

CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE CARBURO DE TUNGSTENO (W-C) OBTENIDAS POR EL MÉTODO DE CO-SPUTTERING

J. M. Caicedo¹, N. Ramírez², L. Yate³, L. Ipaz³, J. C. Caicedo³, V. García², G. Zambrano¹, P. Prieto¹

1 Departamento de Física, Universidad del Valle, Cali, Colombia

2 Departamento de Física, Universidad de los Andes, Mérida, Venezuela.

3 Escuela de Ingeniería de Materiales, Universidad del Valle, Cali, Colombia.

(Recibido 09 de Sep.2005; Aceptado 20 de Jun. 2006; Publicado 20 de Nov. 2006)

RESUMEN

Se depositaron películas delgadas de carburo de tungsteno (W-C) por el método de magnetron sputtering r.f. (13.56 MHz) en una atmósfera de argón, utilizando dos blancos en forma de mosaico, compuestos de una matriz de carbono y diferentes cantidades de tungsteno incrustadas en la misma y dispuestas de manera concéntrica en la zona donde el campo magnético produce la mayor erosión del blanco. Las películas fueron depositadas a temperaturas entre 300 y 500 °C, sobre sustratos de silicio (100) y sobre aceros tipo AISI D3. Para establecer la composición de las películas depositadas estas fueron analizadas mediante Espectroscopia Dispersiva de Energía de rayos-X (EDX) y se logró determinar que las diferentes fases del carburo de tungsteno obtenidas (hexagonal del WC y ortorrómbica del subcarburo de W_2C), dependen directamente del porcentaje de tungsteno en la matriz de carbono de los blancos y de la temperatura de deposición. Los análisis de Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR) mostraron la presencia de un pico a 1770 cm^{-1} que corresponde a los grupos carbonilos del enlace C=O [8] y una banda ancha centrada a 1340 cm^{-1} donde se encuentran dos modos activos a 1144 y 1220 cm^{-1} correspondientes a las fases cúbicas y hexagonal del WC, respectivamente.

Palabras Claves: Carburo de tungsteno, magnetron sputtering, co-sputtering.

ABSTRACT

Tungsten Carbide (W-C) thin films were obtained by r.f. (13.56 MHz) magnetron co-sputtering process in a argon background gas, from a mosaic targets of carbon C (99.9%) and tungsten W (99.9%) with different W and C concentrations. The thin films were deposited at temperatures between 300 and 500 °C onto the silicon (100) and AISI D3 steel substrates. Energy Dispersive X-ray spectroscopy analysis showed that the different hexagonal WC and orthorhombic W_2C subcarbide obtained phases, directly depended of tungsten concentration in the mosaic targets, and of the deposition temperature. Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) results of films deposited from different mosaic targets revealed the presence of a peak at 1730 cm^{-1} associated to the C=O, carbonyls groups and a width band centered near 1340 cm^{-1} in which are two modes of cubic and hexagonal phases of WC at 1144 and 1220 cm^{-1} , respectively.

Keywords: Tungsten carbide, magnetron sputtering, co-sputtering.

1. Introducción

El Carburo de Tungsteno (WC) es un compuesto frecuentemente usado en recubrimientos duros [1] debido a su relativa estabilidad y alta dureza (22GPa) en un rango de temperaturas entre 200

a 400 °C [2]. Este material es de relevancia tecnológica debido a la aparición de nuevos usos, como por ejemplo recubrimientos compuestos nanocristalinos de WC/a-C [3]

El diagrama de fase del WC muestra una región estequiométrica muy estrecha donde la fase hexagonal puede ser obtenida. Cuando ocurren pequeñas desviaciones de la estequiometría otras fases posibles aparecen; hexagonal (h-WC: WC_x), cúbica (c-WC: WC_{1-x}), y ortorrómbica (o-WC: W₂C) [4]. Los enlaces en el WC son formados por electrones 2s localizados de C y los electrones 5d y 4f del W, que producen una nube electrónica deslocalizada. Además, estos enlaces son primariamente iónico-metálico con una tendencia a ser menos covalentes [5]. Por eso, el WC tiene algún comportamiento metálico que promueve modos activos de observación en IR y Raman. Por lo anterior las espectroscopia de infrarrojo y Raman son técnicas óptimas para el estudio de los modos de vibración del WC. El interés radica en obtener la fase hexagonal del carburo de tungsteno (h-WC) debido a que esta fase presenta un alto módulo de elasticidad (700 GNm⁻²)[4], solo superado por el del diamante y una alta conductividad térmica (84.02 W/mK) [6].

En este trabajo se estudia la variación de las fases de W-C, obtenidas a partir de las películas delgadas depositadas por la técnica de co-sputtering d.c. asistida con campo magnético (magnetron. Co-sputtering), en dependencia de la relación en %wt de W/C en los blancos en forma de mosaico.

2. Detalles Experimentales

Películas delgadas de W-C fueron depositadas sobre sustratos de silicio (100) y acero AISI D3 mediante un sistema r.f. (13.56 MHz) magnetron cosputtering con Ar (99.9% de pureza) como gas de trabajo. El blanco de una pulgada de diámetro, está compuesto de grafito (99.9%) con incrustaciones de tungsteno dispuestas de forma concéntrica en la zona donde el campo magnético produce la mayor erosión del blanco (plasma o-ring). En el proceso de cosputtering se utilizaron dos blancos con porcentajes en peso (%wt) de W/ C, de 70/30 (blanco BI) y 85/15 (blanco BII). La cámara se evacuo hasta una presión base de 10⁻⁵ mbar antes de la deposición por medio de una bomba turbomolecular. La presión durante el proceso de trabajo fue de 8x10⁻² mbar aplicando una potencia de r.f. de 70 W (14 W/cm²) sobre el blanco. El tiempo de deposición de las películas de W-C fue de 45 minutos.

Los análisis de las películas por Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR) se llevaron a cabo con un espectrómetro Shimadzu 8000 (350 – 4600 cm⁻¹), el cual utiliza una fuente cerámica tipo Nerst. Para determinar la composición química de las capas obtenidas se realizó Espectroscopia Dispersiva de Energía de rayos-X (EDX) utilizando un microscopio HITACHI-2500 equipado con una ventana para la detección de elementos livianos. La morfología de las capas se estudio con ayuda de un Microscopio de Fuerza Atómica (AFM)-Autoprobe CP de la Park Scientific Instrument.

3. Resultados y Discusion

Para realizar el estudio de la influencia de la temperatura de deposito en la fase resultante de las películas delgadas de W-C a partir de los dos blancos en forma de mosaico BI y BII; se fijaron temperaturas de deposito 300, 350, 400 y 500 °C para las muestras IA, IB IC y ID obtenidas a partir del blanco con la composición BI y de 300, 350 y 500 °C para las muestras IIA, IIB y IIC obtenidas con el blanco de composición BII.

3.1 Análisis de EDX

Los resultados de los análisis por EDX y SEM de la composición química de las muestras obtenidas, se muestran en la Tabla No.1.

Tabla No.1. Análisis por EDX y SEM de la composición química de las películas W-C obtenidas

	wt% C_{Med}	wt% W_{Med}	wt% WC	wt% W_2C	wt% C_{Libre}	wt% W_{Libre}
IA	8.42	91.58	97.56	–	2.44	–
IB	3.51	96.49	33.92	66.08	–	–
IC	9.82	90.18	96.10	–	3.93	–
ID	3.30	96.70	33.88	66.12	–	–
IIA	3.50	96.50	33.92	66.10	–	–
IIB	5.27	94.53	34.00	66.00	–	–
IIC	4.30	95.70	34.05	65.95	–	–

En la Tabla No.1 podemos observar que cuando se utiliza el blanco BI con menor porcentaje de W (%wt 70) la fase que predomina para las temperaturas de depósito de 300 y 400 °C, es la fase hexagonal (h-WC) del carburo de tungsteno acompañada de un porcentaje pequeño de C libre debido seguramente a la contaminación de la superficie de la muestra. Para las películas depositadas a partir del blanco BII con mayor porcentaje en peso de W (%wt 85), todas las películas presentan una mezcla de la fase hexagonal-WC y de la fase ortorrómbica del subcarburo de tungsteno (W_2C), predominando esta última para todas las temperaturas. Lo anterior puede ser explicado debido al mayor porcentaje de W en el blanco BII y a la diferencia que se presenta en la efectividad de sputtering del W (0.6-0.65 a 600V) y del C (0.12–0.16 a 600V).

3.2 Análisis de FTIR

En la Figura No.1 se presentan los resultados de los análisis de FTIR para las muestras obtenidas a partir de blancos en forma de mosaico con diferentes concentraciones de W y temperatura de 500 °C. Las muestras fueron depositadas sobre sustratos de silicio (100) para poder llevar a cabo los análisis de espectroscopia de infrarrojo en el modo transmisión del espectrómetro. En estos espectros se identifica básicamente un pico a 1770 cm^{-1} que corresponde a los grupos carbonilos del enlace C=O [7] y una banda ancha (entre 1100-1570 cm^{-1}) centrada a 1340 cm^{-1} . Para películas delgadas, a esta banda ancha después de las deconvoluciones correspondientes, en la literatura [8] se le asignan a 1144 cm^{-1} la fase correspondiente a la vibración stretching de la fase cúbica del WC (c-WC) y a 1220 cm^{-1} la correspondiente a la fase hexagonal del WC (h-WC). La banda centrada a 1340 cm^{-1} esta asociada a defectos e impurezas de carbono que están siempre presentes cuando se depositan las películas sobre sustratos que no han sido previamente limpiados con bombardeo iónico [9], como es nuestro caso.

3.3 Análisis de AFM

Los análisis de AFM realizados sobre las superficies de las películas depositadas permitieron estudiar la morfología de las mismas, en particular la rugosidad media (rms) y el tamaño de grano. Se pudo determinar que las capas depositadas a partir del blanco con menor concentración de W (BI) presentan un tamaño de grano mayor (entre 78.4 101 y 111 nm y temperaturas de depósito de 400 350 y 300 °C), que las muestras depositadas con mayor contenido de W,

cuyo tamaño de grano fue de 85.7 y 86.2 nm para las temperaturas de 300 y 350 °C, respectivamente. Finalmente, las rugosidades de las capas de W-C obtenidas haciendo un barrido de 1 μm^2 , no fueron superiores a 6 nm para las diferentes temperaturas y composiciones del blanco.

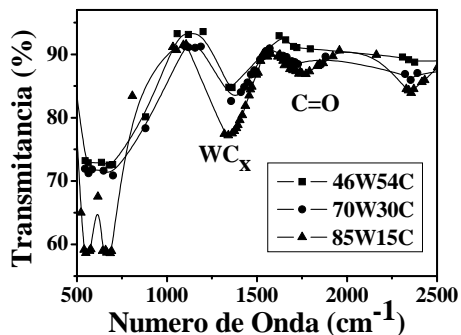


Fig.1 . Espectros de FTIR de muestras obtenidas a partir de blancos en forma de mosaico con diferentes concentraciones de W y temperatura de 500 °C

Conclusiones

El método de co-sputtering a partir de un blanco en forma de mosaico compuesto de una matriz de C con incrustaciones de W, resulto ser un método óptimo para el control de la obtención de las diferentes fases del WC. Se pudo establecer que en nuestras condiciones a partir del blanco con concentración W/C de 70/30, se obtuvieron las películas con mayores concentraciones de la fase h-WC, la cual es de gran interés desde el punto de vista de las propiedades mecánicas que esta presenta. Finalmente, los análisis de AFM indican que las capas obtenidas muestran una alta homogeneidad y tamaños de grano de orden manométrico que son de interés para la utilización de las mismas en aplicaciones nanotecnológicas.

REFERENCIAS

- [1] B. M. Kramer, P. K. Judd., J Vac Sci Technol, (1985) 2439– 2444.
- [2] L. Minyoung High temperature hardness of tungsten 232 carbide. Metall Trans, A 14 (1983) 1625– 1629.
- [3] A. A. Voevodin, J.P. O’Neill, S.U. Prasad, J.S. Zabinski, J Vac Sci Technol, A 17 (1999) 986– 992.
- [4] H. E. Exner., Int Metall Rev, 4 (1979) 149–173.
- [5] L. F. Matthesiss, D. R. Hamann, Phys Rev B, 30 (1984) 1731– 1738.
- [6] CRC Materials science and engineering Handbook. Boca Raton, London, New York, Washington D.C.. CRC Press 2001, p. 279.
- [7] M.R. Silverstein, G.C. Bassler, T. Morill, Spectrometric Identification of Organic Compounds, John Wiley and Sons, USA, 1991, chap. 3.
- [8] P. Hoffmann, H. Galindo, G. Zambrano, C. Rincón, P. Prieto, Materials Characterization 50 (2003) 255-259.
- [9] T. Okada, S. Yamada, Y. Takeuchi, T. Wada, J. Appl. Phys. 78(12) (1995) 7416-7418.