

Depósito de capas de nitruro de carbono mediante ablación láser

R. Soto^(*), P. González^(*), J. Pou^(*), B. León^(*) y M. Pérez-Amor^(*)

Resumen Se presenta la preparación de capas finas de nitruro de carbono mediante la ablación de diferentes tipos de blancos (grafito, guanazol) en una atmósfera reactiva de amoníaco utilizando un láser de excímero de ArF (193 nm). Las capas se han depositado sobre diferentes soportes (obleas de silicio y aluminio) y se han analizado empleando técnicas de caracterización básicas como la espectroscopía infrarroja mediante transformada de Fourier (FTIR), espectroscopía de rayos X por dispersión de energía (EDX) y perfilometría. Se ha realizado, para los dos blancos utilizados, un estudio comparativo de la influencia de la presión total de amoníaco en la velocidad de depósito, composición y propiedades del material obtenido. Se ha observado en ambos casos la progresiva incorporación de nitrógeno en las capas con el aumento de la presión de amoníaco, estando el nitrógeno enlazado al carbono en diferentes configuraciones (enlaces simples, dobles y/o triples). La utilización del blanco de guanazol se muestra más eficiente en la incorporación de nitrógeno en las capas y en la formación de enlaces simples de C-N.

Palabras clave: **Ablación láser. Nitruro de carbono. Fotodisociación de amoníaco. Láser de excímero. Capas delgadas.**

Deposit of carbon nitride films by laser ablation

Abstract The preparation of carbon nitride thin films by ablation of different target compounds (graphite, guanazole) in a reactive atmosphere of ammonia with an ArF excimer laser (193 nm) is reported. The films were deposited on different substrates (silicon wafers and aluminium plates) and were analysed with different techniques such as profilometry, Fourier transform infrared (FTIR) and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX). For both targets, a comparative study of the influence of the ammonia total pressure on the growth rate, composition and properties of the obtained material has been done. A gradual nitrogen incorporation in the films with increasing ammonia pressure and also the presence of nitrogen bonded to carbon in different configurations (simple, double and/or triple bonds) was observed. The use of guanazole targets leads to higher efficiency in the nitrogen incorporation and in the formation of simple C-N bonds.

Keywords: **Laser ablation. Carbon nitride. Ammonia photodissociation. Excimer laser. Thin films.**

1. INTRODUCCIÓN

Desde las primeras predicciones teóricas acerca de la existencia de compuestos de nitruro de carbono, a los que se les atribuían excelentes propiedades mecánicas (1 y 2), se ha realizado un considerable esfuerzo en el intento de obtener dicho material, con la correcta estequiometría y estructura, aplicando toda una gran variedad de métodos y técnicas.

Los métodos de depósito de materiales basados en la utilización de láseres se han aplicado con

notable éxito a la obtención de capas delgadas de nitruro de carbono. Por una parte, se han utilizado técnicas de depósito químico a partir de vapor (LCVD) basadas en la fotodisociación de distintas mezclas de gases precursores (NH₃, CCl₄, etileno, dimetilamina...) mediante los fotones proporcionados por láseres de excímero y CO₂ (3 y 4). Otra técnica de depósito es la denominada ablación láser, cuyo mecanismo se basa en la ablación de un blanco (grafito, melamina, etc.) en presencia de una atmósfera inerte o reactiva (N₂, NH₃, ...) utilizando un láser pulsado de potencia (5-9).

En este trabajo se presenta un estudio comparativo de las características de las capas de nitruro de carbono obtenidas mediante la ablación de blancos

(*) Dpto. de Física Aplicada, Univ. de Vigo. Lagoas-Marco-sende 9. 36280-Vigo (España).

de grafito y guanazol utilizando un láser de excímero. El proceso de ablación se realiza en presencia de una atmósfera reactiva de amoniaco, cuya influencia en la velocidad de crecimiento y composición del material ha sido analizada variando la presión total en un rango de valores inferior a 1,5 Torr.

2. PARTE EXPERIMENTAL

El sistema experimental empleado para producir las capas de CN_x se muestra en la figura 1. Un láser excímero de ArF ($\lambda = 193$ nm, 20 ns), funcionando a 10 Hz, se emplea como fuente de fotones para ablacionar un blanco determinado (grafito, guanazol) y, de forma simultánea, irradiar la atmósfera de amoniaco contenida en la cámara. Los blancos utilizados han sido uno de grafito vítreo y otro de un compuesto orgánico, 3,5 diamino 1,2,4 triazol ($C_2H_5N_5$), denominado guanazol. Los experimentos se han realizado a un flujo constante de 10 sccm de amoniaco mediante un controlador de flujo másico. La presión total en el interior de la cámara se determina con un manómetro capacitivo y se ajusta mediante un control electrónico que actúa sobre el sistema de vacío. Como sustratos, se han utilizado obleas de silicio (100) y láminas de aluminio, que se sitúan horizontalmente sobre un soporte calefactor con control automático de temperatura.

Las películas obtenidas se han caracterizado por espectroscopía infrarroja mediante transformada de Fourier (FTIR), espectroscopía de rayos X por dispersión de energía (EDX), perfilometría y elipsometría.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se ha realizado una serie de experiencias a diferentes presiones de amoniaco con los dos blancos

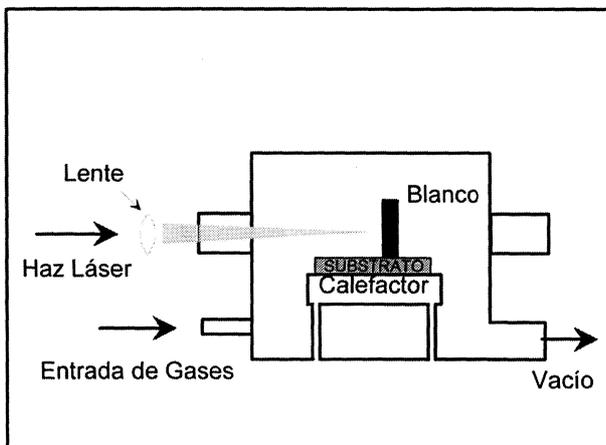


FIG. 1.— Esquema del sistema experimental.

FIG. 1.— Scheme of the experimental system.

mencionados para determinar la velocidad de depósito de las capas de CN_x , tal como se muestra en la figura 2. Esta velocidad de crecimiento disminuye drásticamente a medida que se incrementa la presión de amoniaco en la cámara, de forma que a presiones superiores a 1,5 Torr es prácticamente despreciable. Este comportamiento se debe a un efecto de apantallamiento de la radiación del láser que alcanza el blanco a causa de la elevada sección eficaz de absorción que presenta la molécula de amoniaco a esta longitud de onda (10 y 11). La ablación de ambos blancos presenta un comportamiento similar; sin embargo, las velocidades de depósito son superiores en el caso del grafito que en el del guanazol. Esto se debe a la distinta naturaleza de los blancos, ya que, en el primer caso, se trata de un material vítreo y en el segundo, la pastilla se ha preparado compactando guanazol en polvo y sometiendo a una presión de 10 t, con lo que la cantidad de material que se ablaciona por cada pulso del láser es mayor en el primer caso.

La cantidad de nitrógeno que se incorpora a las películas se estimó mediante EDX, utilizando una calibración con patrones puros de BN, C y SiO_2 . En la figura 3 puede apreciarse cómo el incremento de la presión de NH_3 conduce a mayores porcentajes de átomos de nitrógeno incorporado a las películas: en el caso del grafito llega a ser del 19 % y en el del guanazol de hasta un 53 %. Las medidas realizadas por espectroscopía infrarroja

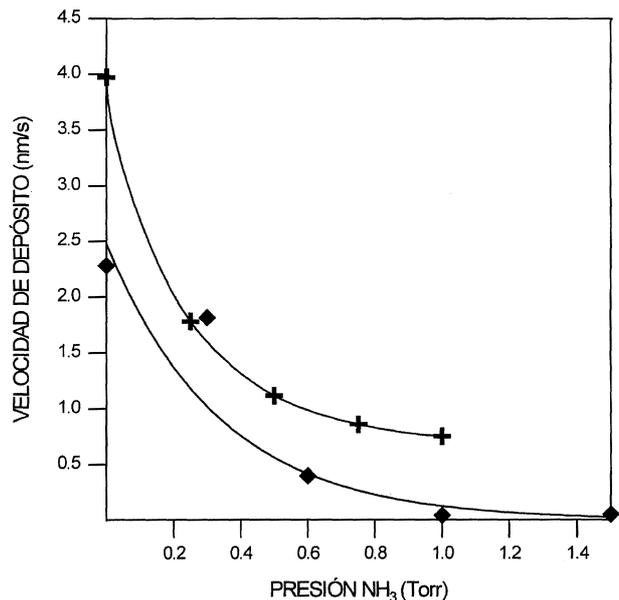


FIG. 2.— Velocidad de depósito de las películas obtenidas a partir de grafito (+) y guanazol (◆) a distintas presiones de amoniaco.

FIG. 2.— Dependence of the film growth rate in the samples obtained with graphite (+) and guanazole (◆) on the ammonia pressure.

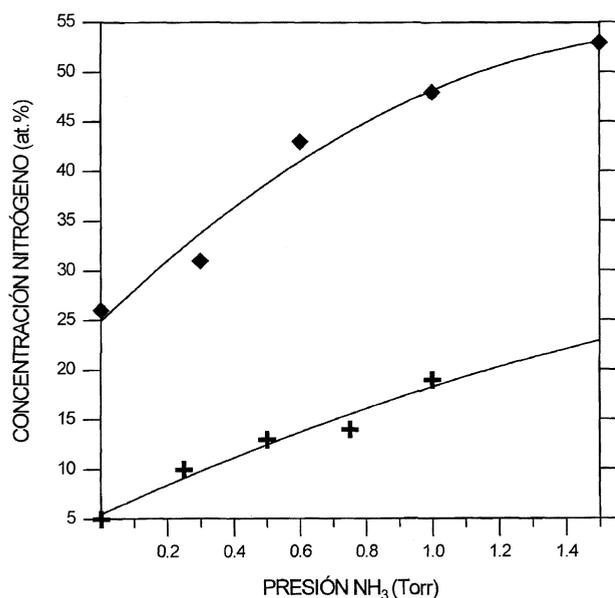


FIG. 3.— Contenido de N determinado por EDX en las películas obtenidas a partir de grafito (+) y guanazol (◆) en función de la presión de la atmósfera reactiva.

FIG. 3.— Atomic nitrogen percentage estimated by EDX in the films deposited with graphite (+) and guanazole (◆) as a function of the reactive atmosphere pressure.

mediante transformada de Fourier (FTIR) ofrecen información acerca de los enlaces presentes en las muestras, lo que permite confirmar la tendencia observada en la figura 3. Además, los espectros infrarrojos indican las distintas formas en las que el N se enlaza al C o a otros elementos, tal como se muestra en la figura 4 para los dos blancos estudiados. Así, se puede deducir la presencia de nitrógeno enlazado al carbono en diferentes configuraciones que se asignan a C-N (1.300-1.500 cm^{-1}), C=N (1.500-1.750 cm^{-1}) y CN (2.150-2.300 cm^{-1}), y también la incorporación de hidrógeno enlazado a carbono (2.800-3.000 cm^{-1}) y a nitrógeno (NH_x en la banda de 3.200 a 3.350 cm^{-1} y en 1.550 cm^{-1}). No obstante, las frecuencias de las bandas de absorción infrarroja para los CN_x no están todavía definitivamente identificadas en la literatura (12-14). Cabe resaltar que la utilización de un blanco de guanazol repercute en una mayor eficiencia en la incorporación de nitrógeno y en una mayor diversidad de enlaces presentes en las capas, siendo de especial interés la formación de enlaces C-N. Las diferencias más relevantes que se observan en las figuras 3 y 4 son justificables atendiendo a los mecanismos del proceso de depósito. La formación del material tiene lugar a partir de los productos resultantes de la ablación de los blancos y la consiguiente reacción química con los radicales o especies generados a

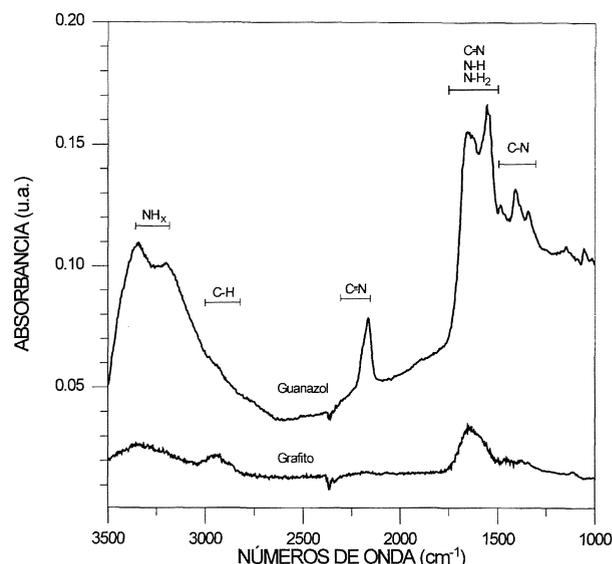


FIG. 4.— Espectros característicos de absorción infrarroja. Las capas se procesaron con blancos de grafito y guanazol a una presión de amoníaco de 1 Torr.

FIG. 4.— Characteristic absorbance infrared spectra. The films were processed with targets of graphite and guanazole at an ammonia pressure of 1 Torr.

partir de la disociación de las moléculas de amoníaco mediante los fotones VUV proporcionados por el láser excímero. Teniendo en cuenta que, a diferencia del grafito, que sólo aporta átomos de carbono en el proceso de ablación, el blanco de guanazol (C₂H₅N₅) aporta, además, radicales de nitrógeno enlazados al carbono en diferentes formas, así como átomos de hidrógeno formando grupos CH y NH_x.

4. CONCLUSIONES

Se han depositado películas delgadas de CN_x empleando un láser excímero de ArF mediante la ablación de blancos de grafito vítreo y guanazol en una atmósfera reactiva de amoníaco. La formación de estas capas es el resultado de la reacción química entre los radicales producidos mediante la ablación de dichos blancos y el amoníaco y/o las especies que se generan en la fotodisociación del mismo bajo la radiación del láser. La velocidad de depósito decrece con el incremento de la presión de amoníaco a causa de la disminución de la densidad de energía que alcanza el blanco debido a la fuerte absorción de dicha radiación ultravioleta por parte del amoníaco, siendo, por tanto, el proceso de ablación menos eficiente. A mayores presiones de amoníaco, se obtiene una mayor concentración de nitrógeno en las películas, alcanzándose un 19 % con

grafito y un 53 % con guanazol. Esta tendencia se corrobora por espectroscopía infrarroja que evidencia una progresiva incorporación de nitrógeno en forma de diferentes enlaces. La utilización del blanco de guanazol favorece la incorporación de nitrógeno y también la formación de enlaces simples de C-N.

Agradecimiento

Los autores desean agradecer a C. Serra (CACTI) la realización de los análisis EDX. Esta investigación ha sido financiada por la Xunta de Galicia (XUGA32105B96) y por la Acción Integrada Hispano-Alemana (HA1996-0135A).

REFERENCIAS

- (1) LIU, A.Y. y COHEN, M.L. *Science* 245, 1989: 841-842.
- (2) LIU, A.Y. y COHEN, M.L. *Phys. Rev. B* 41, 1990: 10.727-10.734.
- (3) FALK, F., MEINSCHEN, J., MOLLEKOPF, G., SCHUSTER, K. y STAFAST, H. *Appl. Surf. Sci.*, 1997 (en prensa).
- (4) ALEXANDRESCU, R., CIREASA, R., PUGNA, G., CRUNTEANU, A., PETCU, S., MORJAN, I., MIHAILESCU, I. N. y ANDREI, A. *Appl. Surf. Sci.*, 1996 (en prensa).
- (5) NIU, C., LU, Y.Z., LIEBER, C.M. *Science* 261, 1993: 334-337.
- (6) REN, Z.M., DU, Y.C., YING, Z.F., QIU, Y.X., XIONG, X.X., WU, J.D. y LI, F.M. *Appl. Phys. Lett.* 65, 1994: 1.361-1.363.
- (7) ZEMEK, J., LUCHES, A., LEGGIERI, G., FEJFAR, A. y TRCHOVA, A. *J. Electron Spectr. Rel. Phen.* 76, 1995: 747-752.
- (8) POLO, M., AGUIAR, C.R., SERRA, P., CLERIES, L., VARELA, M. y ESTEVE, J. *Appl. Surf. Sci.*, 96/98, 1996: 870-873.
- (9) GONZALEZ, P., SOTO, R., PARADA, E.G., REDONDAS, X., CHIUSSI, S., SERRA, J., POU, J., LEON, B. y PÉREZ-AMOR, M. *Appl. Surf. Sci.* 109/110, 1997: 380-383.
- (10) WATANABE, K. *J. Chem. Phys.* 22, 1954: 1.564-1.570.
- (11) DONNELLY, V.M., BARONAVSKI, A.P. y McDONALD, J.R. *Chem. Phys.* 43, 1979: 271- 281.
- (12) BOUSETTA, A., LU, M., BENSALOULA, A., SCHULTZ, A. *Appl. Phys. Lett.*, 65, 1994: 696-698.
- (13) ZHAO, X.A., ONG, C.W., TSANG, Y.C., WONG, Y.W., CHAN, P.W., CHOY, C.L. *Appl. Phys. Lett.* 66, 1995: 2.652-2.654.
- (14) LEGGIERI, G., LUCHES, A., PERRONE, A., ACQUAVIVA, S., ALEXANDRESCU, R., MIHAILESCU, I.N., ZEMEK, J. y MENGUCCI, P. *SPIE Proc.* 2777, 1996: 128-141.