

## ANÁLISIS POR FTIR DE DIAMANTE Y DLC

W. Rivera, S. A. Benítez y C. M. Torres  
Facultad de Ciencias Naturales, Exactas y de la Educación.  
Universidad del Cauca. Popayán  
wrivera@ucauca.edu.co

### RESUMEN

Se presenta un estudio comparativo entre películas delgadas de diamante y de carbono tipo diamante (DLC) depositadas en un plasma con alto contenido de hidrógeno. La caracterización de las películas se efectuó por microscopia de fuerza atómica (AFM), espectroscopia Raman y espectroscopia infrarroja con transformada rápida de Fourier (FTIR). Las diferentes técnicas de caracterización permiten confirmar la estructura cristalina de las películas de diamante y el carácter amorfo de las películas de DLC. El espectro FTIR del diamante registra los modos simétrico y asimétrico de tensión  $\text{CH}_3$  y el espectro del DLC presenta múltiples bandas de actividad sobresaliendo los modos de tensión  $\text{CH}_2$  y  $\text{CH}_3$  en la región de 2750 a 2975  $\text{cm}^{-1}$ . El análisis Raman combinado con el FTIR permite mejorar el método de evaluación del contenido de enlaces tetraedrales en las películas a base de carbono.

### INTRODUCCIÓN

A pesar de la composición simple de los materiales a base de carbono como diamante, grafito, fullereno, nanotubos y carbono tipo diamante, estos presentan destacadas diferencias en sus propiedades como resultado de la capacidad del carbono para hibridizar en forma tetrahedral ( $\text{sp}^3$ ), trigonal ( $\text{sp}^2$ ) o lineal ( $\text{sp}^1$ ) [1]. El DLC es carbono amorfo con una importante mezcla de las coordinaciones  $\text{sp}^3$  y  $\text{sp}^2$  [2]. El DLC con alto contenido de enlaces  $\text{sp}^3$  tiene propiedades parecidas al diamante, entre las que se destacan la dureza, la alta transparencia óptica, la estabilidad química, el bajo coeficiente de fricción, la alta resistencia al desgaste y la pequeña afinidad electrónica [3,4]. A causa de sus propiedades las películas de DLC tienen diversas aplicaciones como recubrimientos duros en discos magnéticos, capas protectoras en herramientas de corte, recubrimientos antirreflectivos para ventanas infrarrojas y emisores para fuentes de emisión de campo [3,4]. Las aplicaciones del DLC han suscitado un gran interés investigativo, especialmente para entender las propiedades estructurales y superficiales del material y lograr el control de las mismas en función de los parámetros de síntesis y depósito. A diferencia de las películas de diamante producidas a alta temperatura las películas de DLC pueden ser sintetizadas a baja temperatura y suelen tener una superficie llana. El método más usual de caracterizar la estructura de las películas de diamante y DLC es la espectroscopía Raman [5]. El espectro Raman del diamante puro tiene un pico agudo en 1332  $\text{cm}^{-1}$ , mientras el DLC presenta un pico ensanchado en el rango de 1200 a 1500  $\text{cm}^{-1}$ , el cual está centrado en 1500  $\text{cm}^{-1}$  (banda G) y tiene un hombro en 1350  $\text{cm}^{-1}$  (banda D) [2]. Las bandas D y G del DLC son diferentes de las bandas principales del espectro Raman del diamante en 1332  $\text{cm}^{-1}$  y del grafito en 1580  $\text{cm}^{-1}$  [2]. El enlace químico y el orden de corto rango del DLC es mucho más complicado que el enlace completamente tetrahedral del diamante [6] y en consecuencia el pico agudo del diamante en el espectro Raman es reemplazado por picos anchos y difusos en el DLC. Aunque en principio parece

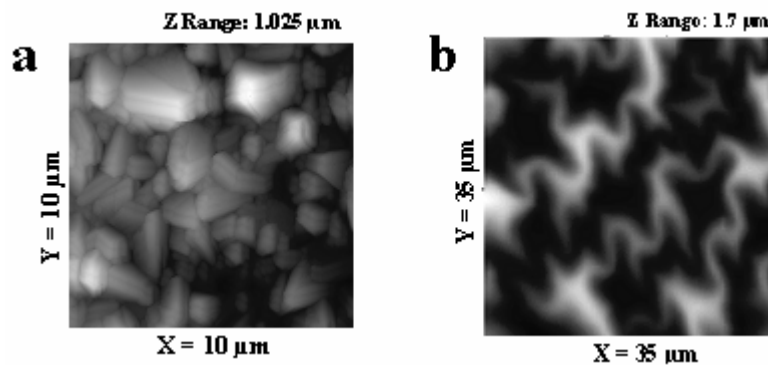
apropiado determinar la composición de las películas de diamante y DLC por comparación entre el área de la banda D ( $A_D$ ) y el área de la banda G ( $A_G$ ), o por comparación entre las intensidades de dichas bandas  $I_D$  e  $I_G$ , existen diferentes factores por los cuales este método no es confiable para determinaciones cuantitativas[5,7]. La espectroscopía FTIR también es útil para estudiar la estructura de películas de diamante y DLC [8]. En esta investigación correlacionamos los espectros Raman de diamante y DLC con los espectros infrarrojos para mejorar el método de determinación del contenido de enlaces  $sp^3$ .

#### PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se utilizaron substratos de silicio cristalino (100) para depositar películas de diamante y DLC. Las películas de diamante se sintetizaron por CVD en un reactor de filamento caliente mediante un plasma de Hidrógeno-Metano [9]. Las películas de DLC se depositaron por la técnica de plasma de descarga pulsada con un blanco de grafito pirolítico en un plasma de hidrógeno [10]. El material depositado se estudió por AFM, por espectroscopia Raman y por FTIR. Se usaron dos sistemas de AFM: Un Quesant Q-Scope 250 y un Park Scientific Autoprobe CP. El sistema de espectroscopia Raman consiste de un láser de argón Coherent Innova, un monocromador doble Spex 1404 y un tubo fotomultiplicador de GaAs Hamamatsu 9453. Los espectros Raman se tomaron con la línea laser de 5145 Å. Los espectros infrarrojos en el modo de transmitancia fueron registrados a temperatura ambiente en el rango de 400 a 4000  $cm^{-1}$  con un espectrofotómetro infrarrojo ATI Mattson Gemini Series.

#### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

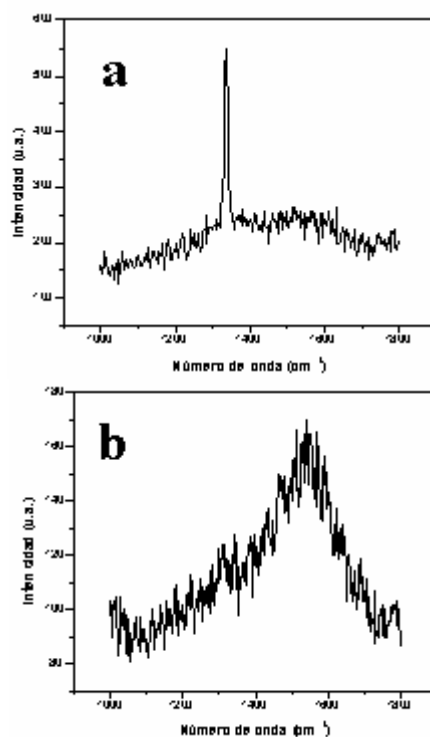
Las imágenes obtenidas por AFM muestran películas con textura de forma piramidal, como la de la figura 1a, que son típicas de los granos policristalinos del diamante. La imagen de la figura 1b presenta una superficie con fracturas y ondulaciones; esta morfología es similar a la reportada para películas amorfas de DLC [6].



**Figura 1.** Imágenes de AFM para las películas a base de carbono crecidas por la técnica de filamento caliente (a) y por descarga pulsada (b).

El espectro Raman de la figura 2a presenta un pico agudo en 1335  $cm^{-1}$  y el espectro Raman de la figura 2b muestra un pico ensanchado entre 1200 y 1700  $cm^{-1}$  con el máximo de

intensidad en  $1540\text{ cm}^{-1}$ . Los espectros Raman de las figuras 2a y 2b presentan picos en la posición y la forma característica del diamante y del DLC. El ajuste de los espectros por curvas de Lorentz permite estimar el valor de  $A_D/A_G$  o de  $I_D/I_G$ . Mientras el cociente  $A_D/A_G$  para las películas del espectro Raman con pico agudo es de 0.059 y el de las películas con el espectro de pico ensanchado es de 0.36, el cociente  $I_D/I_G$  es de 0.46 en el primer caso y de 0.74 en el segundo. Estos resultados sugieren que la película crecida por CVD (figura 2a) no tiene tan alto contenido de diamante como lo sugiere la imagen por AFM y que las películas del espectro de la figura 2b tienen una componente muy importante de diamante. La gran diferencia entre los cocientes calculados en las dos formas pone de presente la poca confianza de este método para evaluar la cantidad de diamante en la película. Además de la diferencia entre los valores de los cocientes, este método tiene otros problemas fundamentales. En primer lugar la dispersión Raman del diamante es entre 50 y 100 veces menor que la del grafito y las otras componentes de carbono diferentes al diamante, en segundo lugar el espectro Raman de las películas de diamante muestra dependencia con la longitud de onda del laser y en tercer lugar algunas características del espectro Raman no dependen del volumen de diamante si no de la dispersión en la superficie [5,7].



**Figura 2.** Las películas crecidas por CVD tienen un espectro Raman con un pico agudo en  $1335\text{ cm}^{-1}$  característico del diamante (a) y las películas crecidas por descarga pulsada presentan un espectro Raman con un pico ancho centrado en  $1540\text{ cm}^{-1}$  propio de películas de DLC (b).

Al analizar las películas por FTIR (figuras 3a y 3b) se comprueba que el material con granos policristalinos y con un pico Raman agudo en la posición característica del diamante presenta los dos modos (simétrico y asimétrico) de vibración de los enlaces CH<sub>3</sub>, mientras que el otro material tiene variada actividad infrarroja con 4 bandas en el rango de 2750 a 2975 cm<sup>-1</sup> asociadas a los dos modos de tensión de enlace CH<sub>2</sub> y los dos modos de tensión de enlace CH<sub>3</sub>. Las características morfológicas de granos policristalinos, el pico Raman registrado en 1335 cm<sup>-1</sup> y la presencia de solo bandas asociadas con los enlaces tetraedrales CH<sub>3</sub> en el espectro infrarrojo ponen en evidencia que se trata de películas de diamante de alta calidad estructural. Las otras películas que tienen ondulaciones, un pico Raman ensanchado y alta presencia de enlaces CH<sub>2</sub> son películas amorfas de DLC.

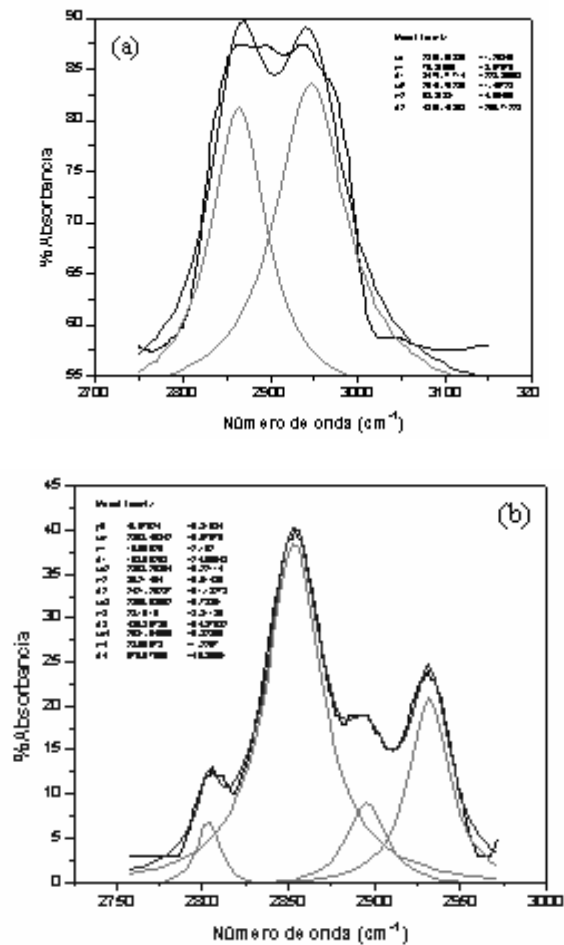


Figura 3. Deconvolución de las bandas de los espectros FTIR para las películas crecidas por CVD (a) y las películas crecidas por descarga pulsada(b).

## CONCLUSIONES

La caracterización de las películas a base de carbono por AFM, Raman y FTIR permite identificar el diamante y el DLC. La cuantificación del contenido de enlaces  $sp^3$  en las películas a base de carbono por medio del valor  $I_D/I_G$  no es confiable. La combinación de espectroscopia Raman y FTIR permite refinar la identificación de enlaces tetraedrales y el contenido de diamante en películas de DLC.

## REFERENCIAS

- [1]. P. W. Atkins, *Physical Chemistry*, 5<sup>th</sup> edition, W. H. Freeman and Company, San Francisco (1994).
- [2]. H. Jayatissa, F. Sato, and N. Saito, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 32 (1999) 1443-1446.
- [3]. A.A. Ogwu, R. W. Lamberton, P. D. Maguire, and J. A. McLaughlin, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 32 (1999) 981-987.
- [4]. D. S. Mao, J. Zhao, W. Li, X. Wang, X. H. Liu, Y. K. Zhu, Z. Fan, J. Y. Zhou, Q. Li, and J. F. Xu, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 32 (1999) 1570-1577.
- [5]. S. M. Leeds, T. J. Davis, P. W. May, C. D. O. Pickard, M. N. R. Ashfold, *Diamond and Related Materials* 7 (1998) 233-237.
- [6]. Q. Wei, R. J. Narayan, A. K. Sharma, J. Sankar, and J. Narayan, *J. Vac. Sci. Technol. A* 17(6) (1999) 3406-3414.
- [7]. D. O. Pickard, T. J. Davis, W. N. Wang, and J. W. Steeds, in *Mapping crystalline quality in diamond films by micro-Raman spectroscopy*, <http://www.ehis.navy.mil/confsum/conf97-2.htm>
- [8]. W.J. Wu, and M.H. Hon, *Surface and Coatings Technology* 111 (1999) 134-140.
- [9]. W. Zhang, F. Zhang, Q. Wu, and G. Chen, *Materials Letters* 15 (1992) 292-297.
- [10]. A. Devia, W. Rivera, and P. Prieto, in *Plasma physics. IX Latin American Workshop*, edited by H. Chuaqui and M. Favre, AIP Conference Proceeding Verlag: AIP/Springer (2000).