

EFFECTO DEL GAS DE NITROGENO SOBRE LOS ENLACES QUIMICOS DE LAS PELICULAS DELGADAS DE CN_x SINTETIZADAS POR ABLACION LASER.

H. Riascos¹, G. Zambrano², P. Prieto², E. Camps³.

¹*Departamento de Física, Universidad Tecnológica de Pereira, A. A. 097, Pereira, Colombia*

²*Departamento de Física, Universidad del Valle, A. A. 25360, Cali, Colombia*

³*Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares Apartado postal 18-1027, México DF 11801, México.*

(Recibido xx de Ago.2005; Aceptado xx de Nov.2005; Publicado xx de Dic. 2005)

RESUMEN

Se depositaron películas delgadas de Nitruro de Carbono sobre un sustrato de silicio a una temperatura de 300 °C, usando la técnica de Ablación Láser, con fluencias del láser de 2 y 10 J/cm² y la presión del gas de trabajo varió entre 1 y 50 mTorr. La influencia de la presión del gas de trabajo sobre la composición y estructura de enlace de las películas se estudió sistemáticamente. Las películas fueron caracterizadas con Espectroscopia Raman y Espectroscopia Fotoelectrónica de rayos-X (XPS). El análisis con XPS revela una fuerte dependencia de la cantidad de nitrógeno estructuralmente incorporado con la presión del gas de nitrógeno. El pico N 1s muestra el arreglo típico de doble componente indicando que el nitrógeno enlazado dentro de la estructura grafitica domina sobre la configuración tipo piridina. Los espectros Raman muestran que la razón de intensidades de los picos D y G se incrementa con la presión de gas. Esto favorece el crecimiento de las estructuras grafenas corrugadas que pueden ser consideradas como microestructuras "tipo fullerenos". Estos resultados fueron analizados en combinación con la emisión óptica de la pluma del plasma producido por el láser.

Palabras claves: Nitruro de Carbono, Ablación Láser, Raman.

ABSTRACT

Carbon Nitride (CN_x) thin films were deposited from a graphite target in nitrogen atmosphere on silicon substrates at a temperature of 300 °C by Pulsed Laser Deposition (PLD) technique at fluences of 2 and 10 J/cm², and at a gas pressure between 1 and 50 mTorr. The influence of deposition gas pressure on the composition and bonding structure of CN_x films was systematically studied. The films were characterized by Raman spectroscopy, and X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS). XPS analysis revealed a strong dependence of the amount of structurally incorporated nitrogen upon the gas pressure. Further analyses of the XPS N 1s core level spectra revealed a typical double peak arrangement; indicating that the nitrogen bonded into a graphitic structure dominates over the two-fold coordinated pyridine-like bonding configuration. Raman spectra show that the intensity ratio of D peak over G peak increases with increasing deposition gas pressure. This favors the growth of intersecting corrugated graphene structures that may be considered to have a "fullerene-like" microstructure. The results were understood in combination with the optical emission of the laser plasma plume.

Key Words: Carbon Nitride, Laser Ablation, Raman.

1. Introducción

En las dos últimas décadas los compuestos de nitruro de carbono han emergido como una nueva clase de materiales con importantes propiedades mecánicas, eléctricas y ópticas que conducen a un amplio rango de aplicaciones. En la década de los años 90 la mayoría del esfuerzo experimental fue dedicado a sinterizar la fase superdura C_3N_4 con propiedades sorprendentes. Sin embargo, el contenido de nitrógeno de las películas de compuestos de nitruro de carbono amorfos (a-CN) fue mucho menor que el esperado, para la fase β - C_3N_4 (57 at.%). El crecimiento de películas de nitruro de carbono (CN_x) ha resultado ser particularmente desafiante debido a la dificultad de incorporar nitrógeno en la creciente matriz de carbono amorfo. En un intento de incrementar la incorporación de nitrógeno en estos materiales, muchos grupos han optado por realizar Deposición por Láser Pulsado asistido por plasma o iones [1-3]. Esto podría conducir a que las propiedades de las películas sean completamente diferentes de aquellas crecidas usando Deposición por Láser Pulsado reactivo (RPLD), en donde la deposición se realiza en una atmósfera de nitrógeno no activa. Se puede encontrar mucha literatura sobre el efecto de los parámetros de crecimiento tales como la fluencia del láser [4,5], la presión del gas de trabajo [6,7] y la temperatura del sustrato [8,9] en películas de CN_x crecidas por RPLD, pero aún no es claro cómo la presencia de especies de nitrógeno en el plasma de carbono afectan las propiedades de estos materiales. En este trabajo investigaremos el efecto de la presión del gas de nitrógeno la composición química de las películas depositadas RPLD.

2. Arreglo Experimental

Las películas de CN_x fueron depositadas mediante la técnica RPLD desde un blanco de grafito de alta pureza, en una atmósfera de gas de nitrógeno, sobre un sustrato de Si a una temperatura de 300 °C, el cual se limpió con ultrasonido en acetona. Las especies de carbono removidas por la interacción del haz de un láser Nd:YAG ($\lambda=1064$ nm; $\tau=9$ ns; energía = 500 mJ; tasa repetición =10 Hz) con el blanco y combinada con el gas de nitrógeno inducen el crecimiento de las películas de CN_x . La deposición se realizó para cuatro presiones diferentes del gas de nitrógeno (1, 5, 30 y 50 mTorr) y fluencia del láser de 2 y 10 J/cm². La distancia entre el sustrato y blanco se mantuvo fija en 3 cm. Mayores detalles sobre el diseño experimental y equipamiento de las técnicas usadas para la caracterización de las películas se pueden consultar en la referencia [5]. La configuración y composición de los enlaces químicos fueron analizados por Espectroscopia Raman y Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos-X (XPS).

2. Resultados y Discusión

La figura 1 muestra los espectros Raman de las películas depositadas a varias presiones del gas de nitrógeno. Los espectros muestran una banda muy amplia asimétrica entre 850 cm⁻¹ y 1850 cm⁻¹. Estas bandas son típicas de películas a- CN_x . Para obtener los detalles en los diferentes espectros fueron descompuestos por dos picos Gaussianos, D (disorder) ubicado en la frecuencia aproximada de 1380.8 cm⁻¹ y G (graphitic) en aproximadamente 1560.3 cm⁻¹, con un fondo lineal. Hemos encontrado un corrimiento del pico G hacia números de onda mayores y un incremento en la intensidad con el incremento de la presión del gas de nitrógeno y la disminución

de la fluencia del láser. También el ancho del pico G, ΔG , disminuye con el incremento de la presión. Este corrimiento del pico G hacia números de onda superiores combinado con la disminución del ancho del pico es atribuido a un incremento de la fracción de enlaces sp^2 en las muestras [10]. A partir de la razón de las intensidades de los picos D y G, I_D/I_G encontramos una variación de los tamaños de los clusters entre 14.8 a 26.8 Å. El corrimiento del pico G y el cambio en su ancho es muy consistente con la variación de la razón I_D/I_G como función de la presión de nitrógeno. El incremento del tamaño de los clusters a presiones altas se le atribuye a la termalización de las especies removidas por el láser, conduciendo a la formación de estructuras curvadas. Estas estructuras son descritas por Sjöström et al [11] como microestructuras tipo fullereno con anillos conteniendo nitrógeno (pentágonos y hexágonos).

En el análisis XPS realizado de estas muestras en la referencia [5] por Riascos et al, la apariencia de la banda N 1s es una estructura de doble pico sugiriendo que el nitrógeno está enlazado esencialmente en dos configuraciones diferentes: Un pico, PI, ubicado en 398-399 eV está relacionado con los enlaces hibridizados de nitrógeno sp^2 C-N; atribuidos a los electrones de los átomos de nitrógeno que tienen dos vecinos; el otro pico, PII, ubicado en 400 – 400.8 eV correspondiente a enlaces sp^2 C-N con tres vecinos. De acuerdo a Neidhardt et al. [12], la razón de los picos PII a PI (PII/PI), separados por aproximadamente 2 eV, se pueden tomar como un indicativo de que la microestructura de las películas es tipo fullereno cuando dicha razón es mayor que uno.

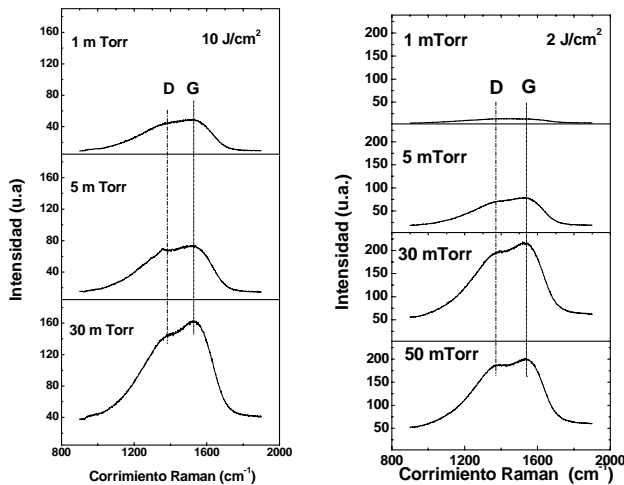


Fig.1 La figura muestra los espectros Raman en función de la presión del gas de nitrógeno para dos diferentes fluencias del láser. Se observan los picos D (1380.8 cm^{-1}) y G (1560.3 cm^{-1}), correspondientes a los principales modos de vibración de las moléculas de CN_x .

Riascos et. al [5], calcularon la razón de nitrógeno a carbono (N/C) a partir de las áreas de los picos XPS N 1s y C 1s, la cual se incrementa con el aumento de la presión, teniendo un máximo en 30 mTorr (ver tabla 1).

Tabla No.1 Condiciones para el crecimiento de películas de CN_x tipo fullereno, para una fluencia del láser de 10 J/cm².

Muestras (mTorr)	Parámetros Plasma			Propiedades Películas		
	n x 10 ¹⁷ cm ⁻³	T _e (eV)	T _v (eV)	I _D /I _G	P _{II} /P _I	N/C
1	2.12	0.33	-	1.67	1.22	0.11
5	2.30	0.22	1.49	1.78	1.18	0.22
30	1.80	0.20	1.35	1.73	1.30	0.28
50	2.0	0.21	1.25		1.10	0.25

El tipo de enlaces químicos de las películas determina (aunque no en forma directa) sus propiedades, estos a su vez están relacionados con parámetros de las películas tales como N/C, I_D/I_G y P_{II}/P_I. En consecuencia para un buen entendimiento de la influencia de la presión del gas de nitrógeno en las propiedades del material es necesario estudiar los parámetros del plasma producido por el láser. Para este propósito, en un trabajo anterior [13], mediante espectroscopia de emisión óptica se determinó los principales parámetros del plasma como son: la densidad de partículas en el plasma (n), las temperaturas electrónica (T_e) y vibracional (T_v). Sin embargo la correlación entre las propiedades de las películas y las del plasma no es directa. En la tabla 1 se resumen los principales parámetros del plasma medidos a una fluencia del láser de 10 J/cm² y las propiedades de las películas en función de la presión del gas de nitrógeno.

3. Agradecimientos

Este trabajo fue apoyado parcialmente por el Centro de Excelencia en Nuevos Materiales.

REFERENCIAS

[1] W.J. Pan, J. Sun, H. Ling, N. Xu, Z.F. Ying, J.D. Wu, Appl. Surf. Sci. **218**, 298 (2003)
 [2] J. Hu, P. Yang, C.M. Lieber, Phys. Rev. B **57**, R3185 (1998)
 [3] M. Tabbal, P.M'ereh, S.Moisa, M. Chaker, E. Gat, A. Ricard, M. Moisan, S. Gujrathi, Surf. Coat. Technol. **98**, 1092 (1998)
 [4] A. Zocco, A. Perrone, E. Broitman, Z. Czigany, L. Hultman, M. Anderle, N. Laidani, Diamond Relat. Mater. **11**, 98 (2002)
 [5] H. Riascos, J. Neidhardt, G.Z. Radnóczy, J. Emmerlich, G. Zambrano, L. Hultman, P. Prieto, Thin Solid Films, 497, 1(2006).
 [6] T. Szorenyi, F. Antoni, E. Fogarassy, I. Bertoti, Appl. Surf. Sci. **168**, 248 (2000)
 [7] A. Voevodin, J.G. Jones, J.S. Zabinski, Z. Czigany, L. Hultman: J. Appl. Phys. **92**, 4980 (2002)
 [8] G.M. Fuge, C.J. Rennick, S.R.J. Pearce, P.W. May, M.N.R. Ashford, Diamond Relat. Mater. **12**, 1049 (2003)
 [9] I. Alexandrou, I. Zergioti, M.J.F. Healy, G.A.J. Amaratunga, C.J. Kiely, H. Davock, A. Papworth, C. Fotakis: Surf. Coat. Technol. **110**, 147(1998)
 [10] A.C. Ferrari, S.E. Rodil, J. Robertson, Phys. Rev. B **67**, 155306(2003).
 [11] H. Sjöström, S. Stafström, M. Boman, J. Sundgren, Phys. Rev. Lett. **75**, 1336(1995).
 [12] J. Neidhardt, L. Hultman, Z. Czigany, Carbon **42**, 2729(2004)
 [13] H. Riascos, G. Zambrano, P. Prieto, Plasma Chem. Plasma Process. **26**, 277 (2006).