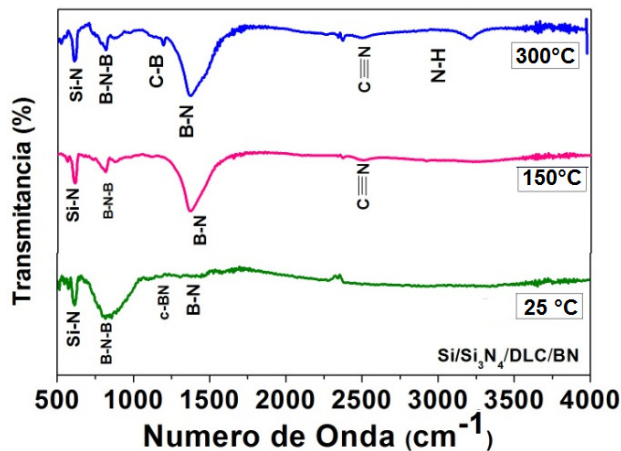


Figura 3. Espectro de FTIR para las bicapas de DLC/BN depositadas por PLD.

### 3.3 Análisis de EDS.

En la Figura 4 se muestra la composición química, obtenida por EDS, de la bicapa de DLC/BN, dado que no se observaron cambios significativos de la composición química como función del cambio de la temperatura del depósito, se presenta el análisis de composición para la bicapa depositada a 150 °C porque esta temperatura es un valor intermedio entre las tres (3) temperaturas usadas. Por lo tanto, se obtuvo un 38,2 % at. de carbono, 52,3 % at. de boro y 7,0 % at. de nitrógeno. Además, se detectó la presencia de pequeñas cantidades de oxígeno y de aluminio con valores de 1,78 % at. y 0,02 % at. respectivamente. Las cantidades de oxígeno y aluminio están asociadas a la atmósfera en el interior de la cámara, así como con la contaminación

de la muestra durante su correspondiente caracterización. La presencia de elementos como C, N y B principalmente, determina la posible formación de enlaces C-C, B-N y C-B que se han observado en los resultados de FTIR y el incremento de la intensidad correspondiente a la fase h-BN(0002) analizada a partir de los resultados de XRD.

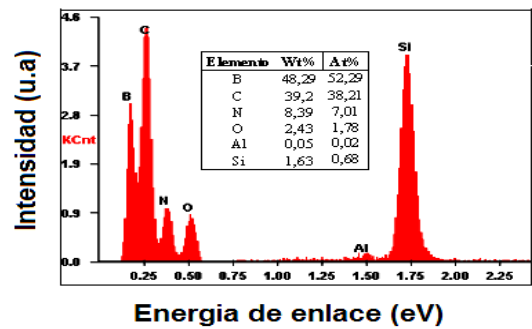
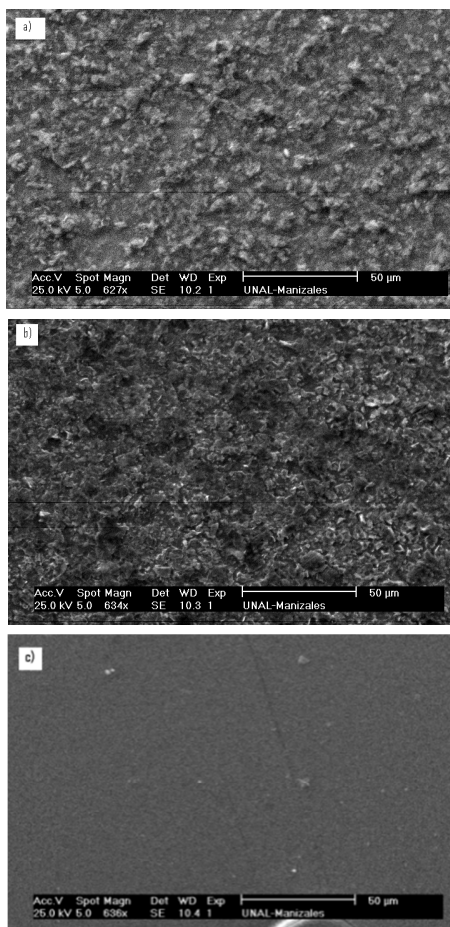


Figura 4. Composición química para una bicapa DLC/BN depositada a 150°C.

### 3.4 Análisis de SEM

La Figura 5 muestra las micrografías SEM de las superficies para las películas delgadas de DLC/BN crecidas a 25°C, 150°C y 300°C, respectivamente. La Figura 5a corresponde a la bicapa depositada a temperatura ambiente, en ella se observa que la superficie contiene granos de tamaño de algunos micrómetros generando una superficie irregular, debido probablemente a la baja energía que poseen las partículas para que haya una mejor coalescencia. Para la película en forma de bicapa depositada a 150 °C (figura 5b) se encuentra una disminución en el tamaño de grano, generada probablemente por una mayor movilidad de las partículas en la superficie del sustrato, debido a la alta energía adquirida por el incremento de la temperatura, según lo expresado en el diagrama de Thornton [17], donde a temperaturas mayores que 25°C se presenta un aumento en las aglomeraciones, que permiten la formación de grandes islas de pequeños granos, por lo que la superficie no es muy uniforme; finalmente en la película depositada a 300 °C, Figura 5c, se observa que la superficie de la bicapa es mucho más suave y uniforme, lo cual se explica por el hecho que el tamaño del grano para esta muestra es menor que para las bicapas crecidas a menor temperatura, y está en acuerdo con los resultados del tamaño del cristal (67-31 nm) obtenido a partir de los resultados de XRD. En resumen, el tamaño de grano decrece con el aumento de la temperatura del sustrato.



**Figura 5.** Micrografía SEM para las Bicapas DLC/BN depositadas a las temperaturas: a) 25°C, b) 150°C y c) 300°C.

#### 4. CONCLUSIONES

El análisis de XRD mostró que la formación de la fase hexagonal del nitruro de boro (BN) y la intensidad de los picos del difractograma de rayos X, dependen fuertemente de la temperatura. A través de la ecuación de Scherrer se calculó el tamaño del cristal, encontrando que la variación depende de la temperatura del sustrato.

El análisis de FTIR, es consistente con los resultados de XRD, la temperatura del sustrato tiene una influencia sobre los modos activos de vibración asociados a los enlaces de las especies presentes en las películas, se observa un ensanchamiento de las bandas a medida que se aumenta la temperatura del sustrato.

La morfología de las películas en forma de bicapas de DLC/BN fue caracterizada mediante SEM, para la película depositada a 300 °C se observa una superficie suave y lisa, con pocas partículas en su

superficie, indicando que ésta es menos rugosa. Sin embargo, el contenido de nitrógeno en las películas depositadas, determinado por EDS, no presenta ninguna variación como función de la temperatura del sustrato, permitiendo concluir que para temperaturas del sustrato relativamente altas, a una presión de nitrógeno de 2,67 Pa y una fluencia del láser de 2 J/cm<sup>2</sup> se obtiene un cambio en la morfología superficial de la bicapa de DLC/BN, crecida sobre un sustrato de Si/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, obteniendo así un cambio en la rugosidad, la cual exhibe un efecto en las aplicaciones industriales donde la naturaleza del contacto sea afectada por la morfología superficial de las contrapartes en operación.

#### 5. AGRADECIMIENTOS

El presente trabajo contó con el apoyo parcial de la universidad tecnológica de Pereira y El Patrimonio Autónomo Fondo Nacional de Financiamiento para la Ciencia, la Tecnología y la Innovación Francisco José de Caldas, Contrato RC - No. 275-2011.

#### 6. REFERENCIAS

- [1]. Kleps I, Angelescu A, Samfirescu N, Gil A, Correia A. *Solid State Electron.* 2001, **45**, 997–405.
- [2]. Becher PF, Sun EY. *J. Am. Ceram. Soc.* 1998, **81**, 2821–2830.
- [3]. Schlatter M, *Diamond Relat. Mater.* 2002, **11**, 1781–1789.
- [4]. Sun EY, Becher PF, Plucknett KP. *J. Am. Ceram. Soc.* 1998, **81**, 2831–2840.
- [5]. Hanyu H, Kamiya S, Murakami Y, Saka M. *Surf. Coat. Technol.*, 2005, **200**, 1137–1141.
- [6]. Liu HY, Hsu SM, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1996, **79**, 2452–2457.
- [7]. Kovar D, Thouless MD, Halloran JH. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1998, **81**, 1004–1012.
- [8]. Román WS, Riascos H, Caicedo JC, Tirado-Mejía L, Ospina R. 2009; *S1 (4)*: 1527-1530.
- [9]. Sun Y, Meng Q, Jia D, Guan C. *J Mater. Proces. Tech.* 2007, **182**, 134–138.
- [10]. Román WS, Riascos H, Caicedo JC, Ospina R, Tirado-Mejía L. *Journal of Physics: Conference Series*, 2009, **167**, 1-5.
- [11]. Hao X, Yu MY, Cui DL, Xu XG, Hao X-P. *Journal of Crystal Growth* 2002, **241**, 124–128.
- [12]. Goto T, Tsujihara M. *J. Mater. Sci. Lett.* 1988, **7**, 548–553.
- [13]. Lin FH, Hsu CK, Tang TP, Kang PL, Yang FF. *Mater Chem and Phys.* 2008, **107**, 115–121.

- [14]. Yokomichi H, Futakuchi T, Yasuoka M, Kishimoto N. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2004, **338**, 509–512.
- [15]. He Q, Christen DK, Feenstra R, Norton DP, Paranthaman M, Specht E. D, Lee D F. *Thin Solid Films*, 2005, **474**, 96–102.
- [16]. Riascos H, Neidhardt J, Radnóczy GZ, Emmerlich J, Zambrano G, Hultman L, Prieto P. *Thin Solid Films*, 2006, **497**, 1–6
- [17]. Thornton JA. *Annu. Rev. Mater. Sci.* 1977, **7**, 239.