

PROPIEDADES ELECTRICAS DE MULTICAPAS DE CARBURO DE TUNGSTENO / CARBONO TIPO DIAMANTE

A. Carvajal¹, G. Zambrano¹, C. Rincón², H. Galindo³

¹ Departamento de Física, Universidad del Valle, Cali, Colombia, A.A. 25360

² Departamento de Física, Universidad Autónoma de Occidente, Cali, Colombia.

³ Departamento de Física, Universidad de los Andes, Mérida, Venezuela

RESUMEN

Se determina la dependencia de la resistividad con la temperatura de recubrimientos duros de Carburo de Tungsteno/Carbono Tipo Diamante (W-C/DLC) en forma de multicapas y su relación con la composición y microestructura de las mismas. Las multicapas se obtienen *in situ* por medio de co-sputtering asistido con campo magnético, usando un blanco binario W/C y variando la mezcla Ar/CH₄. La composición y microestructura de las multicapas se analizaron por Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS), Difracción de Rayos X, espectroscopia Raman y espectroscopia de Infrarrojo (IR). La resistividad de las multicapas W-C / DLC se determinó utilizando el método de Van der Pauw, mostrando que la resistividad eléctrica depende de las fases presentes en las multicapas.

INTRODUCCION

Los carburos de metales de transición del grupo IV B, V B y VI B de la tabla periódica, conforman una clase de sólidos con unas propiedades altamente interesantes. Los cálculos teóricos de la estructura de bandas [1, 2] de los carburos arriba mencionados, sugieren que los enlaces de estos carburos presentan una compleja mezcla de contribuciones iónicas, covalentes y metálicas. Por un lado estos materiales son extremadamente duros y tienen los puntos de fusión mas altos conocidos para compuestos, propiedades estas que los hacen atractivos para aplicaciones por ejemplo como capas protectoras contra la corrosión y el desgaste; de otro lado, presentan alta estabilidad con la temperatura, son químicamente inertes y presentan una buena conductividad eléctrica por lo que son utilizados como materiales para barreras de difusión en dispositivos semiconductores[3-5].

En particular el Carburo de Tungsteno (WC) presenta una relativa alta dureza (2200 HV) y una alta temperatura de fusión (~2800°C), acompañados de un módulo de elasticidad extremadamente alto (700 GPa) superado solo por el diamante y una conductividad térmica de 1.2 J / cm.s.K [6]. Sin embargo el diagrama de fases del WC presenta varias fases: la hexagonal del monocarburo de tungsteno (α -WC) que es estable a temperatura ambiente pero tiene un rango muy estrecho de homogeneidad, la fase cúbica WC_{1-x} y la fases hexagonal y ortorrómbica del subcarburo de tungsteno W₂C. Estas fases presentan diferentes propiedades eléctricas, mecánicas y tribológicas.

En el presente trabajo se relacionan las propiedades eléctricas, en particular la resistividad eléctrica, de multicapas delgadas de recubrimientos duros de Carburo de Tungsteno / Carbono Tipo Diamante (W-C/ DLC) depositadas por el método co-sputtering asistido con campo magnético; con la composición y la microestructura de las mismas.

DETALLES EXPERIMENTALES

Un diagrama esquemático del sistema de magnetron sputtering r.f (13.56 MHz) usado para la elaboración de la monocapa, bicapa y tricapa de W-C/ DLC y una descripción detallada de las condiciones de depósito utilizadas en su obtención, se indican en Ref. [7]. La deposición se realiza sobre sustratos de acero rápido y silicio a partir de un blanco binario con forma circular de 2.5 cm de diámetro, compuesto por dos partes iguales de W (99.99%) y C (99.99%).

La composición de las diferentes capas y los enlaces químicos presentes en ellas fueron investigados con ayuda del Espectrómetro Fotoelectrónico de rayos-X (XPS) ESCA-PHI 5500. La microestructura de las capas fue analizada con un difractor de rayos Philips-MRD. Las propiedades vibracionales de las películas fueron determinadas por espectroscopia de infrarrojo (IR) usando un espectrómetro de infrarrojo con transformada de Fourier marca Perkin Elmer 1725X. La dependencia de la resistencia de las películas con la temperatura fue obtenida con el método estándar de cuatro puntas, haciendo un barrido de temperatura desde 18 K hasta 300 K utilizando un criostato con circuito cerrado de helio. La resistividad de las mismas como función de la temperatura fue deducida a partir de los valores de resistencia y del espesor de las películas por medio de la técnica de Van der Pauw [8].

RESULTADOS Y DISCUSION

Con el objeto de determinar la composición individual de cada capa, se llevaron a cabo análisis de XPS de una película depositada con solo 100% de argón y de otra depositada con 20% de metano en la mezcla de CH_4/Ar . En la referencia [7] se muestran los espectros de XPS del W y del C para la capa depositada con 20% de metano y 100% de argón en la mezcla de CH_4/Ar . A partir de las contribuciones del W en el doblete $4f_{7/2}$ del W y en el pico 1s del C se puede deducir que para la capa depositada con 20% de metano en la mezcla CH_4/Ar ; la estequiometría de la parte enlazada como W-C es $\text{W}_{0.33}\text{C}_{0.63}$ y para la capa depositada con 100% de metano es $\text{W}_{0.60}\text{C}_{0.40}$; obteniéndose en esta última una capa rica en tungsteno. En la Fig. 1 se muestran los análisis de espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR). Se observa para los tres casos la presencia predominante de dos picos a 1090 cm^{-1} y 1235 cm^{-1} correspondientes a la fase hexagonal compacta W_2C , así como una banda intermedia a 1144 cm^{-1} correspondiente al modo de vibración stretching de la fase cúbica WC_{1-x} .

En resumen los resultados de XPS, IR y XRD son consistentes entre si y permiten concluir que para la monocapa depositada con 100% de Ar se tiene la fase hexagonal W_2C y textura (002), para la depositada con 20% de metano en la mezcla se obtiene predominantemente la fase cúbica no-estequiométrica del WC_{1-x} con la presencia de carbono segregado y textura (111) y para la capa con 40% de metano se obtiene DLC como lo indican los resultados de espectroscopia Raman [7, 9].

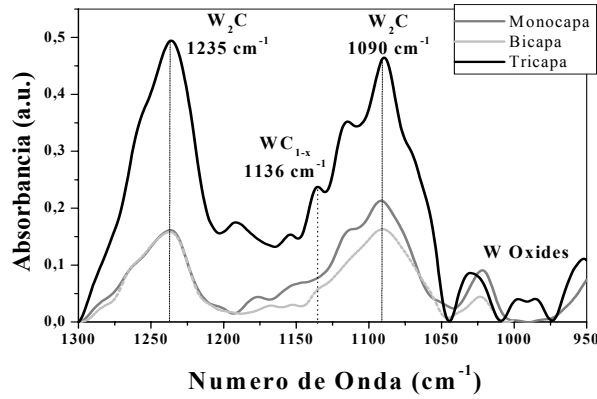


Fig. 1. Espectros de Infrarrojo para la monocapa, bicapa y tricapa.

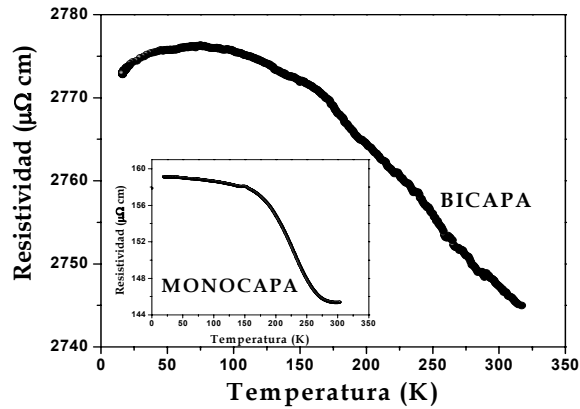


Fig. 2. Comportamiento de la resistividad en función de la Temperatura para la monocapa y bicapa.

En la Fig. 2 se muestra la curva de la resistividad (ρ) como función de la temperatura (T) para una monocapa depositada con 100% de Ar que corresponde a la fase W_2C y presenta un comportamiento tipo aislante. Las curvas de ρ vs. T para la bicapa y la tricapa muestran un comportamiento similar, con excepción de que a temperaturas menores de aproximadamente 70 K, hay una disminución de la resistividad; indicando con esto que probablemente hay un cambio en el mecanismo de conducción pasando de tipo aislante a tipo metal.

La resistividad para la monocapa es de aproximadamente $145 \mu\Omega \text{ cm}$, resultado que esta en buen acuerdo con valores reportados previamente para la fase hexagonal W_2C [10]. Para la bicapa y la tricapa la resistividad a temperatura ambiente ($2747 \mu\Omega \text{ cm}$ y

7179 $\mu\Omega$ cm respectivamente) aumenta en un orden de magnitud tornándose por lo tanto mas aislantes. Lo anterior es debido a que al depositar la capa con 20% de metano, se obtiene la fase cúbica no-estequiometrica del WC_{1-x} acompañada de carbono segregado y al depositar la capa con 40% de metano se obtiene como se puede ver a partir de los análisis de Raman [7]., una señal mas intensa de los picos D y G (centrados a 1350 cm^{-1} y 1550 cm^{-1}) característicos del DLC, o sea la presencia de mas enlaces sp^3 .

Se encuentra que la relación de resistividad residual [ρ (300 K)/ ρ (18 K)] para la monocapa (0.91), la bicapa (0.99) y la tricapa (0.98) es aproximadamente igual a 1 en los tres casos. La explicación de este comportamiento esta relacionada con el hecho de que para la fase hexagonal simple α - WC cristalina que tiene pequeñas concentraciones de vacancias de carbono, se reportan en la literatura [2, 11] valores de resistividad residual entre 30 y 70 indicando con esto que para esta fase se tienen una buena conductividad ($19\ \mu\Omega$ cm a 300 K) [11]. Ahora bien, para el caso de la fase cúbica WC_{1-x} , que presenta una gran concentración de vacancias de carbono; en la referencia [11] se reportan valores de resistividad residual entre 1 y 2 que concuerda bien con nuestros resultados e indica que la densidad de portadores prácticamente no varia para este rango de temperaturas y que esta fase es estable eléctricamente.

CONCLUSIONES

El método de magnetron sputtering a partir de un solo blanco circular binario compuesto de partes iguales de tungsteno y carbono, se constituye en un método nuevo para la deposición in situ de multicapas de W-C y capas de DLC, mediante la variación alternada de la composición de CH_4/Ar en la mezcla de gases. El comportamiento de la resistividad de las diferentes capas depositadas esta en buen acuerdo con los resultados previos que se reportan en la literatura para las fases obtenidas y además con los análisis de la composición y microestructura de las mismas, obtenidos por XPS, IR, Raman y XRD.

REFERENCIAS

- [1] V. Ern and A. C. Switendick, Phys. Rev. A **137** (1965) 1927
- [2] L. F. Mattheiss and D. R. Hamann, Phys. Rev. B, **30**, N^o 4 (1984) 1731.
- [3] M. A. Nicolet and M. Barter, J. Vac. Sci. Technol., **19** (1981) 786.
- [4] M. Wittmer, J. Vac. Sci. Technol. A, **2** (1984) 273.
- [5] H. Y. Yang and X. A. Zhao, J. Vac. Sci. Technol. A, **6** (3) (1988) 1646
- [6] J. E. Exner, Intl. Metal Rev. **4** (1979) 149.
- [7] C. Rincón, G. Zambrano, A. Carvajal, P. Prieto, H. Galindo, E. Martínez, A. Lousa, J. Esteve, Surf. Coat. Technol. (to be published in 2001).
- [8] L. J. van der Pauw, Philips Res. Repts. **13** (1958) 1.
- [9] N. A. Sánchez, C. Rincón, G. Zambrano, H. Galindo, P. Prieto. Thin Solid Films, **373** (2000) 247.
- [10] H. Y. Yang, X. A. Zhao, Thin Solid Films, **158** (1988) 37.
- [11] K. Bachmann and W. S. Williams, J. Appl. Phys., **42**, N^o 11 (1971) 4406.