

**Películas delgadas de  $CN_x$  formadas por PLD a diferentes temperaturas**

$CN_x$  thin films grown by PLD at different temperatures

Jorge Luis Gallego Cano\*

Deisy Ramírez Vinasco\*\*

Henry Riascos Landázuri\*\*\*

*Universidad Tecnológica de Pereira, Colombia*

Leonid Ipaz\*\*\*\*

*Universidad del Valle, Colombia*

Juan Muñoz Saldaña\*\*\*\*\*

*Instituto Politécnico Nacional, México*

\* Grupo Plasma, Láser y Aplicaciones, Universidad Tecnológica de Pereira. [jorlugallego@hotmail.com](mailto:jorlugallego@hotmail.com).

\*\* Grupo Plasma, Láser y Aplicaciones, Universidad Tecnológica de Pereira. [deisydo@hotmail.com](mailto:deisydo@hotmail.com).

\*\*\* Grupo Plasma, Láser y Aplicaciones, Universidad Tecnológica de Pereira. [hriascos@utp.edu.co](mailto:hriascos@utp.edu.co).

**Correspondencia:** Henry Riascos, A.A. 097, Vereda La Julita, Pereira, A.A. 097, Colombia, tel. (576) 313 71 92.

\*\*\*\* Grupo de Películas Delgadas, Departamento de Física, Universidad del Valle, A. A. 25360, Cali, Colombia. [leoipaz@calima.univalle.edu.co](mailto:leoipaz@calima.univalle.edu.co).

\*\*\*\*\* Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional, unidad Querétaro, México. [jmunoz@gro.cinvestav.mx](mailto:jmunoz@gro.cinvestav.mx).

## Resumen

Películas delgadas de nitruro de carbono (CN<sub>x</sub>) fueron formadas por la técnica de depósito por láser pulsado (PLD, siglas en inglés). Para la ablación incidió sobre la superficie del blanco de grafito pirolítico (99.999% de pureza) un láser Nd:YAG (1064 nm, 500 mJ), cuya fluencia del haz se mantuvo a un valor de 10 J·cm<sup>-2</sup>. Las películas se formaron sobre sustratos de Si (100) y en una atmósfera de nitrógeno, y a tres valores diferentes de temperatura del sustrato (21, 50 y 200° C). Durante el crecimiento de estas películas se mantuvo la presión del gas ambiente constante (2,66 Pa). También se analizaron las propiedades mecánicas y químicas de las películas mediante microscopía de fuerza atómica (AFM, por sus siglas en inglés), espectroscopia infrarroja (FTIR), energía dispersiva de rayos X (EDX) y nanoindentación. El análisis de FTIR revela la presencia de modos activos alrededor de 1108 cm<sup>-1</sup>, 1465 cm<sup>-1</sup>, 2270 cm<sup>-1</sup>, asociados a enlaces simples, dobles y triples de CN, respectivamente. Por medio de EDX, se estudió la composición química de las muestras, encontrándose bajos contenidos de nitrógeno, con una variación entre el 3 y 6 %at. Las propiedades mecánicas fueron evaluadas mediante la técnica de nanoindentación. La mayor dureza de las muestras fue de 14 GPa, obtenida para la muestra formada a una temperatura del sustrato de 200° C.

**Palabras clave:** Nitruro de Carbono, depósito por láser pulsado, nanoindentación.

## Abstract

Carbon Nitride (CN<sub>x</sub>) thin films were grown by pulsed laser deposition using a Nd:YAG laser (1064 nm, 500mJ), in a graphite target (99.999%) on Si(100) substrate for three different temperatures 21, 50 and 200 °C, in a nitrogen atmosphere at constant pressure of 2,66 Pa. The FTIR's analysis made to the films, revealed the presence of active modes around 1108 cm<sup>-1</sup>, 1465 cm<sup>-1</sup>, 2270 cm<sup>-1</sup>, associated with the simple, double and triple bonding of CN, respectively. Chemical composition was studied by EDX analysis, low nitrogen contents were found between 3 and 6 at%. And the mechanical properties of the films were evaluated using nanoindentation technique. The highest hardness was 14 GPa at 200°C substrate temperature.

**Keywords:** Carbon Nitride, Nanoindentation, Pulsed Laser Deposition.

*Fecha de recepción:* 23 de agosto de 2010  
*Fecha de aceptación:* 5 de mayo de 2011

## 1. INTRODUCCIÓN

Las películas delgadas basadas en carbono, entre ellas  $CN_x$ , han sido de gran interés para aplicaciones en recubrimientos duros, dada su condición de material protector en la industria de los discos duros y en celdas solares, por sus propiedades mecánicas tales como su gran resistencia al desgaste, su alta dureza, alta elasticidad, y bajo coeficiente de fricción [1]-[4]. Estas propiedades pueden ser explicadas por la gran facilidad que tanto el nitrógeno como el carbono tienen para formar enlaces híbridos  $sp^1$ ,  $sp^2$  y  $sp^3$ . Aun cuando los compuestos de nitruro de carbono han sido sintetizados por muchas técnicas que varían sus parámetros de depósito [5]-[9], todavía no se ha alcanzado el 57% de incorporación del nitrógeno en la estructura del carbono para lograr la fase superdura  $\beta-C_3N_4$ , predicha teóricamente por Liu y Cohen [1].

De acuerdo a H. Sjöström et ál. [10], la dureza y la elasticidad de las películas de  $CN_x$  es consecuencia de la incorporación del nitrógeno dentro de los planos basales del carbono, que permiten curvarse para favorecer la elasticidad de las películas.

La posibilidad de sintetizar nuevos materiales con dureza similar a la del diamante es de gran interés tecnológico para físicos, químicos y en general para toda la comunidad de ciencias de los materiales. En este trabajo analizamos las propiedades mecánicas y composición química de películas de  $CN_x$  formadas por la técnica de depósito por láser pulsado. Las películas fueron crecidas a diferentes temperaturas del sustrato, manteniendo la presión del gas ambiente constante y operando el láser en el infrarrojo. Los anteriores parámetros fueron establecidos buscando encontrar las condiciones de crecimiento apropiadas para la formación de películas nanoestructuradas con aplicación en recubrimientos duros. Nos motiva la extraordinaria combinación de propiedades físicas que poseen los materiales de la primera fila de la tabla periódica con enlaces covalentes. Hemos realizado un análisis de los espectros de FTIR y la composición química por EDX para estudiar la incorporación de nitrógeno y determinar el tipo de enlaces creados en las películas formadas por PLD en una atmósfera controlada de nitrógeno. Las medidas de nanoindentación nos permitieron determinar la dureza y elasticidad de las muestras.

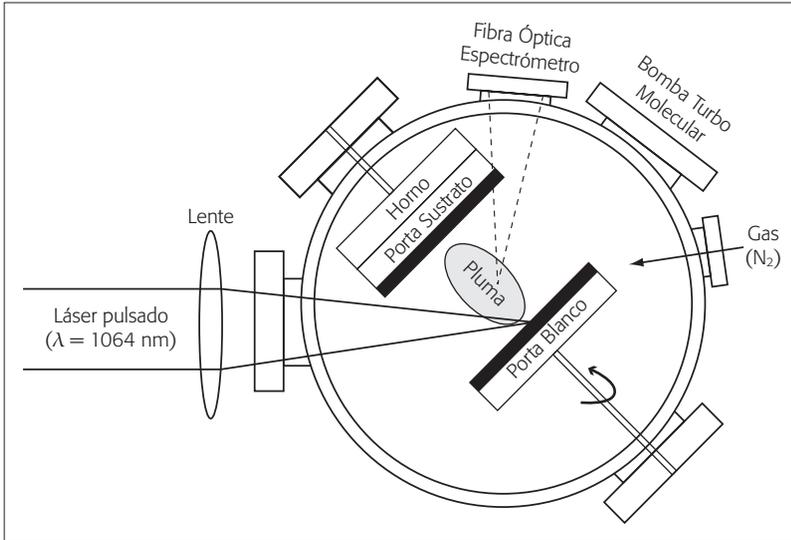
## 2. METODOLOGÍA

### Crecimiento de las películas

Un esquema del sistema experimental utilizado para la formación de las películas de CN<sub>x</sub> se muestra en la figura 1. Este sistema experimental consiste principalmente de una cámara de vacío, esférica, de acero inoxidable, de 12 pulgadas de diámetro; acoplada a ella hay una bomba mecánica seca para vacío, modelo ACP 28, con velocidad de evacuación de 140 l/s y una bomba turbo molecular Alcatel que evacua a 280 l/s. El láser pulsado, Nd:YAG modelo INDI-30 Spectra Physics, opera en la longitud de onda  $\lambda=1064$  nm, con duración de pulso de 9 ns, energía por pulso de 500 mJ, y tasa de repetición de 10 Hz.

Antes de depositar el material, se limpiaron los sustratos de silicio (100) en acetona con ultrasonido para eliminar las impurezas de la superficie del sustrato. Así mismo se ajustó la fluencia del láser a  $10 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$  con la ayuda de una lente de vidrio de distancia focal de 24,5 cm. Posteriormente, se ubicaron los sustratos en el portasustrato dentro de la cámara al igual que el blanco de grafito de pureza 99.999% en el porta blanco; el blanco y el sustrato se ubicaron enfrentados a una distancia de 4,5 cm.

El proceso de depósito se realizó en una atmósfera de nitrógeno, la presión de fondo fue de  $1,33 \times 10^{-6}$  Pa y la presión de trabajo 2,66 Pa; el depósito de las muestras se realizó para tres valores de temperatura del sustrato (21, 50 y 200 °C), el tiempo de crecimiento fue de 15 minutos. El haz del láser incide sobre el blanco a un ángulo de 45° con respecto a la normal de la superficie del blanco, evaporando material de la superficie de este. Al interactuar las partículas expulsadas del blanco con la energía del láser y el gas ambiente generan un plasma, que está compuesto por partículas con carga eléctrica (electrones e iones), partículas neutras (átomos y moléculas de carbono y nitrógeno). En trabajos previos se describen con más detalle los procesos que dan origen al plasma durante la ablación láser de un sólido [11], [12].



**Figura 1.** Esquema del arreglo experimental

### Caracterización de las películas

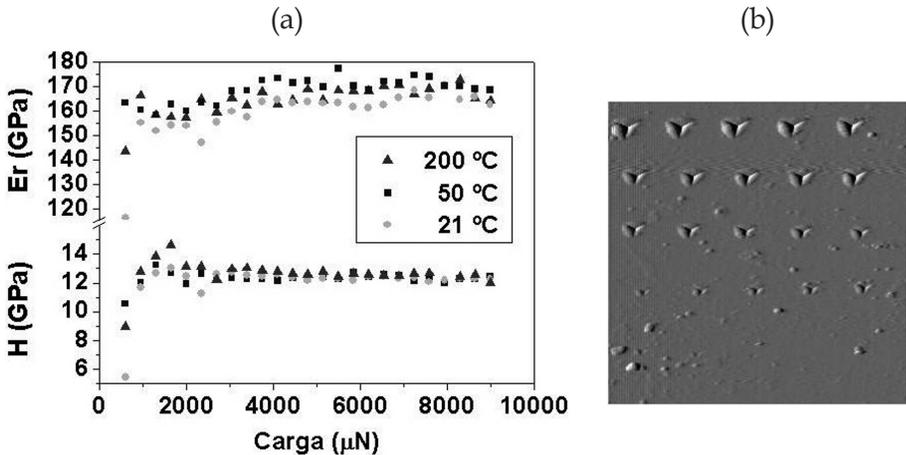
El análisis de las propiedades mecánicas se realizó por medio de la técnica de nanoindentación con carga variable, usando un nanoindentador Hysitron Ubi1, con punta de diamante tipo Berkovich. Los resultados experimentales corresponden a la dureza de los sistemas recubiertos en función de la profundidad de indentación relativa y fueron evaluados por el método de Oliver y Pharr. Las medidas de dureza y módulo elástico se realizaron con una profundidad de penetración del nanoindentador de aproximadamente el 10% del espesor de las películas. Utilizando EDX se realizó análisis químico a las películas. El estudio del tipo de enlaces presentes se realizó mediante espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), con un espectrómetro Shimadzu IR prestige-21 (500 cm<sup>-1</sup> - 2500 cm<sup>-1</sup>) en modo transmitancia.

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Análisis de nanoindentación

En la figura 2 (a) se observan los valores de dureza y módulo de elasticidad en función de la carga del nanoindentador de las películas de CN<sub>x</sub> calcula-

dos para cargas desde 600 a 9000  $\mu\text{N}$ , usando el método de Oliver y Pharr [13]. Estas muestras fueron depositadas sobre sustratos de silicio (100) a una presión de 2,66 Pa, temperaturas de 21, 50 y 200  $^{\circ}\text{C}$  y a una fluencia del láser de  $10 \text{ J cm}^{-2}$ , que alcanza profundidades de penetración desde 20 a 160 nm. En la figura 2 (b) se muestra una imagen de AFM con las huellas de la matriz de indentación en la película formada a 21  $^{\circ}\text{C}$ .



**Figura 2.** (a) Valores de dureza y módulo elástico para cada una de las películas en función de la carga aplicada en la indentación. (b) Imagen de AFM de las huellas del indentador de diamante para una película de CN<sub>x</sub> crecida a 21  $^{\circ}\text{C}$

En la figura 3, se muestra las curvas típicas carga contra desplazamiento de las pruebas de dureza realizadas por nanoindentación sobre las películas de nitruro de carbono. En la figura 3 se presenta la nanoindentación hecha a las muestras formadas a 21  $^{\circ}\text{C}$ , 50  $^{\circ}\text{C}$  y 200  $^{\circ}\text{C}$ , respectivamente; en ellas se observa una baja tendencia a la deformación plástica. A la curva de descarga se le realizó un ajuste por medio de la relación de potencias descrita por Oliver y Pharr [13]. Los exponentes  $m$  hallados con el ajuste de relación de potencias, están entre 1,5 y 1,6. De acuerdo con Malkow y Bull [15], estos valores se encuentran en el rango de 1,2 a 1.6, que corresponden a un comportamiento elástico de películas CN<sub>x</sub> tipo fullereno.

En la tabla 1 se presentan los valores del contenido de nitrógeno at%, rigidez  $S$ , exponente  $m$ , dureza  $H$ , módulo de elasticidad reducido  $Er$ , recupera-

ción R% y la resistencia a la deformación plástica H/Er para las películas formadas a diferentes temperaturas del sustrato. Se observa que los valores de la dureza tienden a aumentar con el incremento de la temperatura en el sustrato; la película producida a 200 °C alcanza el mayor valor de dureza (14,63 GPa) entre las películas formadas, y, además, presenta la mayor resistencia a la deformación plástica, 0,093. Por otro lado, la rigidez de las muestras disminuye con el aumento de la temperatura; lo mismo sucede con el exponente m.

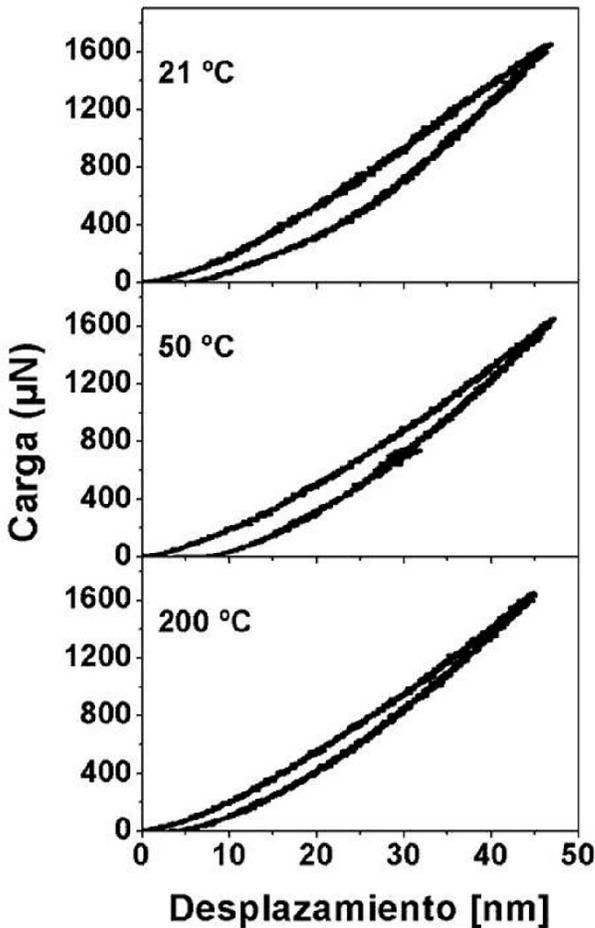


Figura 3. Curvas de carga y descarga obtenidas para películas de  $\text{CN}_x$  formadas a diferentes temperaturas, a una presión de 2,66 Pa

**Tabla 1.** Medidas de nanoindentación en una profundidad de 45 nm

Temperatura (°C)	Nitrógeno %at	Rigidez S(μN/nm)	Exponente m	Dureza H(GPa)	Elasticidad Er(GPa)	Recuperación R%	H/Er
21	4,7	66,07	1,66	12,73	162,77	89,75	0,078
50	5,9	61,85	1,52	13,01	154,03	86,62	0,084
200	3,6	59,67	1,50	14,63	157,52	92,25	0,093

\* Resistencia a la deformación plástica.

La tendencia que presenta nuestros resultados está de acuerdo con la reportada por Tanaka et ál. [16], [17]. El máximo valor del módulo de elasticidad reducido fue de 162.77 GPa para la película formada a menor temperatura (21 °C); valores similares de elasticidad son reportados por L. Ipaz et ál., para películas de CN<sub>x</sub> formadas por la técnica de magnetron *sputtering* [18]. El porcentaje de recuperación se calculó con la definición de Zheng et ál. [19], el máximo valor hallado fue de 92.95%, que corresponde a la película formada a una temperatura de 200 °C, y que tiene el menor contenido de nitrógeno 3,57 %at. Estos valores demuestran que el material depositado tiene buena elasticidad y es resistente a la deformación plástica.

### Análisis FTIR y EDX

En la figura 4 se muestran los espectros de infrarrojo en un rango de frecuencias de 500 cm<sup>-1</sup> a 2500 cm<sup>-1</sup> correspondiente a las películas de CN<sub>x</sub> depositadas a una presión del gas nitrógeno de 2,66 Pa y a temperaturas de 21, 50 y 200 °C. En los espectros se encuentra una banda entre las frecuencias 1100 cm<sup>-1</sup> y 1200 cm<sup>-1</sup> asociada con vibraciones de estiramiento simétrico (del término inglés, *stretching*) y enlaces simples con coordinación tetraédrica C–N e hibridación sp<sup>3</sup> [20]; esta banda es más pronunciada a una temperatura de 21 °C. Entre las frecuencias 1450 cm<sup>-1</sup> y 1700 cm<sup>-1</sup> se encuentra una banda correspondiente a vibraciones (*stretching*) las cuales se asocian con enlaces híbridos sp<sup>2</sup> C=N y sp<sup>2</sup> C=C en coordinación trigonal [21] y atribuidos a anillos aromáticos de carbono. Para la muestra formada a 50 °C esta banda presenta una mayor absorción, lo que sugiere la formación en mayor proporción de enlaces híbridos sp<sup>2</sup>. En aproximadamente 1640 cm<sup>-1</sup>, se observa un pico asignado a un doble enlace C=O. La presencia de este pico obedece posiblemente a la contaminación de la

muestra al ser manipulada en el laboratorio para su caracterización. Cerca de la frecuencia  $2270\text{ cm}^{-1}$  se observa para todos los espectros una pequeña banda de absorción, la cual es asociada a los modos de vibración del triple enlace  $\text{C}\equiv\text{N}$  con hibridación  $\text{sp}^1$ .

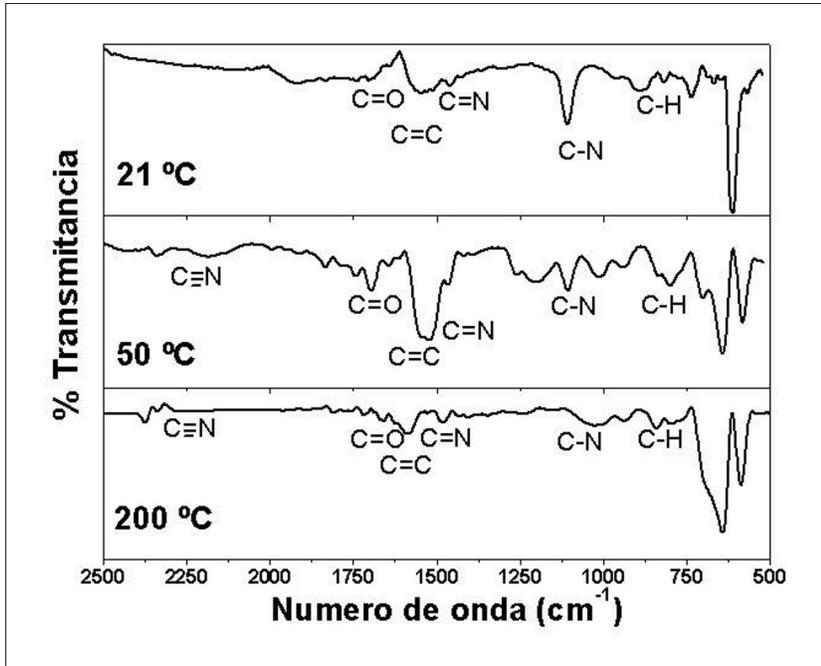


Figura 4. FTIR de películas delgadas de  $\text{CN}_x$  producidas a una presión de 2,66 Pa, fluencia de  $10\text{ J/cm}^2$  y a diferentes temperaturas en el sustrato

Con EDX se determinó el contenido de nitrógeno en la muestra (en porcentaje atómico). La muestra formada a una temperatura del sustrato de  $50\text{ °C}$  presenta un mayor contenido de nitrógeno (5.9 %at), según se aprecia en la tabla 1. De acuerdo con H. Sjöstrom et ál. [10], la incorporación de nitrógeno en la red de carbono ayuda a la formación de enlaces híbridos  $\text{sp}^2$  en la medida en que indica la posible formación de una estructura tipo *fulereno* en la estructura de las películas de  $\text{CN}_x$  formadas.

#### 4. CONCLUSIONES

Mediante la técnica de PLD se sintetizaron películas de  $\text{CN}_x$  para diferentes temperaturas del sustrato, pero manteniendo la presión del gas de nitró-

geno constante. Bajo estas condiciones de crecimiento, el máximo valor del módulo de elasticidad, 162,77 GPa se encontró en la muestra formada a 21°C, mientras que el contenido de nitrógeno fue mayor en la muestra formada a 50°C, 5.9 %at. Estas películas muestran una gran elasticidad y en general las propiedades mecánicas aumentan con el crecimiento de la temperatura del sustrato. Los máximos valores de dureza (14,63 GPa), de resistencia a la deformación plástica (0,093) y porcentaje de recuperación (92,25%) corresponden a la muestra con el menor contenido de nitrógeno 3,57 %at, la cual fue formada a una temperatura del sustrato de 200 °C. Los espectros FTIR revelaron la presencia de los diferentes enlaces entre el carbono y el nitrógeno con hibridaciones sp<sup>1</sup>, sp<sup>2</sup> y sp<sup>3</sup>, a las frecuencias 2270 cm<sup>-1</sup>, 1465 cm<sup>-1</sup> y 1108 cm<sup>-1</sup>, respectivamente. Las distintas propiedades medidas en esta investigación, particularmente las propiedades mecánicas, sugieren que las condiciones de formación planteadas aquí son adecuadas para sintetizar películas delgadas de CN<sub>x</sub> tipo fullereno.

## Referencias

- [1] A.Y. Liu, and M.L. Cohen, "Prediction of New Low Compressibility Solids", *Amer. Ass. Advanc. Scie.* ser. 4920, vol. 245, pp. 841-842, 1989.
- [2] S. Lee, S.J. Park, S. Oh, W.M. Kim, J.H. Bae, B. Cheong, et ál., "Optical and mechanical properties of amorphous CN films", *Thin Solid Films*, vol. 308-309, pp. 135-140, 1997.
- [3] D-J. Li, and Y-W. Chung, "Ultrasooth CN<sub>x</sub> Overcoats for Next-Generation Hard Disks", *IEEE Trans. Mag.* ser. 2, vol. 39, pp. 765-768, 2003.
- [4] H. Zhu, J. Wei, K. Wang, & D. Wu, "Applications of carbon materials in photovoltaic solar cells". *Solar Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 93, pp. 1461-1470, 2009.
- [5] L. R. Shaginyan, "Methods of production, structure, and properties of film materials based on the carbon-nitrogen system (survey)", *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, ser. 11-12, vol. 37, pp. 648-658, 1998.
- [6] A. Fernández, C. Fernández-Ramos, & J.C. Sánchez-López, "Preparation, microstructural characterization and tribological behaviour of CN<sub>x</sub> coatings", *Surf. Coat. Technol.*, vols. 163-164, pp. 527, 2003.
- [7] H. Riascos, J. Neidhardt, G.Z. Radnóczy, J. Emmerlich, G. Zambrano, L. Hultman, & P. Prieto, "Structure and properties of pulsed-laser deposited carbon nitride thin films", *Thin Solid Films*, 497, pp. 1-6, 2006.
- [8] J. Takadom, J.Y. Rauch, J.M. Cattenot, & M. Martin, "Comparative study of mechanical and tribological properties of CN<sub>x</sub> and DLC films deposited by PECVD technique", *Surf. Coat. Technol.*, vol. 174-175, pp. 427-433, 2003.

- [9] *Handbook of Hard Coatings*, R.F. Bunshah, Ed. New Jersey: Noyes Publications, 2001, pp.108-173.
- [10] H. Sjöström, S. Stafström, M. Boman, & J. Sundgren, "Superhard and Elastic Carbon Nitride Thin Films Having Fullerenelike Microstructure", *Phys. Rev. Lett.*, vol. 75, pp. 1336-1339, 1995.
- [11] H. Riascos, L. M. Franco, & J. A. Pérez, "Optical spectroscopy of emission from CN plasma formed by laser ablation", *Phys. Scr.*, ser. T, vol. 131 014020, pp.1-3, 2008.
- [12] H. Riascos, G. Zambrano, & P. Prieto, "Spectroscopic Analysis of a Pulsed-Laser Deposition System for Fullerene-like CN<sub>x</sub> Film Production", *Plasma Chem. Plasma Process.*, vol. 26, pp. 277-291, 2006.
- [13] W.C. Oliver, & G.M. Pharr, "An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments", *J. Mater. Res.*, ser. 6, vol. 7, pp. 1564-1583, 1992.
- [14] Yeon-Gil Jung, and Brian R. Lawn, "Evaluation of elastic modulus and hardness of thin films by nanoindentation", *J. Mater. Res.*, ser. 10, vol 19, 2004.
- [15] T. Malkow, and S. Bull, "Hardness measurements on thin IBAD CN<sub>x</sub> films – a comparative study", *Surf. Coat. Technol.*, vol. 137, pp. 197-204, 2001.
- [16] D. Tanaka, S. Ohshio, J. Nishimo, & H. Saitoh, "Indentation Creep of Nitrogen-Containing Carbon Films", *Jpn. J. appl. Phys. Lett.*, vol. 35, L1452-L1454, 1996.
- [17] D. Tanaka, S. Ohshio, and H. Saitoh, "Time-Dependent Deformation Behavior of Amorphous Nitrogen-containing Carbon Films", *Jpn. J. appl. Phys.*, vol. 37, pp. 6102-6106, 1998.
- [18] L. Ipaz, L. Yate, T. Polcar, E. Camps, L. Escobar-Alarcon, G. Zambrano, & P. Prieto, "Mechanical and tribological characterization of CN<sub>x</sub> films deposited by d.c. magnetron sputtering", *phys. stat. sol. (c)*, ser. 11, vol 4, pp. 4267-4274, 2007.
- [19] W. Zheng, H. Sjöström, I. Ivanov, K. Z. Xing, E. Broitman, W. R. Salaneck, J. E. Greene, & J.-E. Sundgren, "Reactive magnetron sputter deposited CN<sub>x</sub>: Effects of N<sub>2</sub> pressure and growth temperature on film composition, bonding, and microstructure", *Vac. Sci. Technol.*, ser. A, vol. 14, pp. 2696-2701, 1996.
- [20] S.E. Rodil, A.C. Ferrari, J. Robertson, & S. Muhl, "Infrared spectra of carbon nitride films *Thin Solid Films*", vols. 420-421, pp. 122-131, 2002.
- [21] E.F. Motta, & I. Pereyra, "Amorphous hydrogenated carbon-nitride films prepared by rf-pecvd in methane-nitrogen atmospheres", *J. Non-Crystalline Sol.*, vol. 338-340, pp. 525-529, 2004.