

# Deposición de revestimientos cerámicos mediante plasmas generados por láser\*

Cecilia Castell<sup>1</sup> y Ricardo Castell<sup>2\*\*</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Ciencia de los Materiales, <sup>2</sup>Laboratorio de Espectroscopia Láser.  
Universidad Simón Bolívar. Caracas, Venezuela.

Recibido: 30-06-03. Aceptado: 30-07-03

## Resumen

Se presenta una compilación de los estudios realizados, en nuestro laboratorio, sobre las propiedades de los plasmas generados por un láser pulsado de nitrógeno que incide sobre superficies metálicas de Zr y Ti de alta pureza. La reacción entre las especies que constituyen el plasma y los gases, en los cuales se expande ( $O_2$  o  $N_2$ ), permite la obtención de revestimientos de  $ZrO$  o  $ZrO_2$  y  $TiN$  respectivamente, sobre sustratos de acero. Se analizan los espectros de emisión de la radiación del plasma y el tamaño y la forma de éste, en función de la presión del gas. Se determina el cambio de la composición, morfología y algunas propiedades físicas de las películas, al variar los parámetros del proceso.

**Palabras clave:** Revestimientos cerámicos; plasmas.

## Ceramic coatings produced by laser generated plasmas

### Abstract

Nitrogen pulsed laser generated plasmas from very pure Zr and Ti solid samples were allowed to expand in a reaction chamber filled with oxygen or nitrogen gases to produce  $ZrO$ ,  $ZrO_2$  and  $TiN$  coatings on stainless steel substrates. Optical spectroscopy shows that the plasma emission as well as the plasma size and shape depend upon the atmospheric pressure of the surrounding gas. A resume of several studies of the composition, morphology and some physical properties of deposited coatings are reported.

**Key words:** Ceramic coatings; plasma.

### 1. Introducción

La técnica de deposición utilizando un láser pulsado PLD (Pulsed Laser Deposition) (1) es un proceso químico inducido por láser, efectivo y muy selectivo para la formación de películas delgadas sobre diferentes tipos de sustratos. Su gran aceptación, en el campo de los recubrimientos, se debe a las altas velocidades de calentamiento y de enfriamiento,

propias del proceso, lo que conlleva a una cinética de reacción muy rápida. También, merece destacarse el control estricto que se puede ejercer sobre el espesor y extensión de la deposición, como la posibilidad de producir películas multicapas. Todas estas propiedades del proceso PLD lo hacen muy apropiado para aplicaciones en la microelectrónica.

\* Trabajo presentado en el Segundo Congreso Venezolano de Física, Facultad de Ciencias, Universidad de Oriente. Cumaná, del 2000.

\*\* Autor para la correspondencia. E-mail: rcastell@usb.ve

Las películas de nitruros y óxidos de titanio y circonio son reconocidas en la industria por su resistencia a la corrosión, excelente dureza, buena adherencia y alta conductividad eléctrica (2). En el presente trabajo se describen, de manera resumida, las principales características ópticas y estructurales de las películas depositadas sobre sustratos metálicos, mediante la reacción del plasma de un metal (Zr o Ti) con una atmósfera circundante ( $O_2$  o  $N_2$ ), obtenidas como resultados de las diferentes investigaciones realizadas en nuestro laboratorio. Se analiza la influencia de parámetros fundamentales del proceso, tales como, distancia entre el blanco y el sustrato, presión del gas, número de disparos del láser, tamaño y forma del plasma y la temperatura del sustrato. Adicionalmente, se plantea la posibilidad de utilizar la emisión del plasma en las regiones visible y UV como un método de diagnóstico en el análisis del proceso y, también, de su relación con el tamaño y la forma del plasma confinado.

## 2. Procedimiento Experimental

En las mediciones espectroscópicas de la radiación emitida por el plasma, se utilizó un sistema constituido por un monocromador McPherson Instrument modelo 2051, un fotomultiplicador Hamamatsu R932-02, un integrador Boxcar Stanford Research System (SRS) modelo SR50, una tarjeta interface GPIB y un osciloscopio digital Hewlett Packard modelo 54502A de 400 MHz. En el caso del circonio, se emplearon blancos metálicos de 99% de pureza y en el de la circonia, muestras comerciales de circonia estabilizada con itrio, circonia cruda y circonia sinterizada a partir de una base sol-gel (3). Los ensayos de ablación láser se realizaron en atmósfera de oxígeno y en vacío. El montaje experimental diseñado para obtener las deposiciones y su descripción detallada han sido reportados en trabajos anteriores (4).

Para la obtención de los recubrimientos de las superficies, se utilizaron como blancos láminas de circonio y titanio de alta

pureza. Como sustratos, láminas de acero de 0,5 mm de espesor, pulidas con paños giratorios de alúmina, limpiadas con alcohol y colocadas en una cámara de vacío ( $10^{-3}$  Pa), para minimizar su contaminación. La temperatura de los sustratos se controló, con un dispositivo compuesto por una resistencia comercial y una termocupla de hierro-constantán previamente calibrada.

Con la ayuda de las técnicas de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Microscopía Óptica (MO), se estudió la morfología y el color de las deposiciones ( $TiN$ ,  $ZrO_2$ ,  $ZrO_2$ ). Mediante Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM), Espectroscopía Auger y Espectroscopía de Dispersión de Energía (EDS), se determinó la estructura y la composición de las películas.

Como fuente de energía, se dispuso de un láser pulsado de nitrógeno no comercial (5) de 337,1 nm de longitud de onda, que entrega pulsos de 20 ns de duración y 20 mJ de energía a 0,5 Hz.

## 3. Resultados y Discusión

### Espectroscopía de emisión

El estudio de los espectros de la radiación generada por plasmas de circonio y circonia se realizó en la región del ultravioleta cercano comprendida entre 3200 Å y 4000 Å. Los resultados obtenidos presentaron líneas de emisión correspondientes a transiciones atómicas del Zr, las cuales fueron reproducibles e independientes del método utilizado en la preparación de las muestras. Bajo condiciones idénticas, las líneas espectrales del plasma de Zr fueron más intensas que las del plasma de  $ZrO_2$ , Figura 1, debido a la mayor absorción de la radiación del láser por parte del metal puro. La presencia del oxígeno disminuyó la intensidad de las líneas espectrales del plasma de circonia, mientras que en el plasma de circonio las aumentó. Con base en estos resultados y con el fin de analizar el efecto de la presión de oxígeno, se tomaron fotografías del plasma producido por la ablación del circonio,

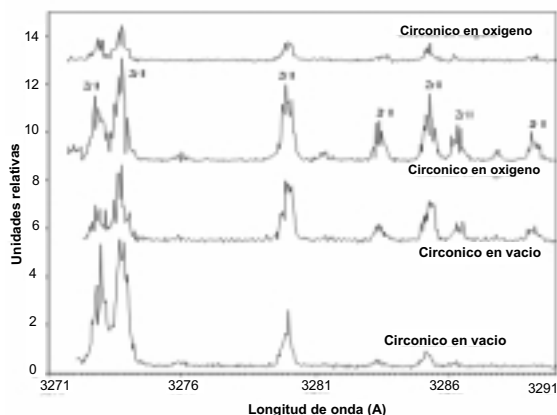


Figura 1. Espectros comparativos del Zr y  $ZrO_2$  con y sin atmósfera de oxígeno.

Figura 2. En el vacío, se observó un plasma de forma cónica y alargada alrededor de un eje perpendicular al blanco, asociada con su expansión libre. Al incrementar la presión de oxígeno hasta 40 Pa, la nube de plasma se tornó esférica y confinada cerca de la superficie de la muestra. (3, 6) A presiones mayores de 150 Pa, se observaron chispas en el plasma (efecto pirofórico del circonio), (3, 4) evidencia de la reacción entre el circonio y el oxígeno. Con una atmósfera de 600 Pa, el plasma se amplió en forma de una fuente luminosa que genera chispas.

### Deposiciones de películas

La obtención de la fase metaestable del ZrO (6) cúbico y la estructura estable fcc del  $ZrO_2$  (3), Figura 3, como producto de la ablación láser de un blanco de circonio puro en una atmósfera de oxígeno (150 Pa), fue determinada mediante análisis de Microscopía Electrónica de Transmisión y Espectroscopia de Dispersión de Energía. La estructura cúbica del ZrO fue lograda utilizando pulsos de láser con una energía de  $8 \text{ J/cm}^2$  y una potencia de  $150 \text{ MW/cm}^2$ . Mientras que para la estructura fcc del  $ZrO_2$ , la energía fue de  $32 \text{ J/cm}^2$  y la potencia  $1,6 \text{ GW/cm}^2$ . La estructura cúbica metaestable del ZrO se

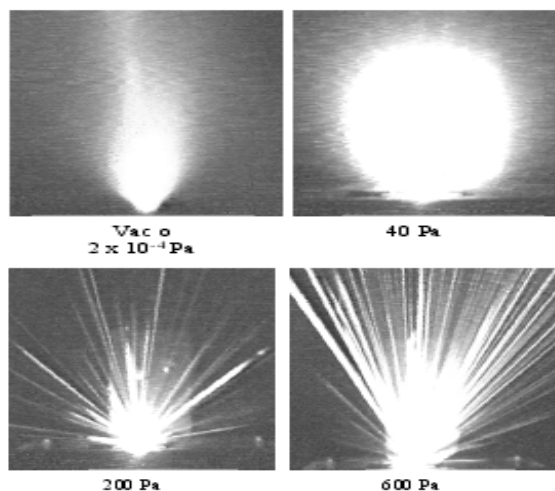


Figura 2. Forma y tamaño del plasma de Zr en vacío y diferentes presiones de oxígeno.

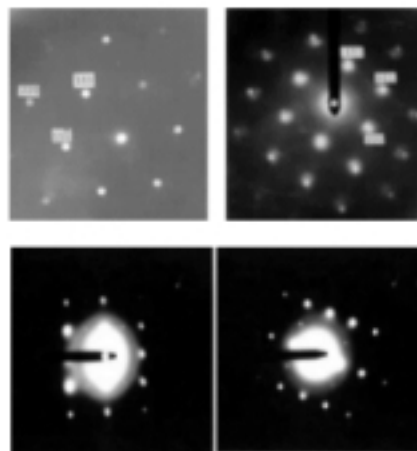


Figura 3. Patrones de difracción registrados por TEM en primer y segundo ejes para las deposiciones de ZrO (arriba) y  $ZrO_2$  (abajo).

atribuye a la rápida velocidad de enfriamiento del proceso. La obtención de óxidos estables o metaestables depende de la potencia del láser, la cual determina la temperatura del plasma.

El producto de la interacción del plasma de titanio con una atmósfera de nitrógeno (18 Pa), (7) depositado sobre substratos

de acero inoxidable (AISI 1020 y AISI 304) a temperatura ambiente, fue identificado mediante TEM y EDS, como la fase cúbica típica del TiN. En este caso, el tamaño y forma del plasma presentó el mismo comportamiento descrito anteriormente para el circonio, pero sin el efecto de piroforisidad. La distancia utilizada entre el blanco y el sustrato, cuando las micrografías de las películas de TiN mostraron mayor uniformidad, fue de 7,5 mm. A distancias menores de 5 mm, las películas presentaron quemaduras y erosión de la superficie producida por los esfuerzos mecánicos generados por las altas temperaturas en las cercanías del plasma. Ensayos posteriores realizados a una presión de nitrógeno de 18 Pa, una distancia blanco-sustrato de 7,5 mm, variando la temperatura del sustrato y el número de disparos del láser, produjeron nuevamente películas de nitruro de titanio identificadas mediante Espectroscopia Auger (8), Figura 4. A una temperatura de 500K, las micrografías (SEM Y MO) exhiben películas de TiN más uniformes que las depositadas a temperatura ambiente, Figura 5, indicativo de una difusión superficial promovida por el incremento de la temperatura. Se evidencia una relación directa entre el número de disparos del láser y la dureza de las películas de nitruro de titanio, determinada con pruebas

de microdureza Vickers, Figura 6. Estos resultados que sugieren un aumento del espesor de las películas con el tiempo de deposición.

#### 4. Conclusiones

Los espectros de emisión del plasma de Zr son altamente reproducibles.

El aumento de la presión del gas en la cámara produce confinamiento del plasma.

En la ablación láser del circonio en atmósfera de oxígeno:

- El fenómeno de piroforisidad, característico de la reacción entre el oxígeno y el circonio, se presenta a presiones de oxígeno mayores de 150 Pa.
- La obtención de los óxidos ZrO y ZrO<sub>2</sub> depende de la potencia del láser utilizado.

En la ablación láser de un blanco de titanio en atmósfera de nitrógeno:

- Los parámetros óptimos para que ocurra la deposición de nitruro de titanio, bajo las condiciones experimentales del presente trabajo, son: distancia blanco-sustrato 7,5 mm y presión de nitrógeno igual a 18 Pa.

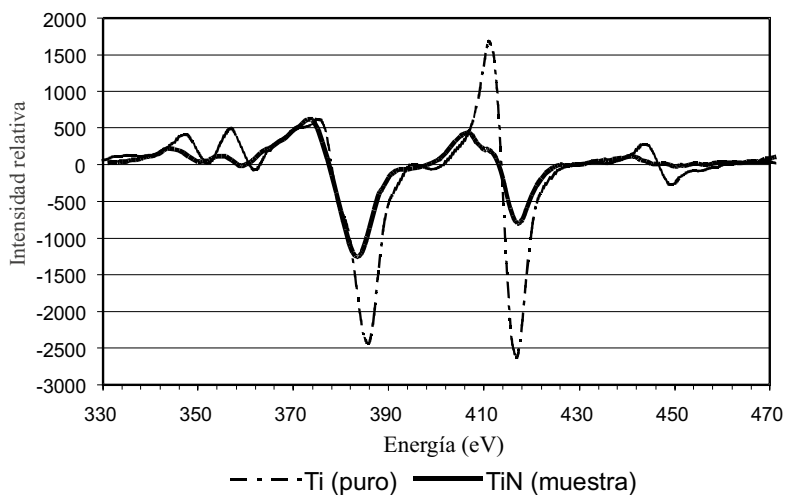


Figura 4. Derivadas de los espectros Auger del Titanio puro y del TiN depositado por PLD.

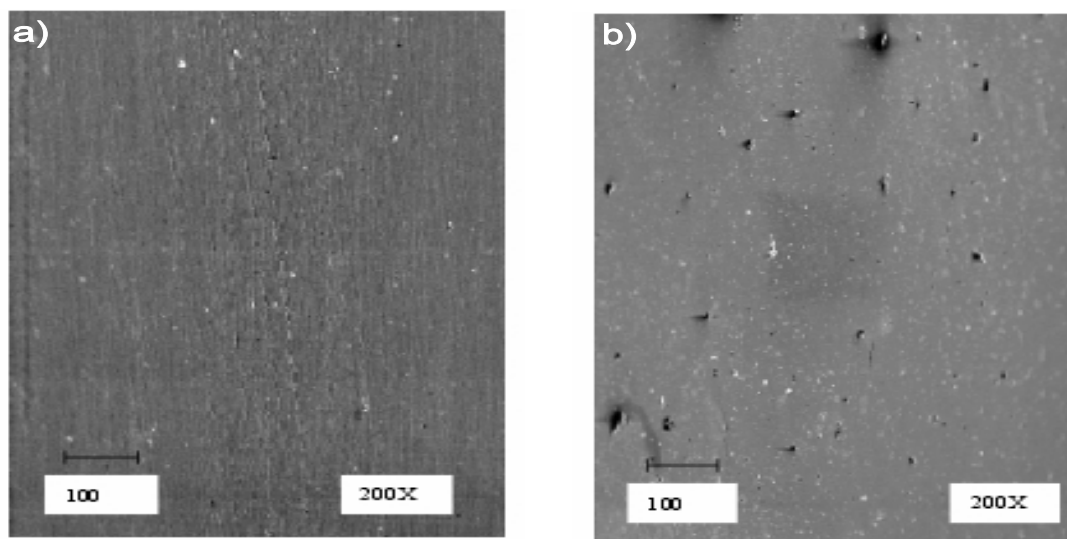


Figura 5. Micrografía de las películas de TiN a) con calentamiento del sustrato b) sin calentamiento (293 K).

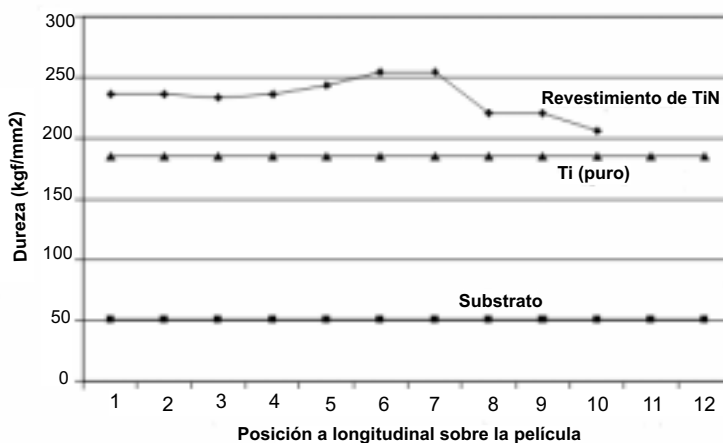


Figura 6. Valores de dureza para recubrimiento de TiN a 500 K.

La uniformidad de las películas de TiN aumenta con la temperatura del sustrato y su dureza con el número de disparos.

### Referencias Bibliográficas

1. ALLMEN M. VON., BLATTER A. **Laser-Beam Interactions with Materials**, Springer-Verlag, 2<sup>nd</sup> Ed., Berlin (Alemanias), pp 162-165, 1995.
2. PROUL W.D. **J Vac Sci Technol A4**: 2874-2876, 1986.
3. MALAVÉ E. **Estudio Físico de la Ablación Láser de Materiales de Base Circonio**, Proyecto de Grado, Coordinación de Ingeniería de Materiales, Universidad Simón Bolívar. Caracas (Venezuela), pp. 62, 1998.
4. CASTELL R., POIRIER T. **Astrophys and Space Sci** 256: 539-545, 1998.

5. LIRA F., CASTELL R. ***Astrophys and Space Sci*** 256: 505-509, 1998.
6. ARÉVALO H. ***Síntesis de Circonia Mediante la Técnica de Ablación Láser***, Proyecto de Grado. Coordinación de Ingeniería de Materiales, Universidad Simon Bolivar. Caracas (Venezuela), pp. 35-39, 1999.
7. CASTELL R., RUIZ A., CASTELL C., SUÁREZ C. ***Appl Phys*** A69: S521 - S522, 1999.
8. MARIÑO R. ***Caracterización de Películas Delgadas de Nitruro de Titanio Producidas por Ablación Láser***, Proyecto de Grado, Coordinación de Ingeniería de Materiales, Universidad Simon Bolivar. Caracas (Venezuela), pp. 47-50, 2000.