

Síntesis y Caracterización Óptica, Eléctrica y Estructural de Películas Delgadas de CS₂ Depositadas por el Método PECVD

S. López-Romero, S. J. Castillo-Mendoza, J. Chávez-Ramírez, K. Díaz-Becerril

Instituto de Investigaciones en Materiales. Universidad Autónoma de México
Apdo. Postal 70-360, México D.F. 04510, Coyoacán, México. E-mail sebas@servidor.unam.mx
Tel. (5) 5 622-47-32, Fax. (5) 5616-12-51

RESUMEN

Utilizando la técnica de depósito químico en fase vapor asistido por plasma se polimerizaron películas delgadas de disulfuro de carbono (CS₂)_x, se comprobó su estructura amorfa así como su carácter altamente resistivo 10⁻¹⁴ Ω cm⁻¹ se comprueba la existencia de (CS₂)_x por medio de su espectro vibracional que a su vez es comparado con el de otro autor, por medio de la técnica EDS se determinó su composición porcentual y finalmente se calcula la brecha prohibida (E_g) de material a partir de sus propiedades ópticas de Reflectancia y Transmitancia usando un método iterativo de cálculo.

Palabras Claves: Polímeros Conjugados, Plasma

ABSTRACT

Using the technique of chemical deposit in phase vapour enhanced by plasma, thin films of disulphide of carbon (CS₂)_x were polymerized, verified their amorphous structure, as well as its highly hardy character 10⁻¹⁴ Ω-cm⁻¹, verifies the existence of (CS₂)_x by means of its vibrational spectra that is compared as well with the one another author, by means of technique EDS its percentage composition was determined and finally calculates the gap E_g of the material from its optical properties of reflectance and transmittance using an iterative method of calculation.

Key words: Conjugated polymers, Plasma.

1. INTRODUCCIÓN

Los polímeros orgánicos conjugados conteniendo azufre se han vuelto materiales de gran importancia tanto en ciencia básica como aplicada debido a que pueden ser potencialmente aislantes, semiconductores, metales, superconductores o magnéticos. Además; estas facetas electrónicas pueden combinarse con propiedades mecánicas [1-3] útiles de sus análogos no conjugados.

Entre los arquetipos más estudiados se encuentran el poliacetileno, politiofeno y polipirrole los cuales llegan a ser altamente conductivos cuando se les envenena [4-5].

La existencia de CS₂ en forma de polímero es conocida desde 1868 cuando Loew publicó que el disulfuro de carbono produce un precipitado café cuando es expuesto a la luz del sol [1]. Poco más tarde Sibot notó que CS₂ puro se descomponía en azufre y en un polvo rojo-marrón ante la presencia de luz solar [2]. En 1910 se realiza el primer estudio científico basado en métodos químicos modernos; Dewar y Jones encuentran que cuando CSCI₂ es agregado a Ni(CO₄)₂ una rápida reacción ocurre que resulta en la formación de un sólido café y CO₂[3-5]. Sus conclusiones basadas en análisis elemental fueron que el material era un compuesto con un cociente 1 a 1 carbón-azufre (CS)_x [2].

Posteriormente en 1941, Bridgman encontró que si CS₂ líquido es calentado a 175 °C y bajo una presión de 45 Kbar este cambia lentamente su morfología a un sólido negro que es estable en aire a temperatura ambiente. Bridgman sugirió una estructura para (CS₂)_x análoga a la del dióxido de silicio [6]. Este descubrimiento provocó una serie de investigaciones de este nuevo material al cual se le conoce actualmente como disulfuro de carbono negro de Bridgman. Posteriores estudios sugieren que este compuesto contiene una mezcla de dos polímeros azufre-carbón con simples y dobles enlaces carbón-azufre [7]. Nuevas rutas para el polímero disulfuro de carbono han sido abiertas que incluyen polimerización por plasma, por laser, sonopolimerización, y fotopolimerización.

En este trabajo se describe la caracterización estructural, óptica y eléctrica de películas delgadas de disulfuro de carbono polimerizadas por el método de depósito químico en fase de vapor asistido por plasma (PECVD) por sus siglas en inglés usando como fuente del material CS₂ líquido, además se emplea un método de cálculo para la determinación de la brecha prohibida del material a partir de las medidas de Reflectancia y Transmitancia de la película en función de la longitud de onda λ de la radiación incidente (UV-Vis) y de la correspondiente energía del fotón.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

La polimerización de moléculas orgánicas por medio de una descarga brillante es una técnica usada en la preparación de películas delgadas, estas películas usualmente se preparan por dos métodos: primero, la película es depositada sobre la superficie del electrodo de descarga; segundo, la película es depositada sobre un sustrato puesto en el espacio de descarga, a este método se le conoce como método indirecto o el método de plasma que es el método que se usó en este trabajo.

La figura 1 muestra esquemáticamente el sistema para el depósito de películas polimerizadas de CS₂; este consiste básicamente en un reactor cilíndrico de 30cm de diámetro de acero inoxidable, tal que en su interior hay dos electrodos metálicos paralelos de 20cm de diámetro separados una distancia de 1cm, el reactor está conectado a una bomba de vacío turbomolecular. El CS₂ líquido es puesto en un burbujeador dentro de un baño maría y calentado a su temperatura de ebullición que es de 80 °C, el CS₂ vaporizado es arrastrado a la cámara del reactor por gas helio. Un generador de RF es conectado al electrodo superior y los sustratos son colocados sobre el electrodo inferior.

SISTEMA PECVD

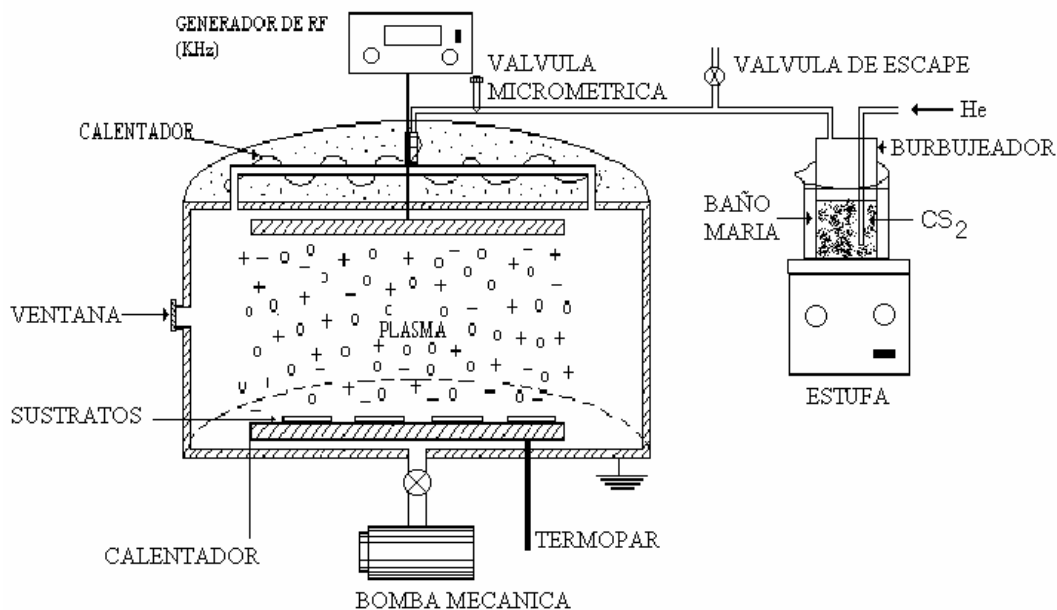


Fig. 1. Esquema del sistema de depósito de películas de CS₂

Los espectros de IR fueron adquiridos con un espectrofotómetro NICOLET MODELO 510 P FT-IR.

Los espectros de UV-VIS fueron tomados con un espectrofotómetro SHIMADZU UV-260.

Los difractogramas de rayos-x se registraron usando un equipo SIEMENS D5000.

Las micrográficas de las superficies de las muestras y los análisis de EDS fueron obtenidas con un microscopio de barrido marca JEOL LEIKA-5000.

La conductividad de las películas se obtuvo por el método de las cuatro puntas con un sistema construido en nuestro laboratorio y que utiliza un 619 electrometer/multimeter y un 230 programable voltage source ambos de la marca Keithley.

POLIMERIZACION DE $(CS_2)_x$

Las muestras fueron sintetizadas manteniendo una presión en la cámara de 0.3 atm, la temperatura de la muestra fue mantenida a 25°C con la ayuda de un enfriador, la densidad de potencia de depósito fue 0.2 W/cm² y el tiempo de depósito fue de 3 minutos para todas las muestras.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Análisis de superficies

La figura 2 muestra la micrografía de la superficie de una muestra tomada con el microscopio electrónico de barrido ésta revela agregados de partículas semiesféricas de 200nm hasta 800nm. La forma esférica de las partículas componentes en el material depositado es consistente con el proceso de nucleación y crecimiento en fase gaseosa [8].

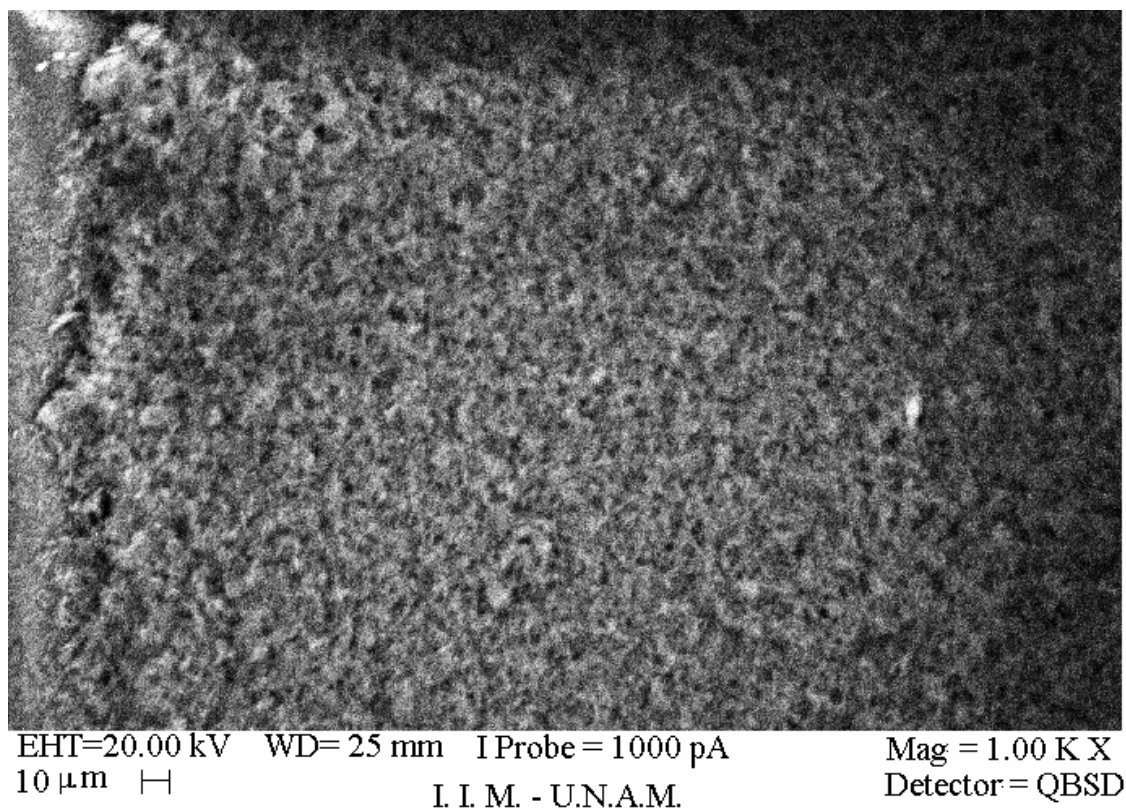


Fig.2. Micrografía Electrónica de barrido de la muestra de $(CS_2)_x$

3.2 Espectro vibracional

La figura 3 muestra el espectro IR de $(CS_2)_x$ depositado en un sustrato de KBr. Por motivos de comparación la tabla I muestra los centros de los picos e intensidades de los espectros publicados por *Jonah J. et al* [9] de una muestra de $(CS_2)_x$ sintetizada por el método de fotopolimerización junto con los polymerizados por plasma. Las intensidades relativas de los picos estan en buen acuerdo: el pico centrado en 1539cm^{-1} es asignado a una tensión asimétrica en el $(CS_2)_x$

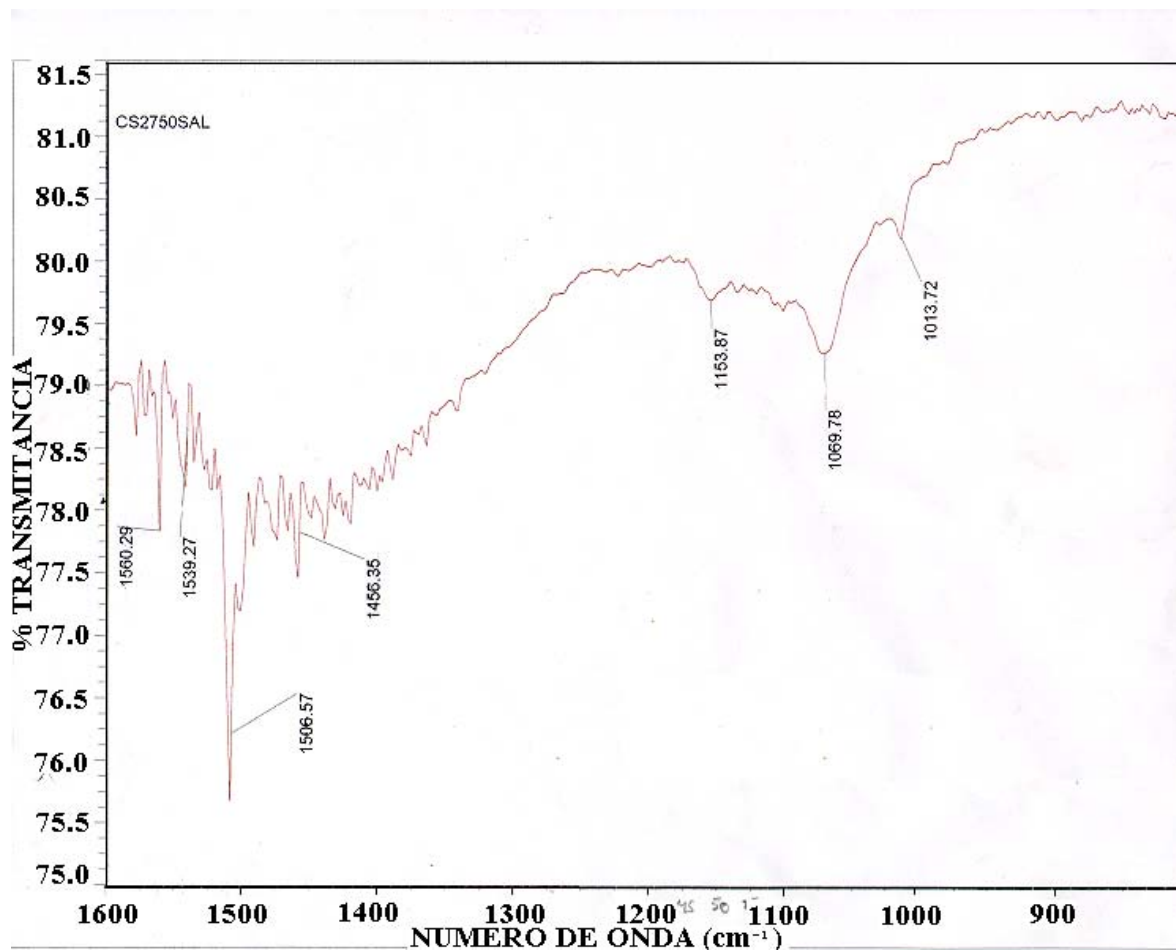


Fig. 3. Espectro IR de la muestra de CS_2

El pico agudo en 1507cm^{-1} en $(CS_2)_x$ resulta de intensidad variable y es atribuido a $(CS_2)_{\text{abs}}$ absorbido en $(CS_2)_x$ ya que este pico desaparece si se calienta la muestra ($T < 100^\circ\text{C}$).

El pico situado en 1456cm^{-1} también es atribuido a $(CS_2)_{\text{abs}}$. Los tres picos de absorción entre $1100\text{-}1140\text{ cm}^{-1}$ de débil magnitud pueden ser asignados a cantidades de azufre observado en algunas muestras.

La intensa vibración situada en 1069cm^{-1} cae en la región de tensión simétrica C=S, está es una característica de absorción de los tritiocarbonatos ($1060\text{-}1100\text{cm}^{-1}$) [10]. El tritiocarbonato de etileno presenta un pico intenso en 1065cm^{-1} [11].

Los picos débiles en el intervalo $825\text{-}900\text{cm}^{-1}$ son atribuidos a modos de tensión C-S-C.

Tabla I -Comparación de datos de frecuencia (cm^{-1}), *Jonah et al* [9] y $(\text{CS}_2)_x$ por plasma.

Datos Jonah	$(\text{CS}_2)_x$
1506 – v	1506 – v
1514 – 1323 w	1480 – 1325 w
1298 – ms	1298 – w
1250 – m	1250 – vw
1220 – w (sh)	1220 – w (sh)
1176 – w (v)	1153 – ms
1067 – vs	1069 –vs
1012 – w (sh)	1013 – ms
973 – w	973 – w
890 – w	890 – w
854 – w	854 – w
821 – w	821 – w

v = intensidad variable, w = débil, m = medio, ms = medio fuerte, s = fuerte, vs = muy fuerte, sh = hombro, vw = muy débil.

Las ligeras diferencias en algunos picos listados en la tabla I son atribuidas a los diferentes instrumentos y resoluciones. Nuestra interpretación de los espectros concuerda con los de *Jonah*, excepto en el pico situado en 1410cm^{-1} atribuido a una vibración asimétrica de tensión:



Lo cual coincide con lo obtenido en este trabajo.

3.3 Estudio de Difracción de rayos-x.

La figura 4 expresa el espectro de difracción de rayos-x de una muestra de $(\text{CS}_2)_x$, por el amplio patrón difuso se concluye que el material es amorfo o con poco orden de rango largo, en la literatura se reporta que éste material presenta estructura pseudo-tetraogonal [12].

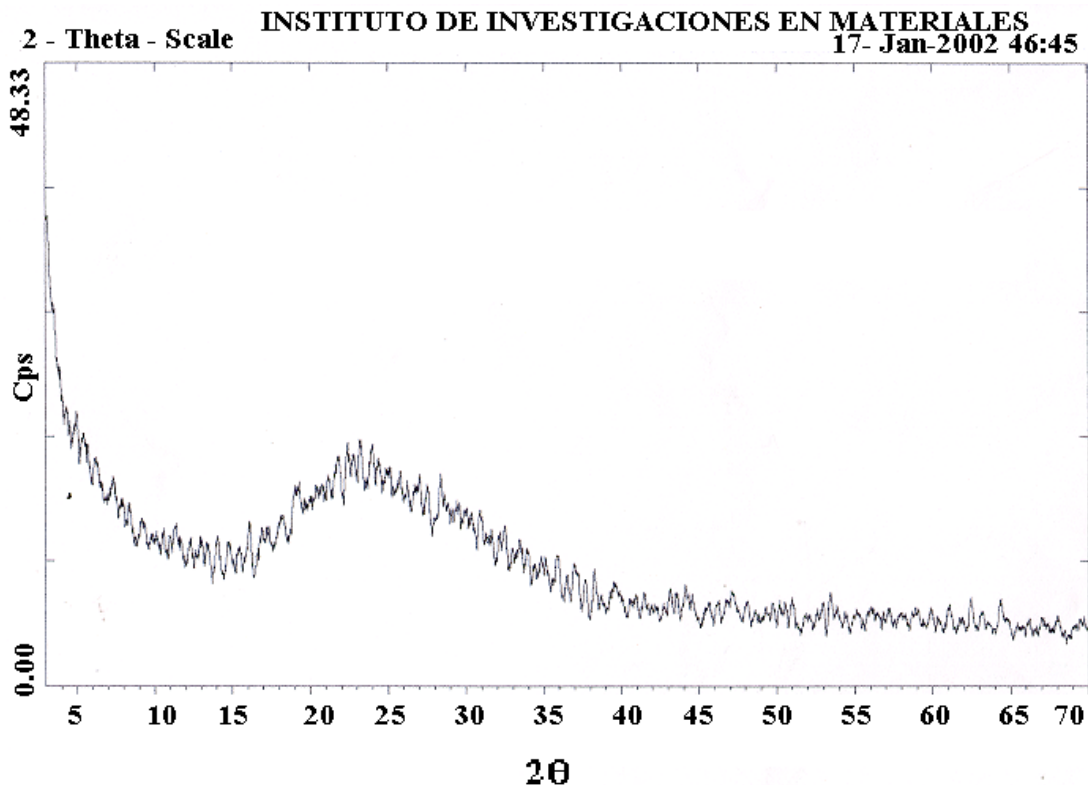


Fig. 4. Espectro de difracción de rayos-x de la muestra de $(CS_2)_x$

3.4 Conductividad Eléctrica.

La conductividad eléctrica del material resultó ser de 10^{-14} ohm-cm⁻¹

3.5 Cálculo de la brecha prohibida.

El cálculo de la brecha prohibida E_g del $(CS_2)_x$ se realizó utilizando un método iterativo desarrollado por *Harris et al* [13]. Este método consiste básicamente en sustituir los valores experimentales de la Reflectancia R y Transmitancia T en función de la longitud de onda λ de la radiación que incide sobre el material en las ecuaciones teóricas generales para Reflectancia y Transmitancia extraídas de la óptica que se encuentran escritas en función de la longitud de onda λ , espesor de la película (de aproximadamente de 800nm), índice de refracción del material n y coeficiente de extinción k del material, al encontrar las raíces de estas ecuaciones igualadas a cero para cada valor de λ se encuentran los valores de n y k para esa λ , seguidamente se utiliza la expresión:

$$\alpha = 4 \pi k n / \lambda \tag{1}$$

que relaciona el coeficiente de absorción α con n y k , estos dos últimos parámetros obtenidos anteriormente. Finalmente, usando la expresión,

$$\alpha = A (h\nu - E_g)^n \tag{2}$$

con $A =$ constante, que relaciona el coeficiente de absorción α con la energía del fotón $h\nu$ y E_g se obtiene una gráfica de α vs $h\nu$ que al ser extrapolada a cero se encuentra el valor de $h\nu = E_g$. La figura 5 (a) y (b) muestran respectivamente la variación experimental de la Transmitancia T y la Reflectancia R en función de la longitud de onda de la radiación incidente para la muestra de $(CS_2)_x$, estos valores medidos para R y T son sustituidos en las

ecuaciones teóricas generales de la Transmitancia y Reflectancia para la obtención de n y k . De la figura 6 que relaciona α con $h\nu$ ecuación (2) se extrapoló a cero el valor de α , por lo que se obtiene el valor de $E_g = 1.17\text{eV}$ que es un valor muy semejante al obtenido por *E. G. Butcher et al* [14] que es de 1.15 eV .

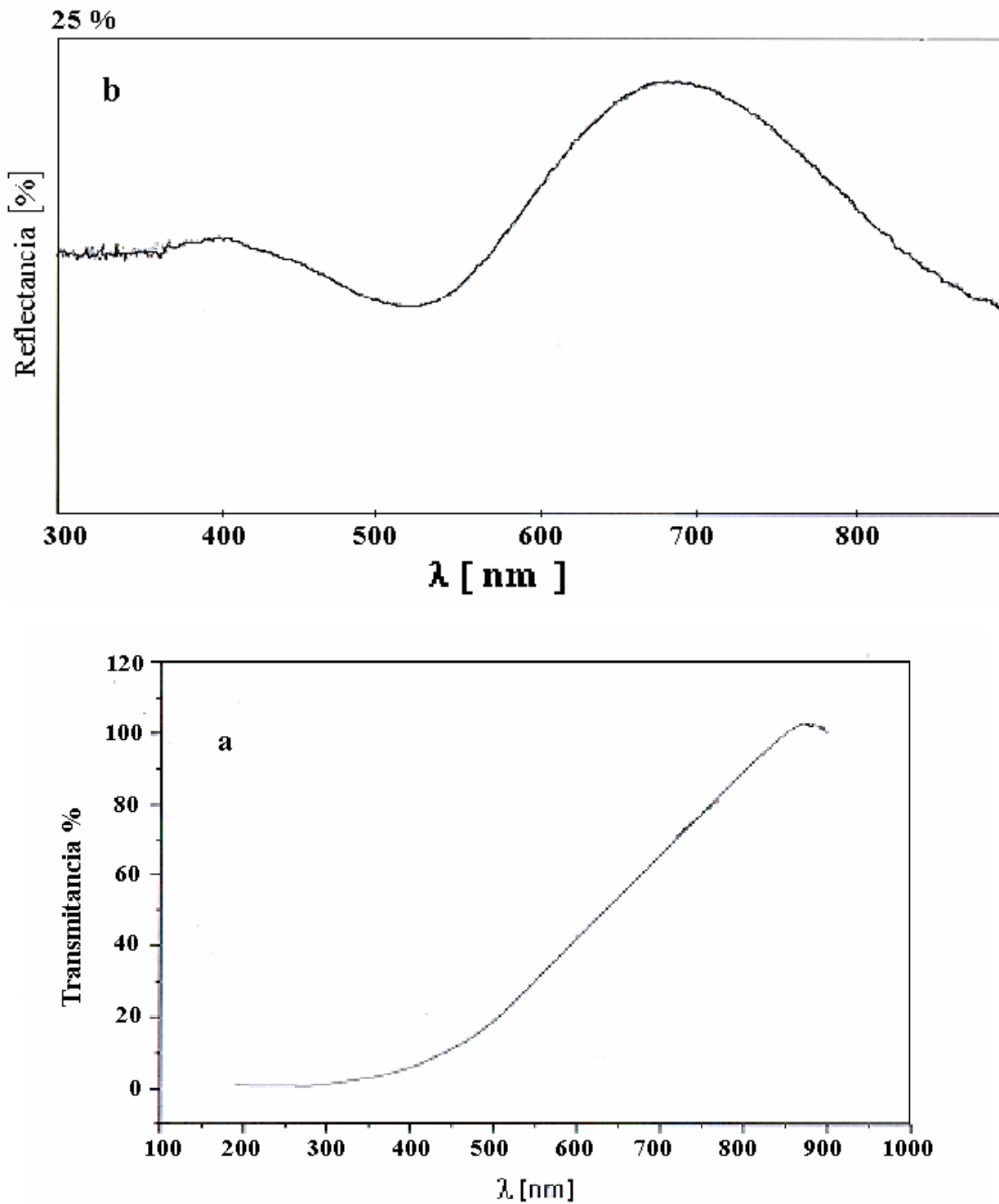


Fig. 5 (a) Transmitancia, (b) Reflectancia en función de la longitud de onda de la muestra de $(\text{CS}_2)_x$

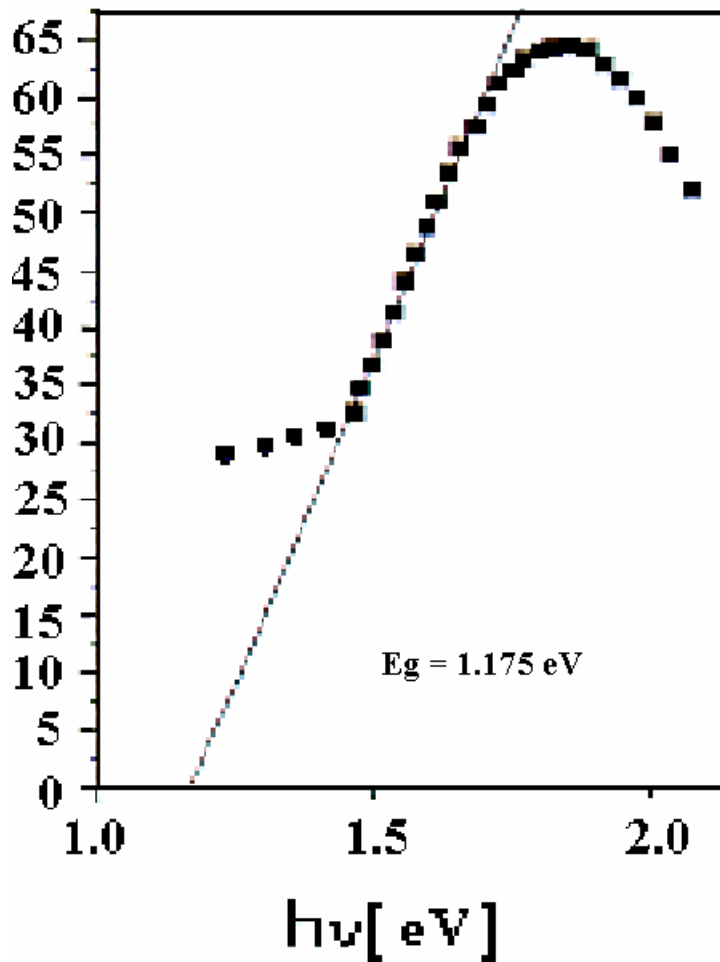


Fig. 6 Variación α en función de la energía $h\nu$ de la muestra de CS_2

3.5 Análisis Químico.

El análisis estequiométrico de las muestras de $(CS_2)_x$ fueron hechas con la técnica de espectroscopia de difracción de electrones (EDS), este análisis revela que la composición de las muestras fue: 82.6% de azufre y 16.25% de carbono comparadas con 84.22% de azufre y 15.77% de carbono obtenidas a partir de sus pesos atómicos respectivos.

4. CONCLUSIONES

Se sintetizaron películas polimerizadas de $(CS_2)_x$ por el método de PECVD dichas películas resultaron ser amorfas y altamente resistivas, su espectro vibracional se ajusta bastante bien al de otros autores del mismo material pero preparados por métodos distintos, también fue determinado su brecha prohibida por medio de sus propiedades ópticas de Reflectancia y Transmitancia resultando ser de 1,17 eV.

BIBLIOGRAFIA

- [1] FARGES, J.P; **Organic Conductors**. Ed. Marcel Dekker : New York, 1994.
- [2] CRAYSTON , J.A.; IRAQUI, A.;WALTON, J.C. **Chem. Soc. Rev.** 23 , 1994, 147-153.
- [3] YOSHIKAWA, K.; Tanaka, K.; YAMABE, T. **J. Phys. Chem.** 98, 1994, 98, 1851-1855.
- [4] Proceedings of the international Conference on Science and Technology of Synthetic Metals (ICSM ' 94), Seoul, Korea, July 1994, *Synth. Met.* , 69, 24-29, 1995.
- [5] HADDON, R.C.; WASSEMAN, S. R. ; WUDL, F.; WILLIAMS, G. R. **J. J. Am. Chem. Soc.** 102, 1980, 6687-6693.
- [6] LOEW, O. *Z. Chem* 4, 1968, 622.
- [7] SIDOT, M. T. C. R. *HEBD. Seances Acad. Sci.* 74, 179, 1972
- [8] DEWAR, J.; JONES, H. O. **Proc. R. Soc. London, A** 83,408-413. 1910
- [9] DEWAR, J.; JONES, H. O. **Proc. R. Soc. London, A** 85,526-529. 1910
- [10] DEWAR, J.; JONES, H. O. **Proc. R. Soc. London, A** 85,574-588, 1910.
- [11] POUCHERT, C. J. *The Aldrich Library of Infra Red Spectra*; 3 rd ed.; Aldrich Chemical Co., Inc.: Milwaukee, WI, 1981.
- [12] J.D. H. DONNAY, HELEN M. ONDIK. *Crystal Data Determinative Tables, Third Edition, Vol. I. Organic Compounds*, pag. T-3,1972.
- [13] HARRIS LAND LOEBAL. L J. **Opt. Soc. Am.** 45, 1955, 1979.
- [14] BUTCHER, E. G; ALSOP, M.; WESTON, J. A.; GEBBIE, H. A. *Nature* August 199, 1963, 756-758.