

## Caracterización de películas delgadas de carburo de tungsteno (W-C) obtenidas por el método de co-sputtering

L. Yate, J. M. Caicedo, G. Zambrano

Departamento de Física, Centro de Excelencia en Nuevos Materiales, Universidad del Valle  
Cali, Colombia

J. C. Caicedo, L. Ipaz

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

J. Muñoz

CINVESTAV-IPN, Unidad Querétaro  
México

C. Cortés

Centro de Investigación e Innovación Tecnológica del Instituto Politécnico Nacional  
México, D. F.

P. Prieto

Centro de Excelencia en Nuevos Materiales

(Recibido: 25 de noviembre de 2007; Aceptado: 21 de agosto de 2008)

Tungsten Carbide (W-C) thin films were obtained by R. F. (13.56 MHz) magnetron co-sputtering process in an argon background gas, from mosaic targets of carbon C (99.9%) and tungsten W (99.9%) with different W and C concentrations. Thin films were deposited at temperatures between 300 and 500 °C onto the silicon (100) and AISI D3 steel substrates. X-ray diffraction analysis shows the different hexagonal WC and orthorhombic W<sub>2</sub>C subcarbide obtained phases, directly depending on tungsten concentration in the mosaic targets, and on 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<sup>-1</sup> associated to the C=O, carbonyls groups and a broad band centered near 1340 cm<sup>-1</sup> in which there are two modes of cubic and hexagonal phases of W-C at 1144 and 1220 cm<sup>-1</sup>, respectively.

**Keywords:** Tungsten carbide; Magnetron sputtering; Co-sputtering

Se obtuvieron películas delgadas de carburo de tungsteno (W-C) por la técnica de deposición física de vapor con radiofrecuencia (RF - 13.56 MHz - magnetron co-sputtering) en gas argón a partir de un blanco compuesto de carbono C (99.9%) y tungsteno W (99.9%) con diferentes concentraciones de W y C. Las películas delgadas se depositaron a temperaturas en el rango de 300 a 500°C sobre substratos de silicio (100) y acero AISI D3. El análisis de difracción de rayos X mostró que se obtienen dos fases de W-C: carburo de tungsteno W-C hexagonal y subcarburo W<sub>2</sub>C ortorrómbico. Estas fases dependen directamente de la concentración de tungsteno en el blanco compuesto y de la temperatura de deposición. Los resultados de espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier de las películas depositadas a partir de diferentes blancos compuestos muestran la presencia de una banda de absorción a 1730 cm<sup>-1</sup> asociada con los grupos carbonilo (C=O) y una banda ancha cerca de 1340 cm<sup>-1</sup> en la cual hay dos modos de la fase cúbica y hexagonal del W-C en 1144 y 1220 cm<sup>-1</sup>, respectivamente.

**Palabras clave:** Carburo de tungsteno; Erosión catódica con magnetron; co-erosión catódica

### 1. Introducción

El Carburo de Tungsteno (WC) es un compuesto frecuentemente usado en recubrimientos duros [1] debido a su relativa estabilidad y alta dureza (22 GPa) 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 nanocrystalinos de WC/a-C. [3]

El diagrama de fases del WC muestra una región muy estrecha donde se puede obtener la fase hexagonal. Cuando ocurren pequeñas desviaciones de la estequiometría otras fases posibles aparecen; hexagonal (h-WC: WC<sub>X</sub>), cúbica (c-WC: WC<sub>1-X</sub>), y ortorrómbica (o-WC: W<sub>2</sub>C). [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

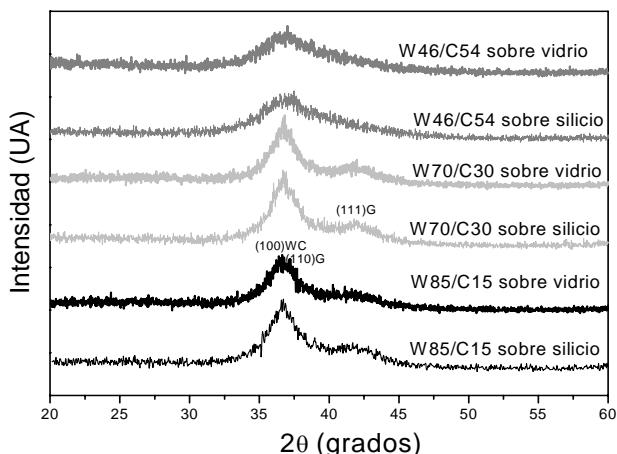


Figura 1. Patrones de difracción de películas de WC depositadas sobre vidrio y silicio con diferentes porcentajes de W y C en los blancos.

activos de observación en IR y Raman. Por lo anterior las espectroscopía 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 GPa), [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 % peso de W/C en los blancos en forma de mosaico.

## 2. Detalles Experimentales

Películas delgadas de W-C fueron depositadas sobre substratos de silicio (100) y acero AISI D3 mediante un sistema R. F. (13.56 MHz) magnetrón co-sputtering 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 tres blancos con porcentajes en peso (%wt) de W/C, de 70/30 (blanco BI), 85/15 (blanco BII) y 46/54 (blanco BIII). La cámara se evacuó 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  $5 \times 10^{-2}$  mbar aplicando una potencia de R. F. de 70 W (14 W/cm<sup>2</sup>) sobre el blanco. El tiempo de deposición de las películas de W-C fue de 45 minutos y la distancia del blanco al substrato fue constante y de 5 cm.

Para realizar el estudio de la influencia de la temperatura de depósito en la fase resultante de las películas delgadas

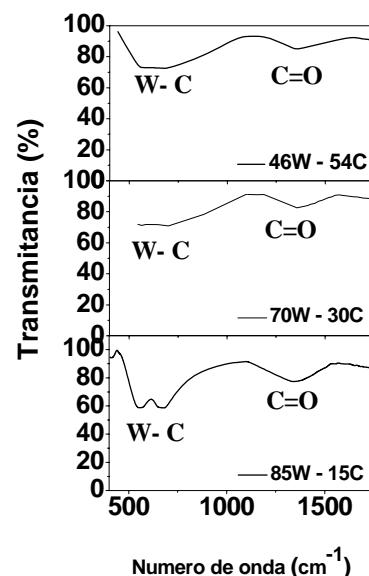


Figura 2. Espectros de FTIR de muestras obtenidas a partir de blancos en forma de mosaico con diferentes concentraciones de W y C y temperatura de 500 °C.

de W-C a partir de los dos blancos en forma de mosaico BI y BII; se fijaron temperaturas de depósito 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. Para determinar la influencia de la composición de los blancos se depositaron películas delgadas de W-C a partir de los tres blancos BI, BII y BIII, fijando la temperatura de deposición en 400 °C.

Los análisis de las películas por Espectroscopía de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR) se llevaron a cabo con un espectrómetro Shimatzu 8000 (350 – 4600 cm<sup>-1</sup>), el cual utiliza una fuente cerámica tipo Nerst. Para determinar las fases presentes en las películas se realizó difracción de rayos-X (DRX) utilizando un difractómetro Rigaku DMAX 2100 con una radiación Cu K $\alpha$  ( $\lambda=1.5418$ ) en pasos de 0.2 s con incrementos de 0.02° de 2θ y un ángulo de incidencia de 1°. La morfología de las capas se estudió con ayuda de un Microscopio de Fuerza Atómica (AFM)-Autoprobe CP de la Park Scientific Instrument.

## 3. Resultados y Discusión

### 3.1 Análisis de DRX

En la figura 1 se muestran los patrones de difracción de películas obtenidas a partir de blancos compuestos con diferentes contenidos de W y C en el área efectiva de erosión depositadas sobre substratos de vidrio y silicio a 500°C. En esta figura se puede observar que la estructura cristalina del depósito es independiente de la estructura cristalina del substrato, ya que para los dos casos se obtiene el mismo comportamiento de difracción.

Por otra parte, variando las relaciones W/C en el blanco, se obtienen resultados diferentes. Esto es, para la utilización

de blancos con 70 y 85% de tungsteno se observan picos relacionados con la difracción de rayos X por el plano (111) de la estructura ortorrómica del grafito con grupo espacial Cmc<sub>2</sub>1. Mientras que para la utilización de un blanco con 46% de tungsteno solo se observa el pico correspondiente a la difracción del plano (100) del carburo de tungsteno con fase hexagonal y grupo espacial P6m2. Estas estructuras cristalinas obtenidas, aparentemente no tienen ninguna relación con el substrato utilizado, ya que al depositar sobre silicio cristalino orientado en el plano (100) y sobre vidrio amorfó se obtienen difractogramas muy similares.

### 3.2 Análisis FTIR

En la figura 2 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. Las muestras fueron depositadas sobre substratos de silicio (100) para poder llevar a cabo los análisis de espectroscopía de infrarrojo en el modo transmisión del espectrómetro. En estos espectros se identifica básicamente un pico a 1770 cm<sup>-1</sup> que corresponde a los grupos carbonilos del enlace C=O [7] y una banda ancha (entre 1100-1570 cm<sup>-1</sup>) centrada a 1340 cm<sup>-1</sup>. Para películas delgadas, en la literatura [8] se encuentra en 1144 cm<sup>-1</sup> la banda correspondiente a la vibración stretching de la fase cúbica del WC (c-WC) y a 1220 cm<sup>-1</sup> la correspondiente a la fase hexagonal del WC (h-WC). La banda centrada a 1340 cm<sup>-1</sup> esta asociada a defectos e impurezas de carbono que están siempre presentes cuando se depositan las películas sobre substratos 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 la superficie de las películas depositadas permitieron estudiar la morfología de las mismas, en particular la rugosidad media (rms) y el tamaño de partícula. Al observar la Tabla No.2 se puede determinar que las capas depositadas a partir del blanco con mayor concentración de W (BI) presentan un tamaño de partícula 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 partícula 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<sup>2</sup>, no fueron superiores a 6 nm para las diferentes temperaturas y composiciones del blanco.

**Tabla 1.** Resultados de rugosidad y tamaño de partícula.

Blanco	Rugosidad (nm)	RMS	Tamaño de partícula (nm)
AI	6.0		111.0
IB	3.8		101.0
IC	4.6		78.4
IIA	5.3		85.7
IIB	6.2		86.2

### 4. 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, resultó ser un método óptimo para el control de la obtención de las diferentes fases del WC.

De acuerdo con los resultados de FTIR y DRX se concluye que para el blanco con la relación 46/54 de W/C se obtienen las películas exclusivamente de WC hexagonal, la cual es de gran interés desde el punto de vista de las propiedades mecánicas que esta presenta. Para composiciones de 85/15 y 70/30 se obtiene el depósito de grafito con fase ortorrómica.

La estructura cristalina de las películas depositadas es independiente de la estructura del substrato. 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.

### Agradecimientos

El presente trabajo fue apoyado por el Centro de Excelencia en Nuevos Materiales, CENM, bajo el contrato con Colciencias RC-043-2005.

### Referencias

- [1] B. M. Kramer, P. K. Judd., J Vac Sci Technol, 2439 (1985).
- [2] L. Minyoung. Metall Trans, A **14**, 1625 (1983).
- [3] A. A. Voevodin, J.P. O'Neill, S.U. Prasad, J.S. Zabinski, J Vac Sci Technol, A **17**, 986 (1999).
- [4] H. E. Exner., Int Metall Rev, **4**, 149 (1979).
- [5] L. F. Matthesiss, D. R. Hamann, Phys Rev B, **30** 1731 (1984).
- [6] CRC Materials science and engineering Handbook. (Boca Raton, London, New York, Washington D.C.. CRC Press 279, 2001).
- [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**, 255 (2003).
- [9] T. Okada, S. Yamada, Y. Takeuchi, T. Wada, J. Appl. Phys. **78**, 7416 (1995).