

## CRECIMIENTO DE PELÍCULAS DELGADAS DE NITRURO DE CARBONO POR DEPOSICION CON LÁSER PULSADO.

### Growth Carbon Nitride Thin Films by Pulsed Laser Deposition.

#### RESUMEN

Hemos crecido películas delgadas de nitruro de carbono ( $CN_x$ ) mediante el Deposición por Láser Pulsado (DLP), usando como blanco grafito de alta pureza y como sustrato silicio. Las películas fueron crecidas en un ambiente de gas de nitrógeno, variando la presión del gas, para dos valores de la fluencia del láser y dos valores de la temperatura del sustrato. Estas películas fueron caracterizadas por Microscopia de Fuerza Atómica (AFM) y espectroscopia Raman. La rugosidad de las películas depende tanto de la presión del gas de trabajo como de la temperatura del sustrato, sus estructuras son amorfas presentando los picos D y G, típicos de las estructuras tipo fullereno.

**PALABRAS CLAVES:** Ablación Láser, Microscopía de Fuerza Atómica, Nitruro de Carbono, Películas delgadas, Espectroscopia Raman.

#### ABSTRACT

*We have growth Carbon nitride ( $CN_x$ ) thin films by Pulsed Laser Deposition (PLD), on graphite target of high-purity and silicon substrate. The films were growth in a nitrogen ambient gas at different gas pressure, two values of fluence laser and two values of substrate temperature. Thin Films were characterized by Atomic Force Microscopy (AFM) and Raman Spectroscopy. AFM analysis reveals that the surface roughness depends of gas pressure and temperature substrate and, Raman analysis films shows an amorphous structure and double-peak arrangement, D and G, typically of a fullerene-like microstructure.*

**KEYWORDS:** Atomic Force Microscopy, Carbon Nitride, Laser Ablation, Raman Spectroscopy, Thin Films.

#### 1. INTRODUCCIÓN

El interés despertado en muchos investigadores por sintetizar películas delgadas de nitruro de carbono se origina en la predicción teórica hecha por Liu y Cohen [1] que los enlaces covalentes de C-N hacen que estos materiales tenga una dureza similar a la del diamante. Desde entonces, se han realizado números intentos por sintetizar la fase cristalina  $\beta-C_3N_4$  sin ningún éxito, solamente ha sido posible producir películas delgadas de nitruro de carbono amorfas (a-CN). Estas películas delgadas a-CN muestran una alta dureza, alta resistencia a la abrasión, bajo coeficiente de fricción, alta transparencia óptica y son químicamente inertes [2].

El estudio de la incorporación de nitrógeno dentro de la red amorfa del carbono es una tarea complicada, debido a que el nitrógeno tiene la capacidad de formar diferentes clases de configuraciones con el carbono, las cuales incluyen enlaces  $sp^3$  (enlace tetrahedral),  $sp^2$  (enlace triple) y cadenas tipo  $-C\equiv N$  y  $-N\equiv C$ . Estas

#### HENRY RIASCOS

Físico, Ph.D.  
Profesor Titular  
Universidad Tecnológica de Pereira  
hriascos@utp.edu.co

#### LINA MARIA FRANCO

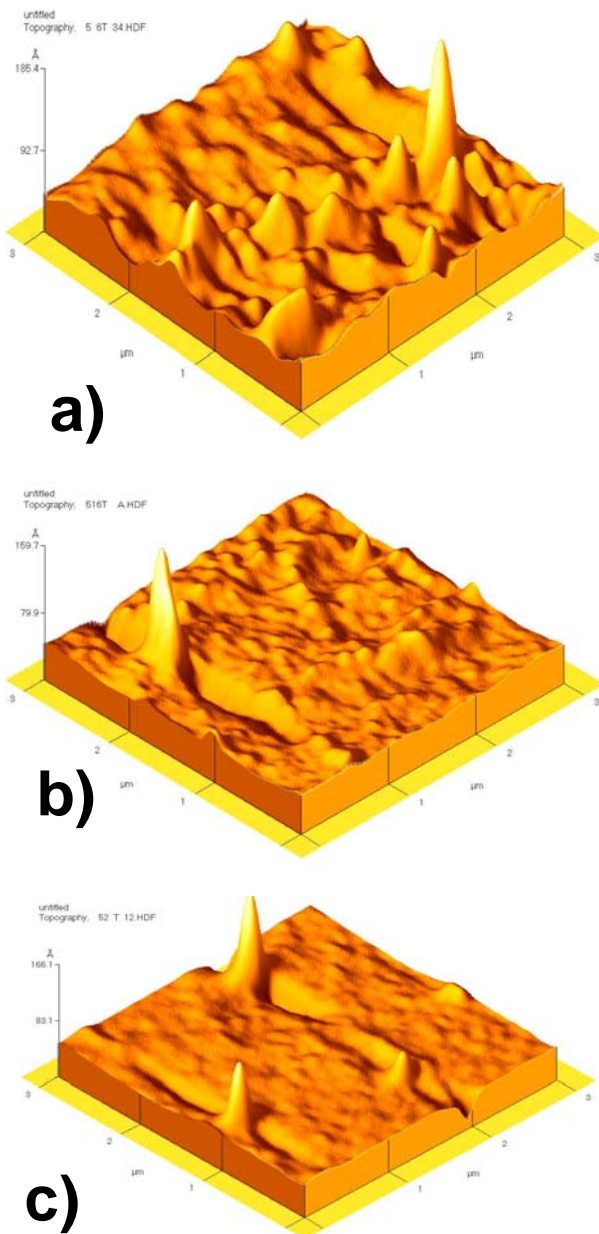
Estudiante Ingeniería Física.  
Universidad Tecnológica de Pereira  
linafranco1@gmail.com

#### JAIME ANDRES PEREZ

Estudiante Ingeniería Física.  
Universidad Tecnológica de Pereira  
jaimeandres.perez@gmail.com

configuraciones mejoran las propiedades mecánicas y físicas de los compuestos de a-CN lo que permite aumentar el rango de aplicaciones de las películas. Diferentes técnicas se han usado para crecer películas delgadas de compuesto a-CN, entre las que se destacan la técnica de Deposición por Haces de Iones (IBD), Deposición por Vapor Químico (CVD), Sputtering, Deposición por Láser Pulsado (PLD). La técnica por ablación láser es de las más versátiles dado que permite ablacionar el blanco en una atmosfera de diferentes gases [3], en el caso nuestro el blanco es grafito y la atmosfera es de gas de nitrógeno.

En este artículo reportamos los resultados de nuestro estudio sobre las propiedades morfológicas y micro estructura de las películas delgadas de nitruro de carbono, preparadas por el método de PLD con un láser Nd:YAG a una longitud de onda de 1064 nm, a diferentes valores de presión del gas de nitrógeno, dos valores diferentes de la temperatura del sustrato y fluencia del láser. Nuestras muestras fueron caracterizadas con AFM, y espectroscopia Raman.



**Figura 1.** La figura muestra las imágenes AFM en 3-D de las películas crecidas a una fluencia del láser de  $10 \text{ J/cm}^2$ , el área barrida fue de  $3 \mu\text{m} \times 3 \mu\text{m}$ . a) 30 mTorr y  $30^\circ\text{C}$ , b) 30 mTorr y  $330^\circ\text{C}$  y c) 10 mTorr y  $330^\circ\text{C}$ .

## 2. DETALLE EXPERIMENTAL

El crecieron dos conjuntos películas delgadas de a-CN por el método de Deposición por Láser Pulsado desde un blanco de grafito de alta pureza (99.99%) en una cámara de vacío a una presión residual de  $4 \times 10^{-5}$  Torr. La atmosfera de la cámara fue de gas de nitrógeno, cuya presión se varió entre 5 mTorr y 50 mTorr. La distancia entre el blanco y el sustrato fue de 3 cm. El blanco se situó a un ángulo de  $45^\circ$  respecto al sustrato. La

ablación del blanco de grafito se hizo con un láser Nd:YAG modelo INDI-30 Spectra Physics, longitud de onda  $1064 \text{ nm}$ , energía  $500 \text{ mJ}$  y ancho de pulso  $7 \text{ ns}$ , el haz del láser impacta al blanco en un ángulo  $45^\circ$ . La fluencia del láser se varió enfocando y desenfocando el haz del láser en el blanco mediante una lente de vidrio, obteniendo una mayor fluencia con el láser enfocado en la más pequeña área posible del blanco. Las fluencias del láser utilizadas fueron  $2$  y  $10 \text{ J/cm}^2$ . Como sustrato se utilizó obleas de Si, las cuales fueron calentadas a  $30$  y  $330^\circ\text{C}$ . Mayores detalles del diseño experimental se encuentra en trabajos previos, ref. [4-5]. Para el estudio de la morfología de las películas se realizó un análisis de Microscopia de Fuerza Atómica (AFM) y el análisis de la configuración de modos vibracionales fue realizado por espectroscopia Raman.

## 3. RESULTADOS Y DISCUSION.

La morfología de la superficie de las películas de  $\text{CN}_x$  depositadas fue observada por AFM en modo contacto. La figura (1) muestra las imágenes AFM en 3-D de las películas crecidas a una fluencia del láser de  $10 \text{ J/cm}^2$ , el área barrida fue de  $3 \mu\text{m} \times 3 \mu\text{m}$  para  $30^\circ\text{C}$  y  $330^\circ\text{C}$  de temperatura del sustrato y para dos presiones del gas de trabajo,  $10$  y  $30 \text{ mTorr}$ . Las imágenes de AFM, figura (1) muestran, a escala microscópica, que la morfología de las películas consiste principalmente de una estructura granular. El tamaño del grano decrece con el crecimiento de la temperatura del sustrato. En las imágenes se aprecia que las muestras son suaves y relativamente homogéneas en la superficie.

En la tabla (1) se muestra la rugosidad de las películas para dos valores diferentes de presión del gas de nitrógeno y de temperatura del sustrato. La rugosidad varía entre  $0.47$  y  $1.09 \text{ nm}$  como se observa en la tabla (1). A valores altos de la temperatura la rugosidad tiende a disminuir y aumenta con el incremento de la presión. En general la rugosidad de la superficie de las películas depende de varios parámetros, los principales son: la energía de las especies provenientes del blanco que chocan la superficie del sustrato, la temperatura del sustrato y la composición de la película [6]. Por simplicidad discutiremos la rugosidad como función de la temperatura del sustrato y la presión del gas ambiente.

Muestras	Temperatura $^\circ\text{C}$	Presión mTorr	Rugosidad (nm)
1	30	30	1.09
2	330	30	0.66
3	330	10	0.47

**Tabla 1.** Valores de la rugosidad de las muestras en función de la temperatura del sustrato y la presión del gas de nitrógeno.

De acuerdo al modelo subplantación de Lifshitz et al. [7] la presión afecta la rugosidad de la superficie de las

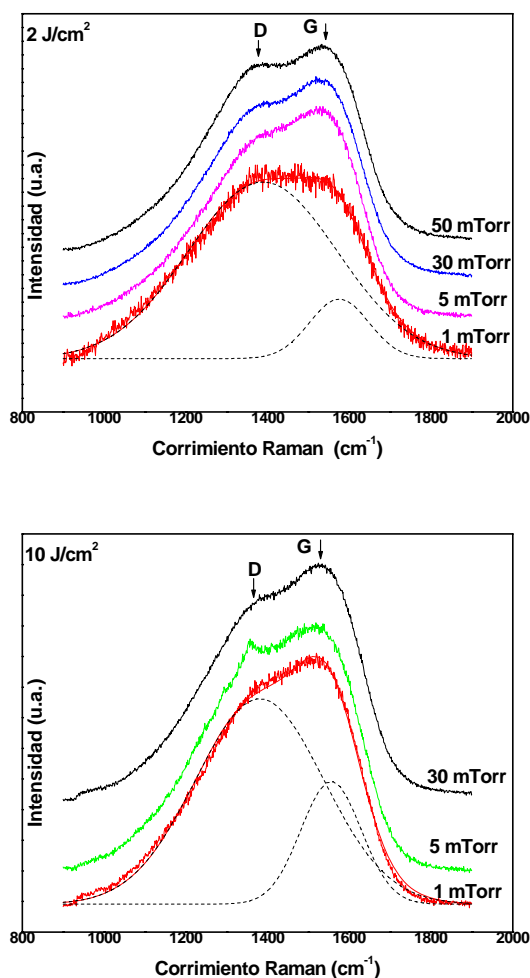


Figura 2. En la figura se observan los espectros Raman para 2 y 10 J/cm<sup>2</sup> de fluencia del láser y diferentes presiones del gas de nitrógeno. Las líneas punteadas corresponden a las curvas Gaussianas del ajuste realizado con lo que identifican los picos D y G.

muestras. La energía de las especies  $E_i$ , que chocan con la superficie del sustrato tiene un valor promedio directamente relacionado con la presión del gas de trabajo. La energía crítica para el desplazamiento atómico,  $E_d$ , es un valor umbral que limita la acomodación de las especies que chocan desde el gas dentro de la estructura de la película. Las especies que chocan con energía menor que  $E_d$  permanecen en la superficie, por lo tanto ellas son responsables del fenómeno de difusión en la superficie, la cual conduce a la generación de clusters con configuración  $sp^2$  de mayor tamaño y promueven la rugosidad de las muestras. Sin embargo, esta difusión se ve disminuida considerablemente cuando la temperatura del sustrato es baja, este es el caso cuando  $E_i < E_d$ . Si  $E_i > E_d$ , las especies chocando son capaces de penetrar debajo de la superficie de la película. La abundancia de sitios

grafíticos con hibridación  $sp^2$  disminuye y por lo tanto la superficie llega a ser más suave [6].

**2) Análisis Raman.** Los espectros correspondientes a la películas de  $CN_x$  para las fluencias 2 y 10 J/cm<sup>2</sup> y usando diferentes presiones del gas ambiente se presentan en la figura (2). Estos espectros muestran los modos vibracionales G y D característicos de los compuestos de nitruro de carbono amorfos. La naturaleza amorfa de las películas es debido a que la temperatura del sustrato es relativamente baja. Para la identificación de los picos G y D en los espectros hicimos un ajuste de dos Gaussianas a las curvas.

La posición y el ancho medio (FWHM) de los picos G y D, como también la razón de las intensidades de los picos G y D,  $I_{(D)}/I_{(G)}$ , se determinaron de estos ajustes. La interpretación de estos resultados está sujeto a conclusiones de estudios previos y extensivos de espectros Raman hechos sobre diferentes compuestos de  $CN_x$  [8].

El modo G corresponde a la vibración “stretching” de cualquier par de átomos en cadenas y anillos con hibridación  $sp^2$ , mientras que el modo D está relacionado con vibraciones “breathing” de sitios  $sp^2$  en solamente anillos aromáticos [9]. Por lo tanto un incremento en la razón  $I_{(D)}/I_{(G)}$  se asocia a un incremento en el número y/o tamaño de los clusters  $sp^2$ . La Tabla (2) muestra las variaciones de  $I_{(D)}/I_{(G)}$  y las posiciones de los picos G y D como función de la presión del gas de nitrógeno. En todos los casos la posición de los picos G y D está en el rango 1555-1575 y 1380-1405  $cm^{-1}$ , respectivamente. Además,  $I_{(D)}/I_{(G)}$  oscila entre 1.64 y 2.96, estos valores son típicos de películas de  $CN_x$  tipo fullereno [10]. En el caso de las películas  $CN_x$  depositadas por Ablación Láser, con el aumento de la presión ambiente las posiciones de los picos G y D sufren un desplazamiento a frecuencias más altas y la razón  $I_{(D)}/I_{(G)}$  se incrementa. Esto sugiere la formación predominante de clusters con configuración  $sp^2$  dentro de anillos ordenados, donde su tamaño y el número de los clusters aumentan.

Fluencia (J/cm <sup>2</sup> )	Presión (mTorr)	Pico G (cm <sup>-1</sup> )		Pico D (cm <sup>-1</sup> )		I <sub>D</sub> /I <sub>G</sub>
		Centro	ΔD	Centro	ΔD	
2	1	1575.3	144.6	1388.3	364.7	2.96
2	5	1560.3	139.6	1387.4	311.1	1.64
2	30	1566.1	125.2	1401.9	317.3	1.97
2	50	1572.5	116.9	1405.3	317.5	2.14
10	1	1555.3	147.2	1380.3	312.8	1.67
10	5	1561.3	140.2	1382.7	307.1	1.78
10	30	1654.7	133.9	1397.2	310.1	1.73

**Tabla 2.** En la tabla se muestra la posición de los picos G y D, sus anchos, y la relación de sus intensidades en función de la fluencia del láser y la presión del gas de nitrógeno.

### 3. CONCLUSIONES

Las películas crecidas de  $CN_x$  en la presente investigación son de naturaleza granular. En las imágenes de AFM se evidencia el fenómeno de Droplets generado por el láser. La microestructura de las películas, de acuerdo a los espectros Raman, es amorfa tipo fullereno. Finalmente, es posible mediante la técnica de Deposición por Láser Pulsado determinar las condiciones de crecimiento de películas de nitruro de carbono, conservando la estequiometría del blanco.

**1) Agradecimientos.** Este trabajo fue parcialmente financiado por el Centro de Excelencia en Nuevos Materiales (CENM)

### N. BIBLIOGRAFÍA

- [1] A. Y. Liu and M.L. Cohen, "Prediction of new low compressibility solids" *Science*, vol. 245, pp. 841–842, Aug. 1989.
- [2] S. Lee, S.J. Park, S. Oh, W.M. Kim, J.H. Bae and B. Cheong *et al.*, "Optical and mechanical properties of amorphous CN films", *Thin Solid Films*, vols. 308/309, pp. 135–140, Oct. 1997.
- [3] G.M. Fuge, C.J. Rennick, S.R.J. Pearce, P.W. May, M.N.R. Ashfold, "Structural characterization of  $CN_x$  thin films deposited by pulsed laser ablation" *Diamond Relat. Mater.* vol. 12, pp. 1049-1054, Mar. 2003.
- [4] H. Riascos, G. Zambrano, P. Prieto, A. Devia, H. Galindo, C. Power and J. González, "Characterization of fullerene-like  $CN_x$  thin films deposited by pulsed-laser ablation of graphite in nitrogen," *Phys. Status Solidi A* vol. 201(10) , pp. 2390-2393, Jul. 2004.
- [5] H. Riascos, J. Neidhardt, G.Z. Radnóczy, J. Emmerlich, G. Zambrano, L. Hultman and P. Prieto, "Structure and properties of pulsed-laser deposited carbon nitride thin films," *Thin Solid Films*, vol. 497, pp. 1-6, Feb. 2006.
- [6] X.L. Peng, Z.H. Barber, T.W. Clyne, "Surface roughness of diamond-like carbon films prepared using various techniques", *Surf. Coat. Technol.*, vol. 138, pp. 23-32, 2001.
- [7] Y. Lifshitz, S.R. Kasi, J.W. Rabalais, W. Eckstein, "Subplantation model for film growth from hyperthermal species", *Phys. Rev. B* vol. 41, pp. 10468-10480, 1990.
- [8] A.C. Ferrari, J. Robertson, "Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond", *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* 362, pp. 2477-2512 (2004)
- [9] A.C. Ferrari, S.E. Rodil, J. Robertson; "Interpretation of infrared and Raman spectra of amorphous carbon nitride", *Phys. Rev. B* vol. 67, pp. 155306-155325, Apr. 2003.
- [10] L. Hultman, J. Neidhardt, N. Hellgren, H. Sjöström, J.E. Sundgren, "Fullerene-like Carbon Nitride: A

Resilient Coating Material", *MRS Bulletin*, vol. 28, pp. 19 , Mar. 2003.