

AuN- Nitruros Metálicos de Transición

J.H. Quintero¹, P. J. Arango¹, A. Devia¹

¹ Laboratorio de Física del Plasma, Universidad Nacional de Colombia, A.A 127,
Manizales. Colombia.

Resumen

Una nueva familia de Nitruros Metálicos de Transición (metales de transición 5d con nitrógeno, NMT) han sido producidos utilizando Sistemas de Deposición Asistidos por Plasma. En este trabajo se utilizó el sistema de Deposición Física en Fase de Vapor Asistida por Plasma (PAPVD) en arco pulsado para crecer películas delgadas de Nitruro de Oro (AuN). Las energías de enlace de 398.1 eV, 84.7 eV y 88.36 eV, para el espectro angosto de N1s y Au-4f respectivamente fueron determinadas mediante la técnica de Espectroscopia Fotoelectronica de Rayos X (XPS). Adicionalmente mediante Difracción de Rayos X (XRD) se observaron modificaciones en las líneas de difracción Bragg del Au, las cuales podrían ser atribuidas a nuevas fases producidas por la inclusión de átomos de nitrógeno en la red cúbica fcc del Au. Mediante la técnica de Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) se constató el carácter granular de las muestras y se determinaron los tamaños de grano, adicionalmente utilizando la técnica de Microscopia de Efecto Túnel (STM) se observó el carácter conductivo de estas películas.

Palabras claves: Nitruros Metálicos de Transición, AuN, Sistemas PAPVD

Abstract

A new family of Transition Metallic Nitrides (5d Transition Metal with Nitrogen, NMT) has been produced by Plasma Assisted System. In this work an arc pulsed - Plasma Assisted Physical Vapor Deposition system (PAPVD) to grow

Gold Nitride thin films (AuN) was used. The binding energies of 398.1 eV, 84.7 eV and 88.36 eV, to N1s and Au4f narrow spectrum respectively were determined through X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS). Additionally using X-Ray Diffraction (XRD) a widening of the Au Bragg diffraction lines was observed, which could be attributed to new phases produced for inclusion of nitrogen atom inside Au lattice. Using Atomic Force Microscopy (AFM) the granular character of the samples was verified and the grain sizes were determined. Additionally the conductive character of these samples was observed by Scanning Tunnel Microscopy (STM).

1. Introducción

Los Nitruros Metálicos de Transición (NMT) son de gran interés tanto desde el punto de vista del conocimiento básico así como para las posibles aplicaciones técnicas [1]; la mayoría de estos nitruros metálicos poseen propiedades tan amplias que los hacen candidatos potenciales para ser utilizados como materiales conductores-duros. Los logros en la formación de estos compuestos han sido sin embargo limitados, especialmente en lo referente al crecimiento de nitruros a base de platino y los otros metales nobles. En la última década, sin embargo a partir de la estabilización estructural del PtN, se logró encontrar la estabilidad estructural para nuevos nitruros, pudiéndose efectuar la síntesis de una nueva familia de NMT como el AuN, AgN, IrN, entre otros [1].

En el 2002 Siller et al, reportaron el crecimiento por implantación iónica de películas de AuN, encontrándose que la incorporación de AuN en películas de Au aumenta hasta en un 50% la dureza de películas de Au, sin reducir su alta conductividad [2].

Posterior a este trabajo otros grupos de investigación comenzaron a estudiar el nitruro de oro, tanto desde el punto de vista teórico (Universidad de Berkeley y Universidad de Lille) como experimental (Universidad de Newcastle, Universidad Nacional de Colombia y Universidad de Salento), obteniendo resultados satisfactorios que

han permitido una mejor comprensión de sus características y la producción del material en forma de películas delgadas utilizando diferentes sistemas PAPVD como Implantación Iónica, Arco Pulsado y Ablación Láser.

Específicamente desde el punto de vista experimental los grupos de investigación que han reportado el crecimiento del nuevo material AuN son: Siller et al, utilizando implantación iónica, mediante el bombardeo de Au con iones de nitrógeno, Devia et al con arco pulsado, haciendo pasar una descarga eléctrica a través de dos electrodos enfrentados (cátodo de oro y el ánodo con el sustrato) y Caricato et al por Ablación Láser.

Películas de AuN producidas por implantación iónica y sputtering reactivo presentaron energías de enlace de y 397,0 eV respectivamente, para el espectro angosto N1s (ver figura 1), siendo esta energía, la primera directamente observada para la fase de AuN [2][3]. Posteriormente mediante la técnica PAPVD se reportaron resultados que ponen explícitamente de manifiesto la mayor dureza del AuN en comparación con el Au puro. Otros resultados que incluyen películas producidas por ablación laser, muestran también que el AuN posee propiedades conductoras muy similares a las del Au [5][6], por otra parte, utilizando pseudo-potenciales y cálculos ab-initio, se determinó una estructura triclinica para la fase Au_xN [4].

En la parte teórica los grupos de Yu et al (Berkeley-California) y Kanoun et al (Universite de Lille-Francia) han logrado determinar las condiciones para la estabilización estructural del AuN a partir de primeros principios, utilizando la teoría del Funcional Densidad en la Aproximación de Densidad Local (LDA) y Gradiente Generalizado (GGA). Los nitruros como el PtN_2 , AuN_2 , AgN_2 , presentan estructuras tipo Fluorita y Zinc Blenda [1]. Para los compuestos CuN, AgN, AuN, la estructura cristalina Rock Salt (figura 2) resulta ser la más estable lo que confirma la naturaleza conductiva de estos nitruros [7]. La figura 2 muestra diferentes tipos de estructuras correspondientes a los NMT.

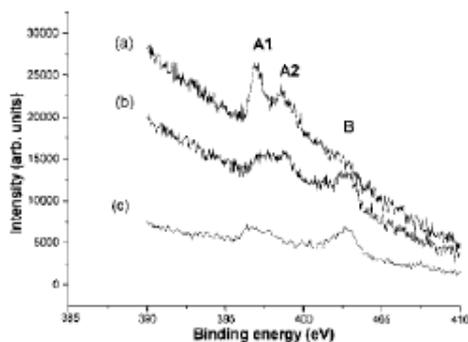


FIGURA 1. Energías de enlace del espectro angosto N1s del AuN.

2. Resultados

Las películas de AuN producidas por la técnica de PAPVD- arco pulsado fueron crecidas en un reactor con un blanco de Au 99.99% en una atmosfera de N_2 a 2.3 mbar, a un voltaje de aprox. 160V y a una distancia Blanco-Sustrato de 4mm y depositadas sobre sustratos de acero inox 304 a temperaturas de aprox. $140^\circ C$ [8]. La figura 3 (a) y (b) muestra los picos XPS característicos correspondientes a energías de enlace de 398,1eV en el espectro angosto $N - 1s$ y 84,7eV y 88,3eV para el espectro angosto $Au - 4f$ pertenecientes a la fase $AuN_{0,6}$. El pico de alta energía (401,1eV) en la fig. 3(b) ha sido relacionado con la formación de carbonitratos. También se observaron modificaciones en las líneas de difracción Bragg del Au, las cuales pueden ser atribuidas a nuevas fases producidas por la inclusión de átomos de nitrógeno en la red del Au [11].

Las imágenes de STM ponen en evidencia el carácter eléctrico de las películas (ver imagen topográfica figura 4); adicional a esto se realizó una normalización para los datos de espectroscopía de tunelamiento en la curva $(dI/dV)/(I/V)$ para hallar el nivel del gap de las películas, el cual fue de ~ 0.34 eV. El análisis morfológico realizado con la técnica AFM reveló la presencia de muestras granulares con tamaños de grano promedio de 34.5 nm (figura 5).

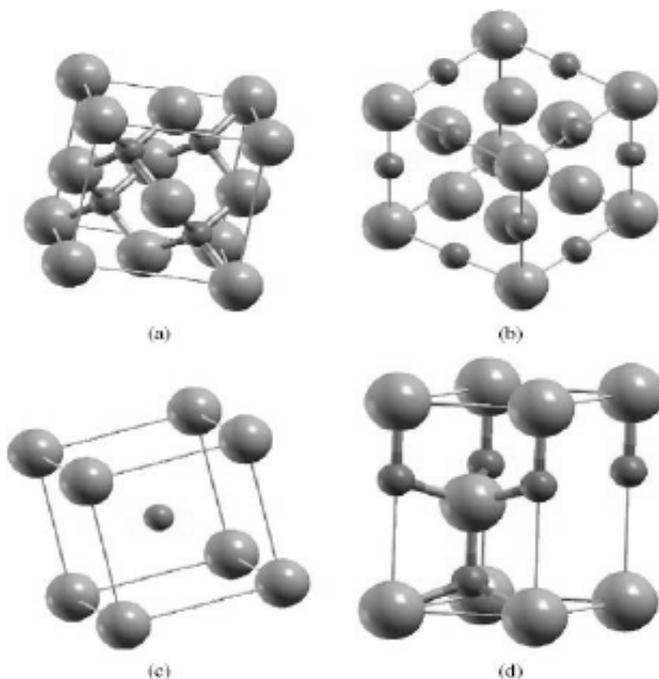


FIGURA 2. Estructuras: (a) Zinc Blenda, (b) Rocksalt, (c) CsCl,(d) Wurtzite

3. Conclusiones

Se depositaron películas delgadas de AuN utilizando la técnica PAPVD- arco pulsado sobre sustratos de acero inox. 304. Las películas de $AuN_{0,6}$ producidas por arco pulsado poseen energías de enlace de en el espectro angosto $N1s$ y $84,7eV$ y $88,3eV$ para el espectro angosto $Au4f$. Adicionalmente se observaron modificaciones en las líneas de difracción Bragg del Au, las cuales pueden ser atribuidas a nuevas fases producidas por la inclusión de tomos de nitrógeno en la red del Au.

Agradecimientos

Al Instituto Colombiano para el desarrollo de la Ciencia y la Tecnología (Colciencias) en su programa doctorados nacionales en la II Convocatoria de Apoyo a Programas de Posgrado 2006. A la

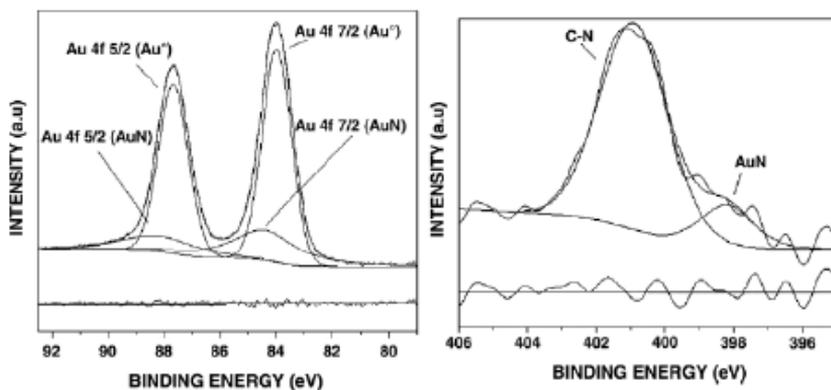


FIGURA 3. Espectros angostos XPS para el $Au-4f$ y el $N-1s$, pertenecientes a la fase $AuN_{0,6}$.

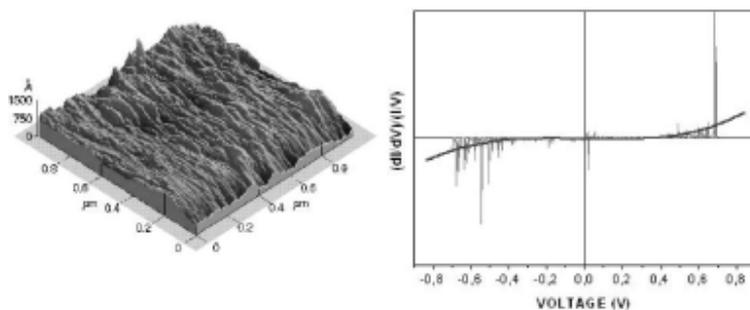


FIGURA 4. Imágenes de STM para película delgada de AuN.

Universidad Nacional de Colombia y al Laboratorio de Física de Plasma. Al profesor A. Mariño por sus comentarios y sugerencias.

Referencias

- [1] R. Yu and X. F. Zhang. Physical Review B 72, 054103 (2005).
- [2] Yu.V. Butenko, L. Alves, A.C. Brieva, J. Yang, S. Krishnamurthy, L. Siller Chemical Physics Letters. Vol 430, pag 89-92

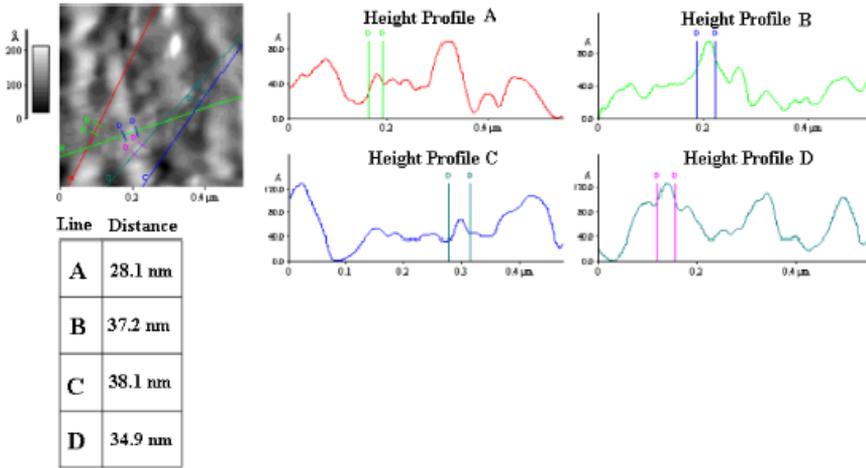


FIGURA 5. Tamaño de grano determinadas por AFM

(2006).

- [3] L. Siller, M.R.C. Hunt, J.W. Brown, J-M. Coquel, P. Rudolf. *Surface Science* 513m, pag 78-82 (2002).
- [4] S. Krishnamurthy, M. Montalti, M. G. Wardle, M. J. Shaw, P. R. Briddon, K. Svensson, M. R. C. Hunt, and L. Siller. *Physical Review B*. Vol 70 pag 045414 (2004)
- [5] L. Siller, N. Peltekis, S. Krishnamurthy, and Y. Chao, S. J. Bull, M. R. C. Hunt. *Applied Physics Letters*. vol 86, pag 221912 (2005).
- [6] A.P. Caricato, M. Fernandez, G. Leggieri, A. Luches, M. Martino, F. Romano, T. Tunno, D. Valerini, A. Verdyan, Y.M. Soifer, J. Azoulay, L. Meda. *Applied Surface Science*. Vol 253, pag -8040 (2007).
- [7] M.B. Kanoun a, S. Goumri-Said. *Physics Letters A*. Vol 362, pag 3 (2007).

-
- [8] A. Devia, H.A. Castillo, V.J. Benavides, Y.C. Arango, J.H. Quintero. *Material Characterization*. Vol 59, pag 105-107 (2008).
- [9] A. Devia, V. Benavides, H. A. Castillo, J. Quintero. *Plasma and Fusion Science CP875*, pag 258-261 (2006).
- [10] J.H. Quintero, J.S. Rueda, D.F. Arias, H.A. Castillo, and A. Devia. *Revista Mexicana De Física S* 53 (7), pag 325-327 (2007).
- [11] Schmiers H., Friebel J, Streubel P., Hesse R., Kopsel R., *Carbon* 1999, 37, 1965-1978.