



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

"BRECHA OPTICA DE PELICULAS DE
NITRURO DE CARBONO AMORFO"

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

F I S I C O

P R E S E N T A :

SAMUEL MACA GARCIA



FACULTAD DE CIENCIAS
UNAM

DIRECTOR DE TESIS: DRA. SANDRA ELIZABETH RODIL POSADA

2004





Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

ACT. MAURICIO AGUILAR GONZÁLEZ
Jefe de la División de Estudios Profesionales de la
Facultad de Ciencias
Presente

Comunicamos a usted que hemos revisado el trabajo escrito:
"Brecha Optica de Películas de Nitruro de Carbono Amorfo"

realizado por Maca García Scmuel

con número de cuenta 9653340-8 , quien cubrió los créditos de la carrera de: Físico.

Dicho trabajo cuenta con nuestro voto aprobatorio.

Atentamente

Director de Tesis
Propietario

Propietario Dra. Sandra Elizabeth Rodil Posada

Propietario Dr. Rubén Gerardo Barrera Pérez

Propietario Dr. Edgar Enrique Camps Carvajal

Suplente Dr. José Manuel Hernández Alcantara

Suplente Dra. María de los Angeles Ortiz Flores *Mod. de los Angeles Ortiz Flores*

Rodil
Juri. Sant
Edgar
Juan

Consejo Departamental de Física

Alicia Zarzosa Perez
M. EN C. ALICIA ZARZOSA PEREZ
Coordinadora de Licenciatura

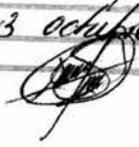


FACULTAD DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo recepcional.

NOMBRE: Samuel Maca García

FECHA: 13 octubre 2004

FIRMA: 

Brecha Óptica de Películas de Nitruro de Carbono Amorfo

Samuel Maca García

10 de octubre de 2004

A mi hermosa Madre

Hoy te doy gracias, gracias por todos tus cuidados. Porque sé que mi sufrir no se compara con el que te tocó vivir a ti y a pesar de ello siempre estuviste al pendiente de tu hijo y lo has estado. Porque cuando no te alcanzó la vista, tu gran amor de madre se manifestó en otros que se desvivieron por cuidar de mí. Gracias, porque no te ha importado que sea de día o noche, si comes o no, si llueve o tienes frío, siempre, siempre lo has dado todo para este tu hijo. Gracias, porque aún sabiendo que no podría pagarte nunca no has escatimado algo, porque no conforme con entregarte toda... todavía me diste a unos hermanos que me han amado como lo has hecho tú, porque pusiste abogados, centinelas, guardaespaldas a mi lado, todos esos amigos de los que ahora hay unos cuantos. Gracias, ¿Cuántas veces? Las que sean necesarias. Hoy espero recompensar un poco tus esfuerzos, no porque te deba, pues nunca me has pedido algo a cambio, sino porque yo te amo mucho, y agradezco tu paciencia, tus lágrimas, tus desvelos, en fin, tu gran... Gran AMOR. Por eso, este día, este trabajo y lo que de él resulte (aunque se lo debo a muchos y tú mereces mucho más) te lo dedico especialmente a Ti.

DEDICADA A

Catalina García Colorado
Socorro Maca García
Nelly Maca García
y al resto de mis hermanos.
Gabriela Del Valle Díaz-Muñoz
Enrique Sterling Black, a su Madre y
Padre.

Yuri Yeryei Isaac Novoa
Demás Amigos, a mis Tíos y Primos.
A mis Profesores y a mi Supervisora.
Al Dr. Ramiro García García
Al Dr. Stephen Muhl Saunders

Motivos sobran
y enlistarlos requeriría
un enorme espacio.

Agradecimientos

Una palabra no basta para expresar toda la congratulación que un corazón agradecido guarda por todos aquellos que desinteresadamente su ayuda, AMISTAD y AMOR me han brindado. No es posible pagar con una palabra las noches en vela, los rezos, las lágrimas, los pensamientos y preocupaciones; que una madre ofrece por su hijo. No se puede con unas cuantas letras retribuir a las manos que se extendieron a lo largo del camino, para hacer posible mi andar, todo aquello que ofrecieron por simple AMISTAD. Sin embargo, no encuentro otra forma de expresar todo mi sentimiento a través de palabras mas que diciendo GRACIAS, gracias a mi madre por su gran apoyo, a mis hermanos, tíos y primos; los que en varios momentos de mi vida han estado para reanimarme y darme aliento para continuar marchando por el duro camino que me toco recorrer; camino que con la asistencia de los nombrados, las madres postizas y grandes, pero de verdad grandes amigos, es que continuo siguiendo. Gracias a cada uno de ellos, todos, porque me resulta imposible nombrarlos, pero que sin duda la totalidad sabe bien cuanto es que los quiero y agradezco su sostén. Gracias también a mis profesores, a mi supervisora y colaboradores (muchos de los cuales son parte de mis incondicionales) quienes me inculcaron buenos consejos y me impulsaron. No proporciono algún nombre en especial porque cada uno de los que englobo en estos renglones me ha dado su amor y éste no se puede cuantificar, así que a todos les debo por igual. Sé que no habrá alguno que se sienta defraudado por haber depositado su confianza en mí porque conocen que he puesto todo mi esfuerzo, porque me han visto luchar, me han mirado caer y también han visto que me he vuelto a levantar siempre.

¡GRACIAS!



Índice general

1. Introducción	10
2. Propiedades Ópticas de los Materiales	17
2.1. Propagación	21
2.1.1. Coeficiente de absorción	21
3. Material	26
3.1. Enlaces en el carbono y nitrógeno	27
3.2. Películas de carbono amorfo	29
3.3. Clasificación de las películas de carbono amorfo	31
3.4. Propiedades ópticas de las películas de a-C y a-CN	32
3.5. Películas de nitruro de carbono	34
4. Sistema de depósito	40
4.1. Técnicas de PVD	41
4.2. Plasma	42
4.3. Procesos de sputtering	44
4.4. Magnetron sputtering	47
5. Reflectancia y transmitancia en películas delgadas	49
5.1. Película absorbente sobre un substrato transparente	51
6. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	53
7. Perfilómetro	58
7.1. Funcionamiento básico del perfilómetro	59
8. Elipsometría	61
8.1. Ecuación fundamental de la elipsometría	63

8.2. Mediciones mediante elipsometría	64
9. Espectrómetros	67
9.1. Panorámica general del sistema	67
9.1.1. Sistema óptico	67
9.1.2. Sistema electrónico	69
9.2. Lámparas	70
9.3. Detectores	70
9.3.1. Detector de fotodiodo (Serie UV300)	71
9.4. Conceptos esenciales	71
9.4.1. Líneas base y cero	71
9.5. UV-260	72
9.5.1. Descripción de las partes del sistema óptico	73
10.XPS	74
10.1. Fundamentos y características generales	75
11.Desarrollo experimental	79
12.Condiciones de depósito y Resultados	83
12.1. En busca de condiciones extremas (1ra. parte del experimento)	83
12.2. Segunda parte del experimento	84
12.3. Resultados de la primera parte	85
12.3.1. Tasa de depósito	86
12.3.2. Determinación de la brecha óptica	87
12.4. Resultados de la segunda parte	91
12.4.1. Medición del espesor, determinación de la tasa de depósito y del índice de refracción	91
12.4.2. Brecha óptica	93
12.4.3. Análisis de la composición	95
12.4.4. Estudios de superficie por SEM	97
13.Discusión	101
14.Conclusiones	103
15.Publicaciones	104

Índice de figuras

2.1.	Procesos luminosos en un sólido: a, en los que se conserva la energía del fotón o cuanto de luz; b y c, procesos en los que la energía del cuanto se transmite al sólido (b, no eléctricos; c, eléctricos).	19
2.2.	Esquema de los procesos luminosos en un sólido	20
2.3.	Esquematación del decaimiento de la intensidad de la luz al pasar a través del medio.	23
2.4.	Bandas de conducción y de valencia, (a) en un metal, y (b) en un semiconductor.	24
2.5.	Esquema de la determinación de la brecha E_{04} .	25
3.1.	Enlaces sp^3 .	28
3.2.	Enlaces sp^2 .	28
3.3.	Enlaces sp	29
3.4.	Se muestra el tipo de configuraciones en las que se puede encontrar al carbono y nitrógeno.	29
3.5.	Diagrama de tres fases de los enlaces en las mezclas de carbono amorfo hidrogenado. Las puntas corresponden al grafito (sp^2), diamante (sp^3) e hidrocarburos (H).	31
3.6.	Densidad de estados como función de la energía.	33
3.7.	Aglomeraciones de enlaces sp^2 .	34
3.8.	Modos vibracionales de los enlaces sp^2 , (a); y de los anillos aromáticos de enlaces sp^2 , (b).	35
3.9.	La brecha como función del contenido de enlaces sp^2 , (a); y de la fracción $\frac{I_D}{I_C}$, (b) [22].	36
3.10.	Recopilación de las brechas publicadas por varios de los trabajos sobre nitruro de carbono no hidrogenadas.	37
3.11.	Brecha en películas de a-CN no hidrogenadas, como función de la fracción N/C, (a); y en función de los enlaces sp^2 , (b).	38

3.12. Brecha en nitruro de carbono no hidrogenado vs las aglomeraciones de enlaces sp^2 .	39
4.1. Plasma de argón.	43
4.2. Sistema de espurreo. 1 fuente de poder, 2 blanco, 3 plasma, 4 sustrato.	44
4.3. El proceso de depósito en magnetron sputtering.	48
5.1. Sistema sustrato, película, aire.	49
6.1. Funcionamiento esquematizado de un microscopio de barrido electrónico.	54
6.2. Esquema de formación de imágenes en un microscopio de barrido electrónico.	55
6.3. Se muestran las señales que se originan en la superficie de una muestra como resultado de la interacción con un haz de electrones de alta energía.	56
6.4. Esquematización de como se da la interpretación en los detectores de electrones.	57
7.1. Esquema del funcionamiento del perfilómetro.	58
7.2. Cambio de altura en la muestra para poder ser medida por el perfilómetro.	59
8.1. Principales componentes del elipsómetro.	62
9.1. Diagrama óptico de un espectrómetro de la Serie UV.	69
9.2. Detector de fotodiodo.	71
9.3. Sistema óptico	73
10.1. Espectro XPS “amplio” del Au.	77
11.1. Sistema magnetron sputtering. 1 fuente de voltaje, 2 zona del plasma, 3 blanco de carbono, 4 sustrato, 5 tornillo micrométrico, 6 magnetron	80
11.2. Sistema de depósito.	82
12.1. Se tiene la tasa de depósito como función de la presión parcial de nitrógeno.	88

12.2. Modelo matemático que describe la variación de la tasa de depósito en función de la presión parcial de nitrógeno.	89
12.3. La brecha como función del contenido de nitrógeno.	90
12.4. Se muestra la tendencia que sigue la tasa de depósito con la potencia del plasma para los valores con los que se trabajó.	93
12.5. Índice de refracción vs Potencia, la correlación entre estas variables no es clara.	94
12.6. Espectros de transmisión y de reflexión para a-C.	95
12.7. Espectros de transmisión y de reflexión de algunas de las muestras de a-CN.	96
12.8. Determinación de la brecha en las muestras de a-C.	97
12.9. Determinación de la brecha en las películas de a-CN.	98
12.10 Brecha como función de la potencia del plasma. Se observa una clara diferencia entre la brecha de las películas de a-C y de a-CN.	98
12.11 Espectros obtenidos con XPS.	99
12.12 Concentración de nitrógeno como función de la potencia.	99
12.13 Imágenes de la superficie de las muestras tomadas por SEM, a la izquierda a-CN y a la derecha a-C.	100

Índice de cuadros

3.1. Comparación de la mayoría de las propiedades del carbono amorfo respecto de los siguientes materiales referidos: diamante, grafito, C ₆₀ y polietileno.	30
12.1. Condiciones de depósito para las muestras depositadas a una presión constante de 30 mtorrs y una corriente fija de 0.40 amperes.	84
12.2. Primera serie de muestras, depositadas a una presión constante de 30 mtorrs, sin nitrógeno y con la incorporación de éste, respectivamente.	85
12.3. Segunda serie de muestras, depositadas a una presión constante de 60 mtorrs, sin nitrógeno y con la incorporación de éste, respectivamente.	86
12.4. El análisis para la obtención del espesor e índice de refracción se realizó con dos programas distintos.	87
12.5. En esta tabla se muestran los resultados del espesor, tasa de depósito, índice de refracción y brecha óptica.	92

Capítulo 1

Introducción

La importancia de los materiales ha sido de tal impacto que incluso a lo largo de la historia podemos encontrar algunas etapas de la civilización denominadas por el tipo de materiales que se utilizaron; La Edad de Piedra, La Edad de Bronce, la Edad de Hierro, etc. Sin embargo, en varios siglos el desarrollo de la Ciencia de Materiales, no obstante su relevancia, había avanzado muy poco. No fue sino hasta el descubrimiento de los rayos X Por *Wilhelm Roentgen*, y a las aplicaciones realizadas por *Von Laue* y por *Bragg*, sobre la estructura cristalina, que la Ciencia de los Materiales logró un avance impresionante.

Mediante el uso de un método de elaboración adecuado y el conocimiento de las relaciones *propiedades-estructura*, en principio, es posible elaborar cualquier tipo de material de acuerdo con nuestras necesidades.

La necesidad de nuevos materiales se hizo evidente a partir de la Segunda Guerra Mundial pues los avances en ingeniería mecánica, eléctrica, electrónica y nuclear, no pudieron ser satisfechos por los materiales conocidos hasta ese momento. Entonces, a partir de esa etapa, se observa un desarrollo impresionante de los materiales: **cerámicos, semiconductores, polímeros, metálicos y materiales compuestos.**

Con el desarrollo de los materiales también se hizo necesario el desarrollo de las técnicas de caracterización de los mismos, a pesar de que éste no ha tenido el impacto que han alcanzado los materiales, la tecnología que se tiene hasta ahora ha colaborado muchísimo al conocimiento de muchos de ellos.

Actualmente, los materiales se pueden estudiar de acuerdo a su estructura, composición o propiedades físicas. Cuando queremos saber acerca de su estructura podemos emplear técnicas como rayos X, el método de Rietveld,

microscopía electrónica de barrido (SEM) y transmisión (TEM) [1]. Si el interés radica en conocer su composición, se pueden utilizar técnicas de análisis elemental, como espectroscopia de dispersión de energía (EDS o WDS) en el SEM, espectroscopia de fotoelectrones (XPS o ESCA), fluorescencia de rayos X; y otras más sofisticadas basadas en reacciones nucleares (RBS, ERDA). Podemos además estudiar las propiedades térmicas con análisis térmico diferencial (TDA) y termogravimetría (TGA); las propiedades mecánicas con durómetros o máquinas universales de esfuerzo-deformación (INSTROM); las propiedades eléctricas a través de mediciones de conductividad o fotoconductividad o espectroscopia de impedancias; propiedades magnéticas con susceptómetros de corriente alterna; o propiedades ópticas utilizando espectrofotómetros o elipsometría.

- **Materiales Cerámicos.**-Los materiales cerámicos son compuestos inorgánicos no metálicos, en su mayoría óxidos, aunque también los hay como carburos, nitruros, boruros y siliciuros. La cerámica incluye los trabajos de alfarería, porcelana, ladrillos, baldosas y azulejos de gres [2]. Estos productos no sólo se utilizan con fines decorativos o para servicio de mesa, también se utilizan en los materiales de construcción, e incluso para fabricar soportes magnéticos. Las partículas de óxido de hierro constituyen el componente activo de muchos medios de grabación magnética, como las cintas de audio y los discos de computadora (u ordenador). Los aislantes cerámicos tienen una amplia variedad de propiedades eléctricas y han reemplazado a los materiales convencionales. En fechas recientes, se han descubierto propiedades eléctricas de super conductividad en la familia de compuestos cerámicos basados en óxido de cobre, a temperaturas mucho más altas que las que experimentan ciertos metales. En la tecnología espacial se utilizan unos materiales cerámicos llamados *cermets* para fabricar la parte delantera de los cohetes, las placas resistentes al calor de los transbordadores espaciales y muchos otros componentes [2]. Los *cermets* son aleaciones de alta resistencia al calor que se obtienen de la mezcla, prensado y cocción de óxidos y carburos con metales en polvo.
- **Materiales Metálicos.**-Los metales muestran un amplio margen en sus propiedades físicas. La mayoría de ellos son de color grisáceo, pero algunos presentan colores distintos; el bismuto es rosáceo, el cobre rojizo y el oro amarillo. En otros metales aparece más de un color, y este

fenómeno se denomina *pleocroísmo*. El punto de fusión de los metales varía de entre los -39°C del mercurio y los 3410°C del volframio. El iridio, con una densidad relativa de $22,4\text{ g/cm}^3$ es el más denso de los metales. Por el contrario, el litio es el menos denso, con una densidad relativa de $0,53\text{ g/cm}^3$. La mayoría de los metales cristalizan en el sistema cúbico, aunque algunos lo hacen en el hexagonal o en el tetragonal. La conductividad eléctrica más baja la tiene el bismuto, y la más alta, a temperatura ordinaria, la plata. La conductividad en los metales se puede reducir mediante aleaciones. Todos los metales se expanden con el calor y se contraen al enfriarse. Ciertas aleaciones, como las de platino e iridio, tienen un coeficiente de dilatación extremadamente bajo [2].

Los metales suelen ser duros y resistentes. Aunque existen ciertas variaciones de uno a otro, en general los metales tienen las siguientes propiedades: dureza o resistencia a ser rayados; resistencia a la rotura; elasticidad o capacidad de volver a su forma original después de sufrir deformación; maleabilidad o posibilidad de cambiar de forma por la acción del martillo; resistencia a la fatiga o capacidad de soportar una fuerza o presión continuadas; y ductibilidad o posibilidad de deformarse sin sufrir roturas.

- **Materiales Semiconductores.**-Materiales sólidos o líquidos capaces de conducir la electricidad mejor que un aislante, pero peor que un metal. La conductividad eléctrica, que es la capacidad de conducir la corriente eléctrica cuando se aplica una diferencia de potencial, es una de las propiedades físicas más importantes. Ciertos metales, como el cobre, la plata y el aluminio son excelentes conductores. Por otro lado, ciertos aislantes como el diamante o el vidrio son malos conductores. A temperaturas muy bajas, los semiconductores puros se comportan como aislantes. Sometidos a altas temperaturas, mezclados con impurezas o en presencia de luz, la conductividad de los semiconductores puede aumentar de forma espectacular y llegar a alcanzar niveles cercanos a los de los metales. Los dispositivos semiconductores tienen mucha aplicación en la ingeniería eléctrica. Los últimos avances de la ingeniería han producido pequeños chips semiconductores que contienen cientos de miles de transistores. Estos chips han hecho posible un enorme grado de miniaturización en los dispositivos electrónicos.
- **Materiales Poliméricos.**-Sustancias que consisten en grandes moléculas

las formadas por muchas unidades pequeñas que se repiten, llamadas monómeros. El número de unidades que se repiten en una molécula grande se llama grado de polimerización. Los materiales con un grado elevado de polimerización se denominan altos polímeros. Los homopolímeros son polímeros con un sólo tipo de unidad que se repite. En los copolímeros se repiten varias unidades distintas. La mayoría de las sustancias orgánicas presentes en la materia viva, como las proteínas, la madera, la quitina, el caucho y las resinas, son polímeros; también lo son muchos materiales sintéticos como los plásticos, las fibras, los adhesivos. Los polímeros pueden subdividirse en tres o cuatro grupos estructurales. Las moléculas de los polímeros lineales consisten en largas cadenas de monómeros unidos por enlaces como las cuentas de un collar. Ejemplos típicos son el polietileno, el alcohol polivinílico y el policloruro de vinilo (PVC).

Los polímeros ramificados tienen cadenas secundarias que están unidas a la cadena principal. La ramificación puede ser producida por impurezas o por la presencia de monómeros que tienen varios grupos reactivos.

En los polímeros entrecruzados dos o más cadenas están unidas por cadenas secundarias. Con un grado pequeño de entrecruzamiento se obtiene una red poco compacta esencialmente bidimensional. Los grados elevados de entrecruzamiento dan lugar a una estructura compacta tridimensional. El entrecruzamiento es producido normalmente por reacciones químicas. Un ejemplo de estructura entrecruzada bidimensional es el caucho vulcanizado, en el cual los eslabones están formados por átomos de azufre. Los duro-plásticos son polímeros entrecruzados con una estructura tan rígida que al calentarse se descomponen o arden en lugar de fundirse [2].

- **Materiales Compuestos.**-Sustancias obtenidas por la combinación de dos o más materiales diferentes. Un material compuesto puede presentar propiedades mecánicas y físicas especiales, ya que combina las mejores propiedades de sus componentes y elimina sus defectos. Por ejemplo, el plástico reforzado con fibra de vidrio combina la alta resistencia de las delgadas fibras de vidrio con la ductilidad y la resistencia química del plástico; sin embargo, la fragilidad que presentan las fibras de vidrio aisladas no se manifiesta en el material compuesto. La

oportunidad para desarrollar productos para la industria automóvil y la ingeniería aeroespacial, así como otros usos recreativos, han mantenido el interés en este tipo de materiales. Pero los materiales compuestos también se utilizan en muchas otras aplicaciones, como en las obras públicas para construir puentes o reforzar pilares, y en productos biomédicos, como las prótesis.

Los materiales compuestos suelen elaborarse con fibras sintéticas integradas en una matriz de material que las rodea y las fija. El tipo de material compuesto más utilizado es el compuesto de material polimérico que consiste en fibras de un material cerámico, como el carbono o el vidrio, insertadas en una matriz plástica. Por lo general, las fibras ocupan alrededor del 60 por ciento del volumen en los compuestos de este tipo. También se utilizan matrices metálicas y cerámicas para sustituir a la matriz plástica; así se obtienen materiales más específicos, llamados compuestos de matriz metálica y compuestos de matriz cerámica respectivamente.

El componente fibroso de refuerzo de estos materiales puede consistir en fibras continuas o en segmentos cortos. Si se utilizan fibras cortas, estas deben ser de mayor diámetro. Se suelen utilizar fibras largas continuas para elaborar materiales destinados a estructuras de alto rendimiento. La resistencia específica (relación entre resistencia y densidad) y la rigidez específica (relación entre elasticidad y densidad) de los compuestos de matriz polimérica de fibras de carbono continuas, por ejemplo, pueden ser muy superiores a las muchas aleaciones metálicas convencionales. Los compuestos también pueden tener otras propiedades, como alta conductividad térmica o eléctrica o un bajo coeficiente de dilatación. Además, de acuerdo a la orientación de las fibras o la forma en que estén entrelazadas en la matriz, pueden fabricarse con propiedades estructurales específicas para usos concretos.

A pesar de presentar ventajas sobre los materiales convencionales, estos materiales tienen algunos inconvenientes. Por ejemplo, los materiales compuestos de matriz polimérica tienden a ser muy anisotrópicos, es decir, su resistencia, rigidez y otras propiedades físicas son diferentes de acuerdo a la orientación del material. Para ejemplificar, si se fabrica un material compuesto de matriz polimérica de manera que queden paralelas todas las fibras, el material será muy rígido en paralelo a las fibras, pero muy poco en la dirección perpendicular a ellas.

Estas propiedades anisotrópicas constituyen un reto importante para el diseñador que utilice estos materiales en estructuras que apliquen fuerzas multidireccionales a sus componentes. También es complicada la elaboración de uniones resistentes entre piezas de material compuesto.

La utilización generalizada de materiales compuestos no es posible aún debido a su alto costo de fabricación. En la actualidad el proceso de producción de estos materiales es un proceso muy laborioso. Sin embargo, a medida que se desarrollen y mejoren estas técnicas, será posible producir grandes volúmenes de materiales compuestos a menor costo, lo que ampliará la utilización de estos materiales en muchos otros campos.

Uno de los grandes avances en el estudio de los materiales es la producción de materiales que no existen de forma natural. El hombre utilizando su conocimiento de la relación entre estructura, composición y propiedades, ha ido modificando los materiales naturales para obtener nuevos materiales con propiedades específicas. Incluso se ha logrado proponer teóricamente la composición y estructura que se necesita para obtener dichas propiedades. Hasta ahora, algunos de estos materiales se han logrado sintetizar con éxito, mientras que otros siguen siendo investigados. Un ejemplo de este último caso es el nitruro de carbono. Basados en el uso de una regla semiempírica sobre un rango de materiales duros existentes, Liu y Cohen [8] predijeron que algunas formas cristalinas de C_3N_4 deberían tener valores de módulo de bulto cercanos, o quizá mayores, a los del diamante. Experimentalmente aún no se ha logrado sintetizar a dicho material, a pesar del gran esfuerzo que muchos investigadores han dedicado a ello. Sin embargo, a pesar de las dudas que se han generado respecto de la existencia de tal compuesto, la habilidad para sintetizar materiales con un valor grande de módulo de bulto es de gran interés porque tales sustancias pueden tener propiedades extremas, muy parecidas a las del diamante. Dado que la predicción teórica suponía un material meta-estable a presión y temperatura ambientales, la búsqueda del nitruro de carbono se inició con la tecnología de películas delgadas, que permite trabajar en condiciones extremas y por lo tanto es posible sintetizar fases meta-estables con relativa facilidad. La mayoría de los experimentos han producido películas de nitruro de carbono amorfo ($a - CN_x$), con contenidos de nitrógeno en un rango de cero a 40-50 por ciento, mucho menores a los supuestos teóricamente (57 % de nitrógeno). Estas se usan en la actualidad como cubiertas de discos duros y cabezas de lectura de computadoras. Además existe el interés de utilizarlas como sensores de gas y detectores de

rayos infrarrojos (IR). A pesar de estas aplicaciones tecnológicas incipientes, existen aún propiedades del nitruro de carbono amorfo que no son del todo comprendidas, como por ejemplo las propiedades ópticas, sus propiedades vibracionales y la razón por la que no se ha logrado sintetizar de manera cristalina.

El objetivo básico de este trabajo es tratar de explicar el comportamiento de la brecha óptica en películas de nitruro de carbono en función del contenido de nitrógeno y de las variables de depósito. Este estudio está motivado por las contradicciones aparentes que existen entre los diferentes trabajos publicados sobre las propiedades ópticas, en particular, la brecha óptica de a-CN. En algunos trabajos se reporta una disminución de la brecha a medida que aumenta el contenido de nitrógeno y en otros artículos se menciona un comportamiento opuesto. No existe hasta ahora una explicación clara a dichas variaciones en la brecha óptica, y es nuestro interés profundizar un poco más en cuáles son las condiciones del depósito que pueden promover que la brecha aumente.

Capítulo 2

Propiedades Ópticas de los Materiales

Las propiedades ópticas de los sólidos o, mejor dicho, los procesos físicos que transcurren en estos, cuando interactúan con una radiación electromagnética en la gama óptica de longitudes de onda, son muy variados. Las interacciones de la luz con el sólido se pueden clasificar en dos tipos: interacciones en las cuales se conserva la energía del cuanto de luz, e interacciones en las que la energía del cuanto se transforma [25], figura 2.1. Los metales son altamente reflejantes, mientras que el vidrio es transparente. Los procesos que ocurren cuando la luz interactúa con un sólido básicamente pueden clasificarse como:

♣ Reflexión (R)

Es un fenómeno que se produce cuando la luz choca contra la superficie de separación de dos medios diferentes (ya sean gases como la atmósfera, líquidos como el agua o sólidos) y está regida por la ley de la reflexión. La dirección en que sale reflejada la luz viene determinada por el tipo de superficie. Si es una superficie brillante o pulida se produce la reflexión regular en que toda la luz sale en una única dirección. Si la superficie es mate y la luz sale esparcida en todas direcciones se llama reflexión difusa. Y, por último, está el caso intermedio, reflexión mixta, en que predomina una dirección sobre las demás. Esto se da en superficies metálicas sin pulir, barnices, papel brillante, etc.

♣ Transmisión (T)

Se puede considerar una doble refracción. Si pensamos en un cristal; la luz sufre una primera refracción al pasar del aire al vidrio, sigue su camino y vuelve a refractarse al pasar de nuevo al aire. Si después de este proceso el rayo de luz no es desviado de su trayectoria se dice que la transmisión es regular como pasa en los vidrios transparentes. Si se difunde en todas direcciones tenemos la transmisión difusa que es lo que pasa en los vidrios translúcidos. Y si predomina una dirección sobre las demás tenemos la mixta como ocurre en los vidrios orgánicos o en los cristales de superficie labrada.

♣ Propagación

- Refracción

Que es el cambio de la velocidad de la luz con respecto al medio incidente y que ocasiona que el haz de luz incidente se deflece, sin afectar la intensidad de la luz.

- Absorción (A)

Que ocurre durante la propagación del haz en el medio si la energía de la luz incidente es resonante con las frecuencias de transición de los electrones de los átomos del material.

♣ Luminiscencia (L)

La luminiscencia es un fenómeno puramente cuántico que se debe a la absorción y reemisión de un fotón característico.

♣ Dispersión (D)

La dispersión depende de las inhomogeneidades de la muestra, que generan un cambio en la dirección de la luz reflejada o transmitida, dando como resultado, al igual que la absorción, una atenuación de la intensidad de la luz transmitida en una dirección.

Al estudiar las propiedades ópticas de los materiales sólidos debemos tomar en cuenta todas estas posibilidades, ya que el balance de energía implica que $R+T+A+L+D=1$, figura 2.2. Para una muestra uniforme y no luminiscente esto se reduce a $R+T+A=1$.

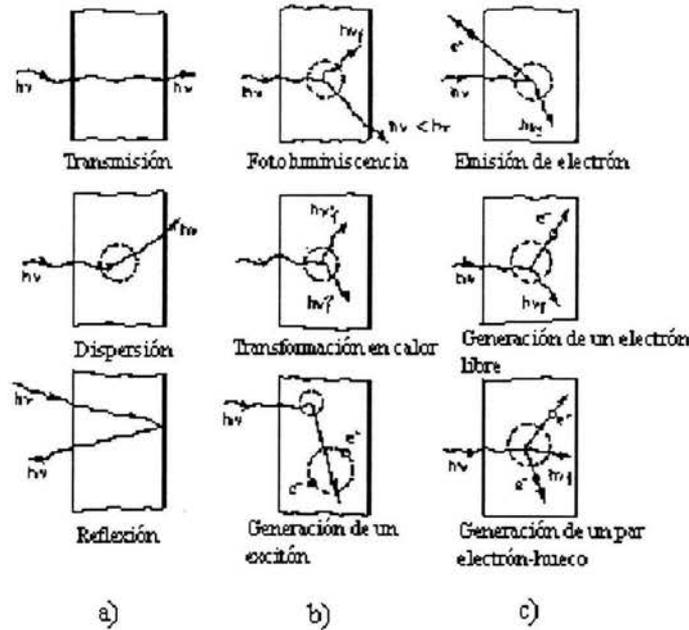


Figura 2.1: Procesos luminosos en un sólido: a, en los que se conserva la energía del fotón o cuanto de luz; b y c, procesos en los que la energía del cuanto se transmite al sólido (b, no eléctricos; c, eléctricos).

El coeficiente R , que representa la parte reflejada de la luz, se conoce como coeficiente de reflexión, y se determina por la relación

$$R = \frac{I_R}{I_0} \tag{2.1}$$

en donde I_R y I_0 representan la intensidad de la onda reflejada y de la onda incidente, respectivamente. De la ecuación 2.1 podemos observar que el coeficiente de reflexión es una cantidad adimensional, la cual suele expresarse en porcentaje. El coeficiente de transmisión tiene una definición parecida, si llamamos I_T a la intensidad de luz transmitida por la muestra, el coeficiente T que caracteriza la parte transmitida de la luz se escribe como en la ecuación 2.2,

$$T = \frac{I_T}{I_0} \tag{2.2}$$

y al igual que el coeficiente de reflexión, es una cantidad adimensional.

Todos los coeficientes ópticos son funciones de la longitud de onda de la luz incidente. La dependencia de $R(\lambda)$ o $R(h\nu)$ se denomina *espectro de reflexión*, y el de $T(\lambda)$ o $T(h\nu)$ *espectro de transmisión*. De estos espectros se puede estimar la variación de la absorción de la luz con respecto a la longitud de onda a través del coeficiente de absorción $\alpha(\lambda)$.

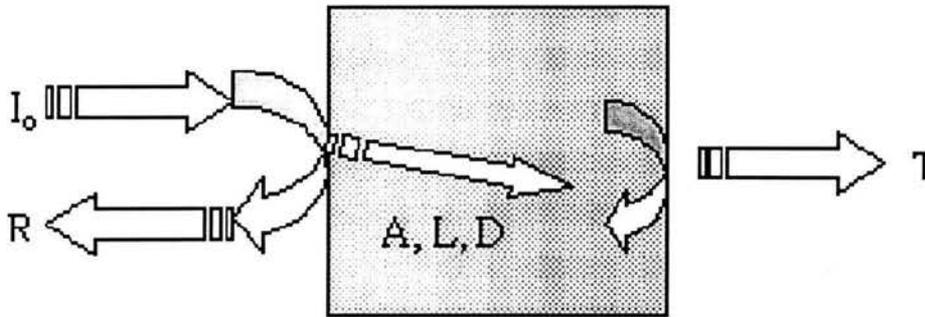


Figura 2.2: Esquema de los procesos luminosos en un sólido

2.1. Propagación

Como se ha mencionado anteriormente durante la propagación de la luz a través de un medio ocurren dos fenómenos, la refracción y la absorción. La absorción de la luz en el medio es una propiedad del material que es expresada en términos del coeficiente de absorción.

2.1.1. Coeficiente de absorción

La absorción de la luz por un medio óptico es cuantificada a través del coeficiente de absorción, α . El cual está definido como la fracción de potencia óptica absorbida en una unidad de longitud del medio. Si el haz se propaga en la dirección \mathbf{z} , y la intensidad de luz (potencia óptica por unidad de área) en la posición \mathbf{z} es $\mathbf{I}(\mathbf{z})$, entonces usando la ley de *Beer* podemos estimar el decaimiento de la intensidad en función de \mathbf{z} :

$$I(z) = I_0 e^{-\alpha z} \quad (2.3)$$

donde I_0 es la intensidad óptica incidente en $z = 0$.

Si consideramos que estamos trabajando con una onda electromagnética plana viajando en la dirección \mathbf{z} , podemos describirla en la siguiente forma:

$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{i(kz - \omega t)} \quad (2.4)$$

donde \mathbf{k} es el vector de propagación, el cual tiene la relación $\kappa = \frac{n\omega}{c}$ con el índice de refracción. Para materiales absorbentes es necesario considerar un índice de refracción con dos componentes (una parte real y otra parte imaginaria) es decir; un número complejo. Esto nos ayuda a describir de forma general las propiedades ópticas de los sólidos, ya que la parte real (índice de refracción) considera el cambio de la velocidad de la luz al pasar por el medio (o refracción) y la parte imaginaria (coeficiente de extinción) considera la absorción de la luz:

$$n = n + ik \quad (2.5)$$

$$\kappa = \frac{\omega}{c} (n + ik) \quad (2.6)$$

con lo que la ecuación de la onda nos queda como:

$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{i(\frac{\omega n}{c} - \omega t)} e^{-\frac{\omega k z}{c}} \quad (2.7)$$

Si calculamos la intensidad de la onda, que es solamente el módulo al cuadrado de la amplitud del campo eléctrico, tenemos

$$I(z) = I_0 e^{-2k \frac{\omega}{c} z} \quad (2.8)$$

donde I_0 es la intensidad incidente en $z = 0$.

Comparando (2.8) con la ecuación (2.3) deducimos que el coeficiente de absorción está determinado por

$$\alpha = 2k \frac{\omega}{c} = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (2.9)$$

Cabe hacer incapie en el hecho de que el coeficiente de absorción expresado en la ley de Beer depende del tipo de material con el que se trabaje, esto es, de la concentración (número de partículas o de átomos por unidad de volumen). El coeficiente de absorción nos da una relación entre el tipo de material y el decaimiento de la intensidad de la luz al viajar por un trozo de material, figura 2.3. En él se encuentra implícita información acerca de la concentración de átomos por unidad de volumen, la frecuencia o longitud de onda de la onda de luz incidente, y del coeficiente de extinción, que no es otra cosa que la parte imaginaria del índice de refracción. El carácter exponencial del debilitamiento de la luz en el sólido permite interpretar al coeficiente α como la probabilidad de la absorción de un fotón por una muestra de espesor unidad. De acuerdo con esto, la magnitud α^{-1} puede considerarse como la *longitud media del recorrido libre* del fotón en la sustancia.

Como se hizo notar anticipadamente, la absorción ocurre cuando la energía o frecuencia de la luz es resonante con las frecuencias de transición de los electrones de los átomos en el medio. En el caso de los átomos o moléculas de un gas, la absorción corresponde al paso de un estado base electrónico (o fonónico, sin embargo, nos limitaremos a considerar transiciones electrónicas) a otro de mayor energía, dando como consecuencia una línea de absorción. En un sólido, sin embargo, los átomos están altamente empacados unos con otros, con la distancia interatómica aproximadamente igual al tamaño de los átomos, de modo que los orbitales externos de los átomos interactúan fuertemente entre ellos, teniendo como consecuencia que los niveles discretos de los átomos libres se ensanchen formando bandas. Cada banda puede contener un máximo de electrones. Los electrones llenan las bandas hasta el nivel de *Fermi* (E_F), que corresponde al máximo nivel ocupado. En el caso de un material metálico (figura 2.4a), la máxima banda ocupada está medio llena, por

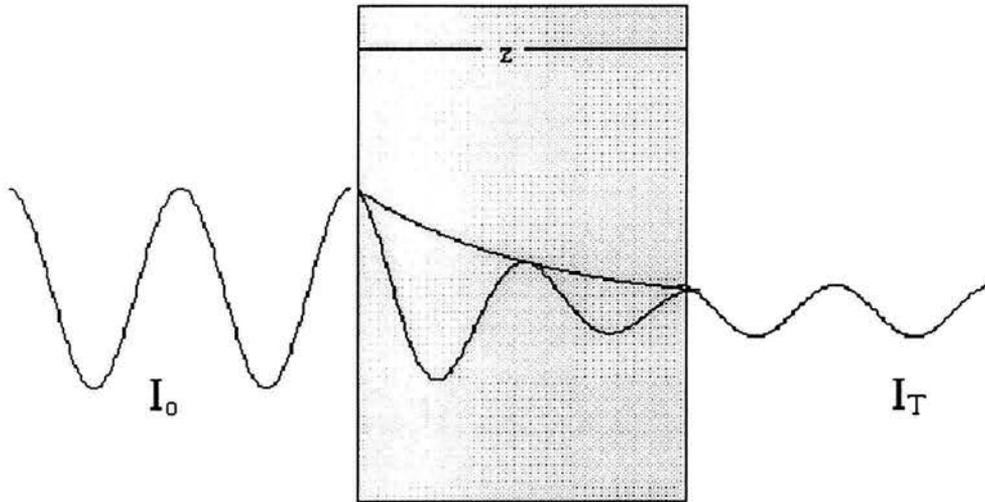


Figura 2.3: Esquematación del decaimiento de la intensidad de la luz al pasar a través del medio.

lo que el nivel de Fermi se encuentra en la mitad de una banda permitida. Los electrones con energías ligeramente menores al nivel de Fermi pueden ser fácilmente excitados (basta con la energía térmica a temperatura ambiente) a niveles desocupados y por lo tanto ser acelerados por un campo eléctrico, lo que le da la propiedad de alta conductividad y reflectividad a los metales. En el caso de un semiconductor o un aislante (figura 2.4b), la máxima banda ocupada está totalmente llena (banda de valencia) y la siguiente banda desocupada (banda de conducción) se encuentra a unos cuantos eV de energía. El nivel de Fermi se localiza entre la banda de valencia y la banda de conducción. El primer estado vacío se ubica en la banda de conducción, por lo que se requiere una pequeña cantidad de energía para excitar a los electrones y promoverlos a los lugares desocupados. Esta cantidad de energía constituye la **brecha óptica** del material, E_g . La diferencia entre un semiconductor y un aislante lo constituye el tamaño de la brecha prohibida, siendo ésta menor en los semiconductores ($E_g < 3 \text{ eV}$).

Al hacer incidir la luz sobre un semiconductor podemos darle energía suficiente a algunos de sus electrones de valencia para que hagan la transición de la banda de valencia a la banda de conducción, siempre y cuando la energía de la luz supere el tamaño de la brecha prohibida. Para energías

menores a la brecha, el material luce completamente transparente (máximo de transmisión) porque no se activa ningún mecanismo de absorción, pero a medida que aumentamos la energía del haz incidente los fotones incidentes tienen suficiente energía para promover electrones de la banda de valencia a la de conducción, presentándose así un borde de absorción en el espectro (disminución de la transmisión).

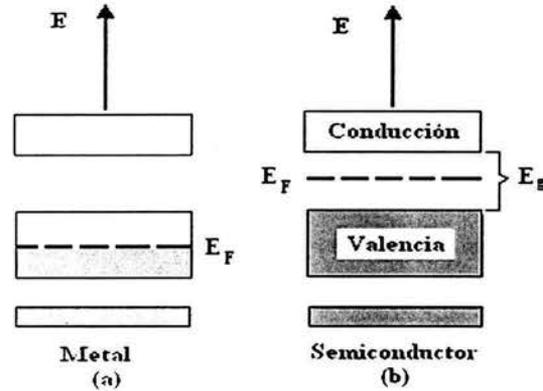


Figura 2.4: Bandas de conducción y de valencia, (a) en un metal, y (b) en un semiconductor.

En un sólido cristalino el borde fundamental de absorción es normalmente brusco, se pasa rápidamente de no absorción a una alta absorción, esto debido a que la simetría cristalina determina un cambio brusco en la densidad de estados accesibles para los electrones. Esto permite tener una brecha óptica (o brecha prohibida) bien definida. Mientras que en los materiales amorfos la no existencia del orden no permite un cambio brusco en la densidad de estados accesibles para los electrones, y dicha densidad cambia suavemente, figura 2.5. En este último caso el coeficiente de absorción varía lentamente con la energía y no es posible definir de manera precisa el tamaño de la brecha prohibida. Para materiales desordenados o amorfos se suele trabajar con dos definiciones para la brecha óptica, la *brecha Tauc* y la *brecha E_{04}* . En este trabajo se utiliza la definición E_{04} . La brecha E_{04} considera a la brecha óptica como la energía para la cual el coeficiente de absorción alcanza un valor de 10^4 cm^{-1} , valor típico de absorción que corresponde a muchos de los semiconductores cristalinos para energía $> E_g$ (a-Ge, a-Si, etc.) a transiciones

electrónicas entre estados extendidos de la banda de conducción y de valencia. Ésta se muestra esquemáticamente en la figura 2.5.

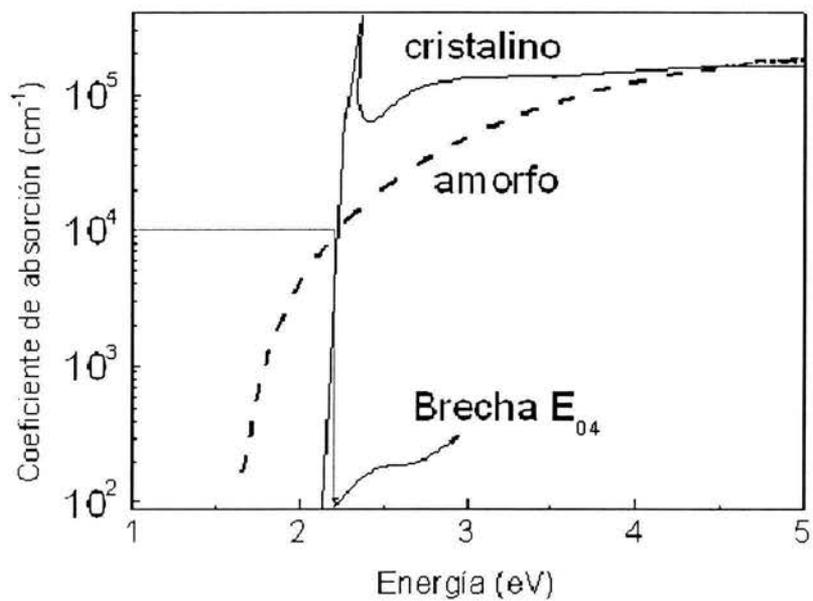


Figura 2.5: Esquema de la determinación de la brecha E₀₄.

Capítulo 3

Material

El nitruro de carbono amorfo producido en los laboratorios no tiene un símil en la naturaleza, es decir, no tenemos un material de referencia con el cual comparar, y dado que muchas de las técnicas de caracterización funcionan en base a comparaciones con materiales de referencia, la determinación de las propiedades físicas y estructurales del nitruro de carbono amorfo ha resultado bastante compleja. Desde el punto de vista químico a quien más se asemeja es al carbono, ambos átomos pueden formar enlaces con diferentes hibridaciones. Además, experimentalmente, las películas de carbono amorfo ya habían sido ampliamente estudiadas, y de hecho, las técnicas de producción del nitruro de carbono se basaron en las mismas técnicas ya empleadas para producir carbono amorfo, con alguna modificación para incorporar el nitrógeno. El nitrógeno se planteaba como un posible elemento para dopar al carbono amorfo y ampliar así sus posibilidades como material semiconductor con utilidad tecnológica. Se puede decir entonces que el carbono amorfo sirvió como material de referencia para el nitruro de carbono, y las propiedades de éste último se intentaron, y se siguen intentando explicar, basándose en el comportamiento del carbono amorfo. Por lo que aquí se presenta un resumen de las propiedades del carbono amorfo como antecedente para entender los factores que podrían afectar a las propiedades ópticas del nitruro de carbono.

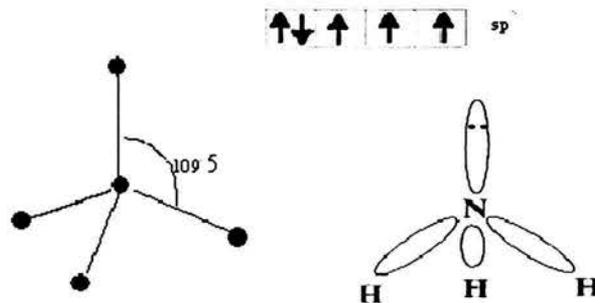
3.1. Enlaces en el carbono y nitrógeno

Como ya se ha mencionado, las formas cristalinas más comunes del carbono son el grafito y el diamante, sin embargo existen otras también muy conocidas pero que se producen en el laboratorio, tales como: *los nanotubos, los fulerenos o diamante de estructura hexagonal*, de gran interés en la actualidad.

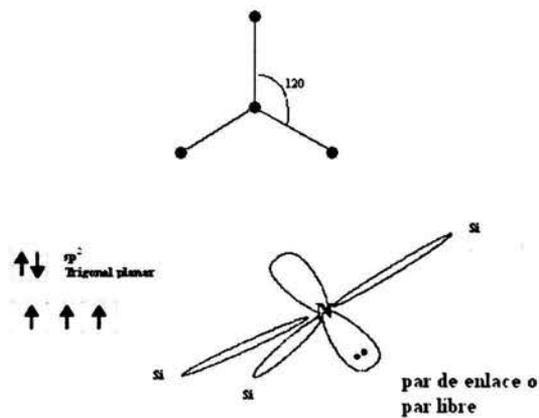
Esta diversidad del carbono se debe a su capacidad para formar diferentes tipos de enlace. Este elemento presenta tres estados de hibridación¹. El carbono en su estado base mientras permanece como un átomo libre tiene una configuración $1s^2, 2s^2, 2p^2$. En el momento en que dos átomos se encuentran lo suficientemente cerca, las condiciones energéticas son favorables para ellos y se juntan formando una molécula. Tan pronto sucede el enlace los átomos comparten sus electrones más externos formando orbitales moleculares. Para el carbono y el nitrógeno es posible encontrar tres tipos de hibridaciones:

- **Enlace sp^3 .**- En este caso los orbitales s y p de los electrones de valencia forman cuatro orbitales con la misma energía, los cuales están localizados en ángulos equidistantes (ángulo tetrahedral 109.5°). Estos son los llamados enlaces sp^3 y cada átomo tiene de este modo cuatro enlaces σ con cuatro vecinos equidistantes. Ejemplos de este tipo de enlace se observan por supuesto en el diamante, el cual se encuentra enteramente hecho de átomos de carbono; y el metano. Para el nitrógeno se encuentran estos enlaces en la molécula de amonio, donde uno de los orbitales queda sin enlazarse y se le conoce como “par libre o par de enlace (lone pair)” [30].
- **Enlace sp^2 .**- En este caso los cuatro electrones de valencia de cada átomo de carbón ocupan tres orbitales σ equidistantes (en un ángulo de 120° uno de otro) y un orbital π , el cual es ortogonal al plano que contiene a los orbitales σ . Los electrones π se encuentran delocalizados. De aquí que estos puedan moverse libremente a través de los planos del grafito. Esto explica la variedad de valores de conductividad anisotrópica del grafito. En nitrógeno este tipo de enlace es un poco más complicado, pues puede variar de ser un enlace planar formando

¹Hibridación: es la mezcla de orbitales puros para generar un nuevo tipo de orbitales denominados **híbridos**, los cuales son diferentes tanto en energía como en orientación de los que les dieron origen.

Figura 3.1: Enlaces sp^3 .

tres enlaces σ y dejando a dos electrones sin enlazar en un orbital perpendicular a dicho plano (como el nitruro de silicio, figura (3.2)) hasta formar enlaces dobles en anillos aromáticos.

Figura 3.2: Enlaces sp^2 .

- **Enlaces sp .**- Dos electrones forman enlaces σ estables con los átomos del “vecindario” mientras que los otros dos átomos de valencia forman enlaces π más débiles, los cuales son ortogonales a los enlaces σ . Este enlace se encuentra en la molécula de acetileno y el nitrógeno molecular.



Figura 3.3: Enlaces sp

Esta diversidad de enlaces da lugar a que entre el nitrógeno y el carbono puedan existir hasta nueve configuraciones posibles, como se esquematiza en la figura 3.4.

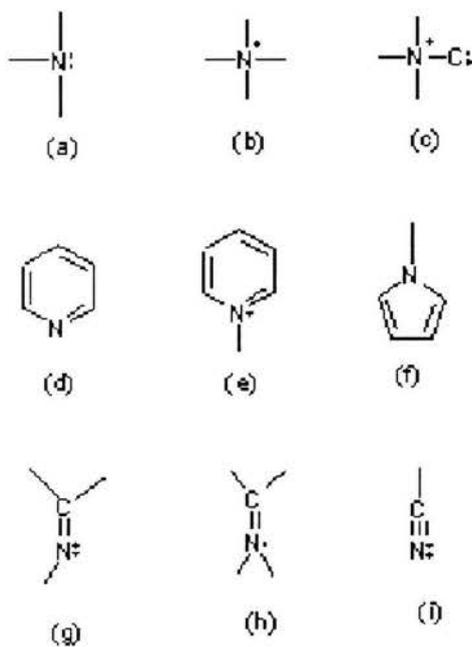


Figura 3.4: Se muestra el tipo de configuraciones en las que se puede encontrar al carbono y nitrógeno.

3.2. Películas de carbono amorfo

Sin duda alguna si uno no está familiarizado con la química puede sorprenderse de saber que el grafito y el diamante, dos formas cristalinas con

diferentes propiedades y las más comunes en la naturaleza, están constituidas por el mismo elemento, el carbono. Aunque en esencia así es, la forma en la que se encuentran distribuidos los átomos que conforman el cristal crea una formidable diferencia entre ambos materiales, lo que se puede corroborar en la tabla 3.1.

Forma	sp ³ (%)	H(%)	Densidad ($\frac{gf}{cm^3}$)	Brecha óptica (eV)	Dureza (Gpa)
Diamante	100	0	3.515	5.5	100
Grafito	0	0	2.267	0	
C ₆₀	0	0		1.6	
Vitreo C	0	0	1.3-1.55	0.01	3
Evaporado C	0	0	1.9	0.4-0.7	3
Espurreado C	5	0	2.2	5.5	
ta:C	80-88	0	3.1	2.5	80
ta-C:H	70	< 30	2.4	2.0-2.5	50
a-C:H duro	40	30-40	1.2-1.6	1.1-1.7	10-20
a-C:H suave	60	40-50	1.6-2.2	1.7-4	< 10
Polietileno	100	67	0.92	6	0.01

Cuadro 3.1: Comparación de la mayoría de las propiedades del carbono amorfo respecto de los siguientes materiales referidos: diamante, grafito, C₆₀ y polietileno.

Mientras el grafito está constituido por una rejilla completa de enlaces sp², el diamante se encuentra conformado de una rejilla tridimensional de enlaces sp³. Las propiedades físicas extremas del diamante derivan de sus fuertes enlaces σ orientados. El diamante es un semiconductor con una brecha óptica de 5.5 eV, tiene el modulo de volumen más grande de cualquier sólido, la densidad atómica más alta, la conductividad térmica más alta a temperatura ambiente, el coeficiente de expansión térmico más pequeño, y la mayor velocidad limite para electrones y hoyos de cualquier semiconductor [6]; el grafito mientras tanto no tiene brecha óptica, es un semimetal, y es un material extremadamente suave, muy útil por sus propiedades como lubricante sólido.

3.3. Clasificación de las películas de carbono amorfo

En el caso de las películas de carbono amorfo se ha encontrado que estas consisten de átomos de carbono enlazados en cualquiera de las hibridaciones, sp^2 o sp^3 (sp^1 no se ha observado), sin formar una estructura ordenada. Por otro lado, dado que muchas de las técnicas utilizadas para su formación involucran la disociación de un gas hidrocarburo, se ha encontrado que se pueden formar películas hidrogenadas con contenidos que varían entre 30 y 60 %. Después de muchos años de estudio (~ 25 años) se han logrado clasificar sus propiedades de acuerdo a su contenido de enlaces sp^3 y su contenido de hidrógeno, lo que se puede observar en el diagrama de tres fases presentado en la figura 3.5 y en la tabla 3.1.

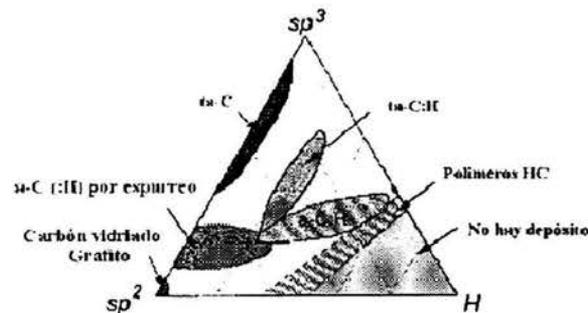


Figura 3.5: Diagrama de tres fases de los enlaces en las mezclas de carbono amorfo hidrogenado. Las puntas corresponden al grafito (sp^2), diamante (sp^3) e hidrocarburos (H).

Las películas no hidrogenadas se conocen como a-C (carbono amorfo) o ta-C². Similarmente, en el caso de películas hidrogenadas, se utilizan a-CH

²la t se utiliza para especificar que son películas con un alto contenido de enlaces tipo diamante o tetraédricos.

para las películas con menor contenido de enlaces tipo diamante y **ta:CH** para aquellas con alto contenido de enlaces tetraédricos **C-C**.

En lo que respecta a las propiedades mecánicas, en general se puede decir que una película de carbono amorfo es más densa y más dura entre mayor sea el contenido de enlaces sp^3 y menor contenido de hidrógeno se encuentre en su "estructura". Cabe mencionar que en el contenido de enlaces sp^3 en la tabla 3.1 no se puede distinguir entre enlaces $CCsp^3$ y $CHsp^3$, por lo que se observa que en las películas de carbono hidrogenado la fracción de sp^3 aumenta con el contenido de hidrógeno, pero la densidad y dureza disminuyen, indicando que son los enlaces $CHsp^3$ los que predominan a alto contenido de hidrógeno.

3.4. Propiedades ópticas de las películas de a-C y a-CN

El caso de la brecha óptica es un poco más complicado, pues depende además de la fracción de enlaces sp^3 , de cómo estén distribuidos los enlaces sp^2 . Podemos ver, en la tabla 3.1, que hay películas super duras, con una brecha óptica muy amplia (80 GPa y 2.5 eV) como películas suaves con brecha más grande (< 10 GPa y 4.0 eV). Un punto importante que se ha demostrado es que las propiedades electrónicas y ópticas están básicamente dominadas por los enlaces sp^2 , debido a que en el diagrama de energías estos se encuentran más cerca de el nivel de Fermi, como se muestra en la figura 3.6, en la que se gráfica la densidad de estados electrónicos en función de la energía. Una de las teorías propuestas para explicar las propiedades optoelectrónicas del carbono amorfo es la teoría de aglomeraciones de enlaces sp^2 , que propone que es energéticamente favorable formar grandes cúmulos de enlaces sp^2 ³ en lugar de tener enlaces sp^2 y sp^3 uniformemente distribuidos, como se muestra esquemáticamente en la figura 3.7. De acuerdo a esta teoría la brecha óptica depende del tamaño de dichos cúmulos y de la fracción de enlaces sp^2 , *brechas más amplias corresponden a fracciones bajas de enlaces sp^2 y/o pequeños cúmulos de sp^2 , mientras que al aumentar la fracción de sp^2 y formar cúmulos de mayor tamaño, la brecha se reduce*. Si bien se ha demostrado que esta aproximación es bastante burda, permite visualizar como se modifica la brecha óptica en los recubrimientos de carbono amorfo y explica bastante bien los resultados experimentales.

³Pequeñas moléculas aromáticas formadas por anillos grafiticos.

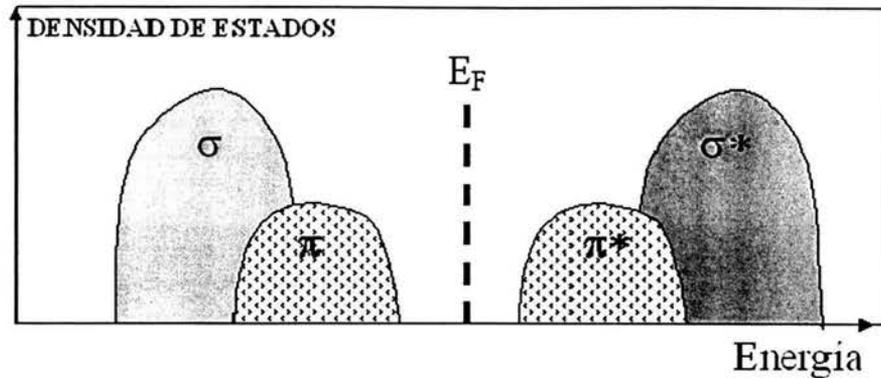


Figura 3.6: Densidad de estados como función de la energía.

Una prueba de la existencia de las aglomeraciones la proporciona la espectroscopia Raman, que presenta en el caso de carbono amorfo dos picos característicos D (desorden) y G (grafítico). El pico G se debe a los enlaces sp^2 ya sea en cúmulos (figura 3.8a) o en cadenas, mientras que el pico D es resultado de un modo de vibración de los anillos aromáticos (figura 3.8b), por lo que el aumento en la intensidad relativa del pico D indica un aumento de aglomeraciones aromáticas. De aquí que la brecha óptica en películas de carbono amorfo se relacione directamente con la fracción medida de enlaces sp^2 y con la intensidad relativa del pico D, como se muestra en la figura 3.9 donde se demuestra experimentalmente para diferentes tipos de películas de carbono amorfo la dependencia de la brecha óptica con la fracción de enlaces sp^2 , figura 3.9a, y con el aglomeramiento de los enlaces sp^2 , figura 3.9b.

Los intentos por utilizar este mismo modelo en el nitruro de carbono han demostrado que no es aplicable, ya que en ocasiones se obtienen películas con alto contenido de sp^2 y una alta aglomeración de enlaces sp^2 pero con una brecha óptica amplia, contradiciendo lo que se esperaría de acuerdo a la figura 3.9. Las brechas ópticas reportadas en trabajos publicados de películas de nitruro de carbono fluctúan entre los 0 y 3 eV, sin que en ninguno se discuta los mecanismos para tal dispersión. Una recopilación para las brechas publicadas en películas de CN no hidrogenadas deja ver claramente que el comportamiento es bastante peculiar: en algunos casos la energía de la brecha óptica disminuye en tanto que el contenido de nitrógeno aumenta [22] y se ha observado además un comportamiento semimetálico [22], mientras que en otros reportes la tendencia es exactamente la opuesta, figura 3.10.

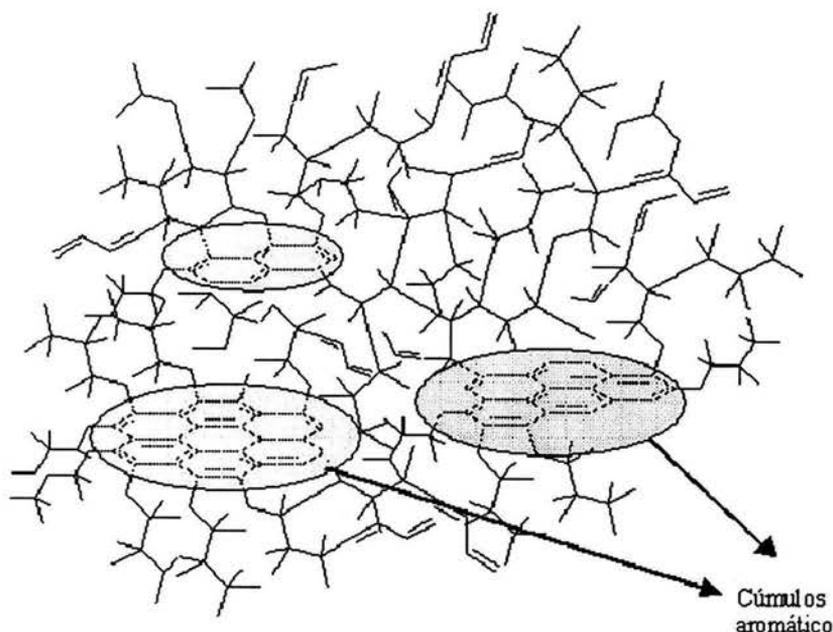


Figura 3.7: Aglomeraciones de enlaces sp^2 .

Esto ha conducido a falsas interpretaciones en términos de la existencia de nanocristales de C_3N_4 que modifican la brecha, pero que en realidad no han sido detectados por ningún método.

El propósito de este trabajo es demostrar claramente que ambos materiales se comportan de manera diferente y por lo tanto no se pueden aplicar los mismos modelos. La elaboración de un nuevo modelo exige un estudio más profundo que será realizado por mi supervisora, tomando mis muestras como base.

3.5. Películas de nitruro de carbono

El estudio de los sólidos de nitruro de carbono data de hace poco más de un siglo, cuando *Gay-Lussac* descubrió el paracianogeno. El material fue considerado problemático para producirlo químicamente debido a que en sus

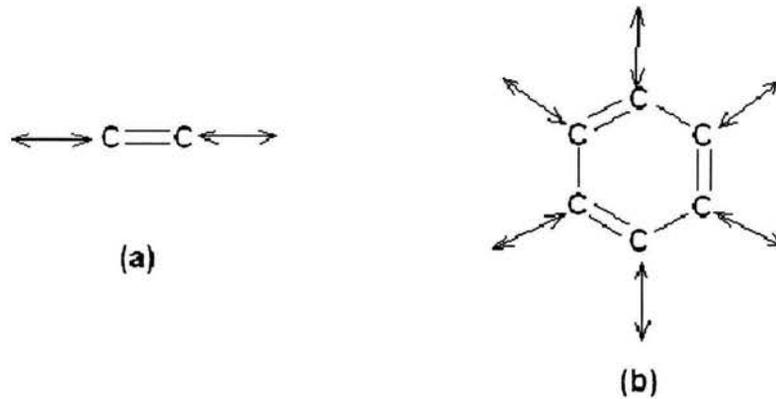


Figura 3.8: Modos vibracionales de los enlaces sp^2 , (a); y de los anillos aromáticos de enlaces sp^2 , (b).

reacciones interviene el cianuro (C_2N_2), y se encontró que era muy difícil de disolver. El primer intento deliberado de producir películas de nitruro de carbono lo llevó a cabo probablemente Cuomo et al. [8] en 1979. Este grupo propuso una estructura polimérica plana para el material, similar a lo que propusieron *Bircumshaw* y otros autores [8] para el paracianogeno. Sin embargo, el interés en este material no se hizo evidente sino hasta que *Liu* y *Cohen* [8] en un trabajo teórico de 1989 indicaron que las propiedades de fase cristalina C_3N_4 deberían ser similares o superiores a las del diamante. Este resultado que se encuentra hoy bien conocido ha estado estimulando muchos de los trabajos de investigación dirigidos para encontrar un método adecuado para reproducir el cristal sintético C_3N_4 . En un principio, el trabajo teórico fue motivado por un modelo empírico desarrollado para estimar el modulo de bulto de los materiales enlazados tetraédricamente. Este modelo asegura que los sólidos con alto modulo de bulto deberían ser encontrados en formas cristalinas con enlaces cortos, covalentes y de baja ionicidad entre los constituyentes. El enlace C-N y los enlaces tetraédricos basados en este enlace son candidatos obvios de sólidos con una alta compresibilidad.

A la fecha varias estructuras del tipo C_3N_4 han sido propuestas y estudiadas: una hexagonal $\beta - C_3N_4$, $\alpha - C_3N_4$ (análoga a $\beta - Si_3N_4$ y $\alpha - Si_3N_4$), una estructura Zinc-blende defectuosa C_3N_4 con vacantes de carbono, una C_3N_4 cúbica y dos formas romboidales tipo grafito. Adicionalmente, una

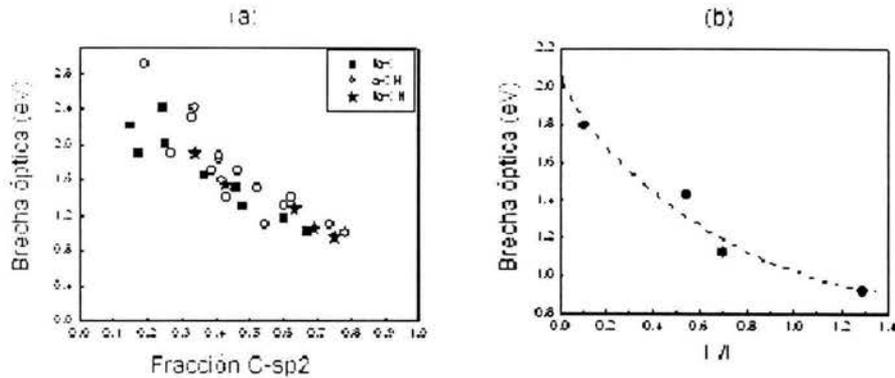


Figura 3.9: La brecha como función del contenido de enlaces sp^2 , (a); y de la fracción $\frac{I_D}{I_G}$, (b) [22].

variedad de compuestos de nitruro de carbono y estructuras pueden ser posibles: formas monoclinicas o triclínicas de CN, paracianogeno tipo CN, C_5N_4 romboidal, grafito tipo C_3N , C_4N_2 cúbico y monoclinico, y nanotubos de grafito con C_3N_4 y CN. Fang ha descrito en detalle estos compuestos pero hay que tener en cuenta que un depósito dado consistirá de una combinación de compuestos de diferente composición y estructura[8].

Varias técnicas teóricas han sido aplicadas en el estudio de diferentes nitruros de carbono, incluyendo una miscelánea de métodos dinámico moleculares, primeros principios de pseudopotenciales, rutinas basadas en la propuesta de Hartree-Fock y las aproximaciones de densidad local, etc. El cálculo de la energía de cohesión para todos los compuestos de C_3N_4 indica que estos deberían ser, al menos, meta estables. Más aún, a partir de este trabajo (Fang) es claro que el bajo modulo de bulo de las estructuras tipo grafito son las más estables y que las otras cuatro formas de alta densidad son similares pero con más baja estabilidad. Existe una discusión para determinar cuál de las cuatro es la más estable, también para precisar los valores de sus modulos de bulo. Los valores más recientes son 448, 496, 425 y 437 GPa para el compuesto de zinc-blende defectuoso, el cúbico, las formas α y β de C_3N_4 , respectivamente. Como puede notarse, estos valores son similares, o mayores en algunos casos, a los del diamante 443 GPa. En forma análoga, la velocidad del sonido en $\beta - C_3N_4$ ha sido estimada en un valor muy alto, $\sim 10^6 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$,

lo que significa que el material debería tener una alta conductividad térmica. La brecha de banda de todos los materiales C_3N_4 de alta densidad están especuladas en un rango de 3-4 eV.

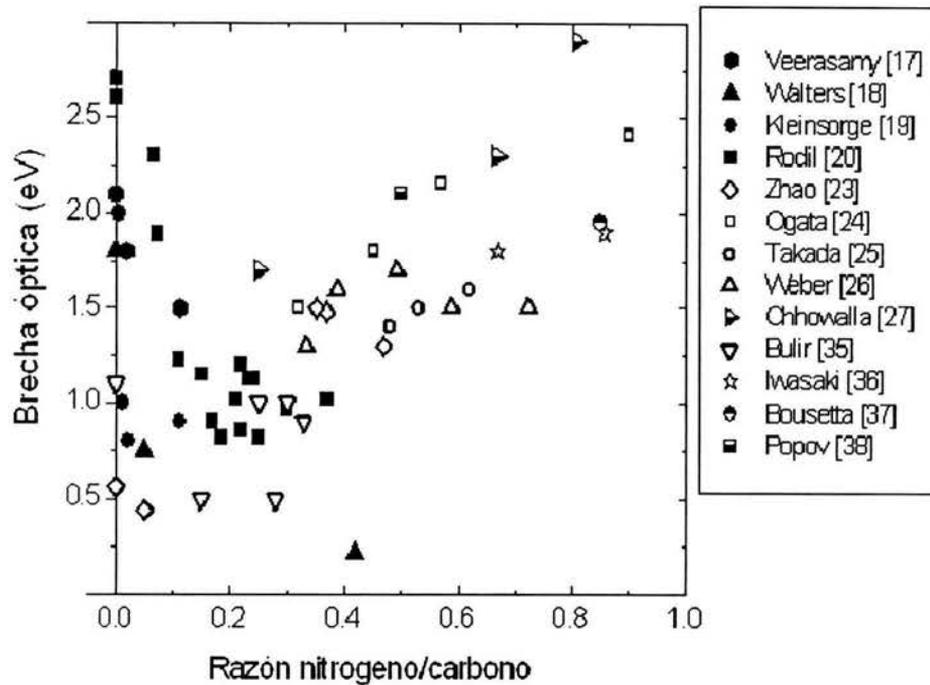


Figura 3.10: Recopilación de las brechas publicadas por varios de los trabajos sobre nitruro de carbono no hidrogenadas.

Además se ha observado que en películas de nitruro de carbono no hidrogenadas ($a\text{-CN}$) la brecha no tiene una correlación directa con la fracción sp^2 [22] ni con el porcentaje de nitrógeno; como se puede ver en las figuras 3.11 y 3.12. La figura 3.11a muestra la variación con el contenido de nitrógeno, mostrando que a partir de fracciones $\frac{N}{C}$ mayores a 0.15 la brecha no se modifica, y la figura 3.11b sugiere una relación similar en función de la fracción de enlaces sp^2 presentes en la muestra. De manera semejante en la figura

3.12 se puede notar claramente que la brecha óptica se hace independiente del aglomeramiento de los enlaces sp^2 , mostrando un comportamiento muy diferente al visto en la 3.9b correspondiente a las películas de carbono amorfo no nitrogenadas.

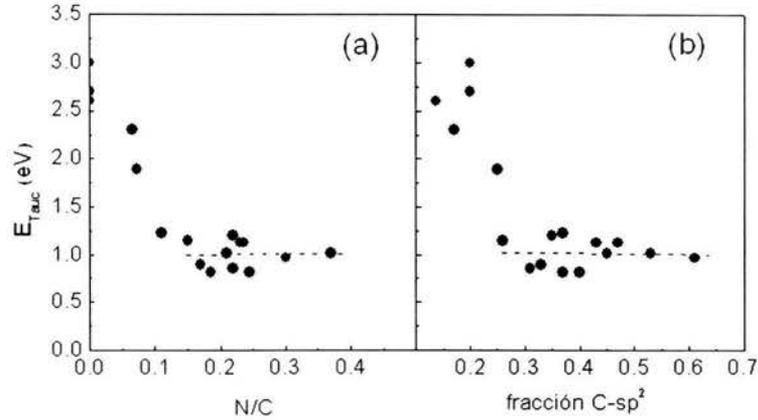


Figura 3.11: Brecha en películas de a-CN no hidrogenadas, como función de la fracción N/C, (a); y en función de los enlaces sp^2 , (b).

Con estas gráficas se demuestra que el uso de los modelos del carbono amorfo no son aplicables al nitruro de carbono, sin embargo es muy común encontrar publicaciones en las que esto no se toma en cuenta. Las causas del aumento de la brecha óptica no están claras y tampoco lo están las condiciones de depósito bajo las cuales se promueve la apertura de la brecha. Por lo que en el planteamiento del presente trabajo investigamos las condiciones de depósito que favorecen el aumento en la brecha con el contenido de nitrógeno. Para lograr esto hacemos un estudio sistemático del comportamiento de la brecha bajo diferentes condiciones de depósito y siempre comparando con la película correspondiente de carbono.

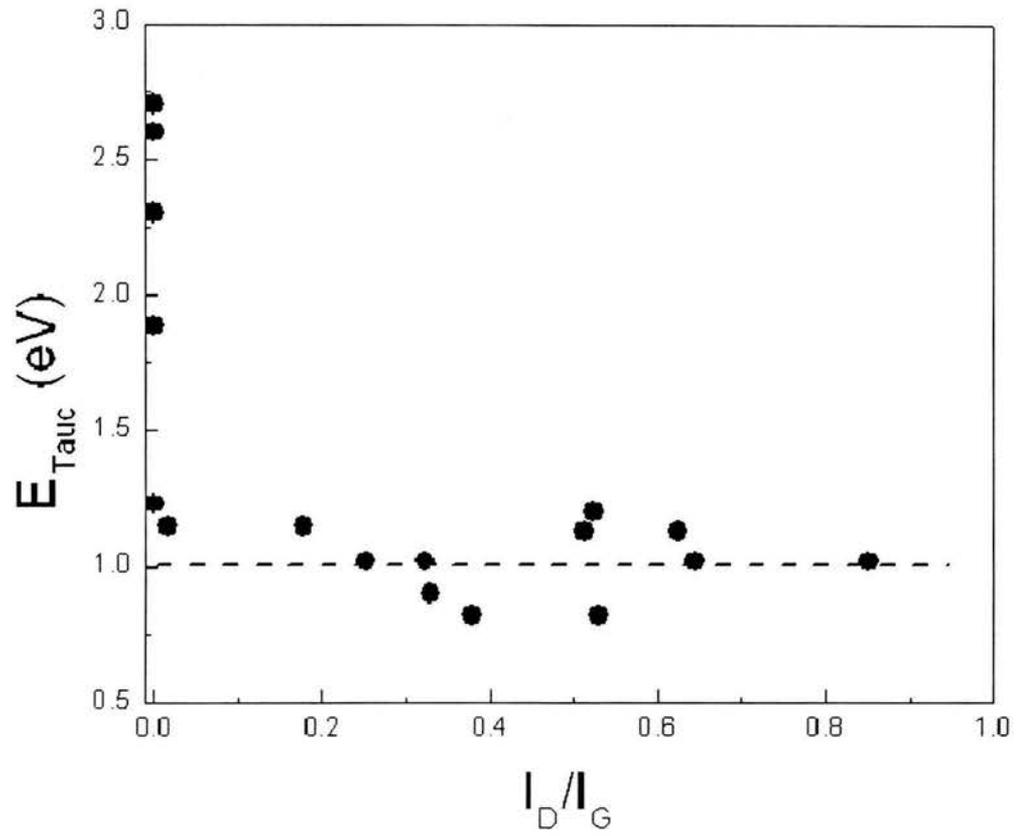


Figura 3.12: Brecha en nitruro de carbono no hidrogenado vs las aglomeraciones de enlaces sp^2 .

Capítulo 4

Sistema de depósito

Las películas delgadas pueden ser depositadas sobre sustratos metálicos o no metálicos, para ello se pueden utilizar un gran número de técnicas, entre las cuales se pueden encontrar las siguientes[21]:

1. Electrodepósito
2. Precipitación química, notablemente de plata
3. Descomposición térmica sobre un sustrato caliente de un metal haluro (o haluro metálico) o un gas carbonizado metálico
4. Explosión de alambres en un gas inerte, y la técnica principal para el depósito de metales o dieléctricos
5. Reacción química de un haluro metálico en vapor de agua para formar un óxido metálico
6. Espurreo catódico de metales u óxidos metálicos en una descarga incandescente a baja presión
7. Evaporación en vacío de metales y compuestos térmicamente estables

Elegir una técnica de recubrimiento en particular depende de varios factores, el tipo de sustrato sobre el que se va a depositar, la sustancia a depositar, la estructura de la película, el espesor y la distribución que se requiere.

La deposición física en fase de vapor (PVD, por sus siglas en inglés) es junto a CVD (Chemical Vapor Deposition) una de las técnicas más utilizadas

en la generación de recubrimientos finos. El mecanismo para generar y transportar el vapor del material, y la forma en que luego será depositado sobre el sustrato es fundamentalmente la diferencia entre PVD y CVD. Los procesos PVD puros utilizan medios físicos para obtener directamente las especies de un material denominado blanco, evaporarlas y depositarlas sobre el sustrato, es decir, no hacen falta reacciones químicas para sintetizarlas de algún otro compuesto gaseoso como en CVD. Por tal motivo es un proceso que requiere menor temperatura que el CVD y es posible aplicarlo a materiales que no pueden ser expuestos a altas temperaturas porque experimentan un cambio de fase (como el acero rápido, por ejemplo). En contraparte, dado que el transporte de las especies se realiza por medios físicos, es necesario el alto vacío para que el camino libre medio de los átomos y moléculas supere la distancia *blanco-sustrato* y las dimensiones de la cámara de trabajo. Sin embargo, la ventaja de las bajas temperaturas (con las facilidades técnicas que ello implica) y la ausencia de residuos de reacciones químicas han estimulado el crecimiento de las técnicas PVD.

Las técnicas PVD asistidas por plasma han significado un aumento importante en la eficiencia de las técnicas tradicionales debido fuertemente a la condición de no equilibrio del plasma que permite generar especies reactivas a relativamente bajas temperaturas y aumentar la velocidad de deposición, por la presencia de iones que pueden ser acelerados eléctricamente hacia el sustrato.

4.1. Técnicas de PVD

Los procesos básicos y tradicionales de deposición por PVD son *evaporación* y *sputtering*. En *sputtering*, el bombardeo de un material "blanco" con iones incidentes permite arrancar directamente átomos del material que luego serán depositados en el sustrato. Este tipo de proceso puede, o no, ser reactivo. El proceso es reactivo si el plasma contiene un gas que va a reaccionar con el material del blanco para formar compuestos que se depositarán en el sustrato. Un ejemplo no reactivo de proceso PVD es la deposición de películas metálicas: de un blanco de un metal puro se obtienen átomos por evaporación o *sputtering* y en el plasma (de un gas inerte como el Ar) son activados y transportados al sustrato. En un proceso PVD reactivo, el material extraído reacciona con por lo menos uno de los gases del plasma y forma un compuesto a depositar. Ejemplos de esto son la deposición

de óxidos (blanco de metal puro que contenga oxígeno), nitruros o carburos (plasmas que contienen nitrógeno y/o algún hidrocarburo). Sin embargo, los procesos PVD son eminentemente físicos dado que no necesitan una reacción de descomposición para obtener alguno de los elementos que componen la película. Lo anterior no quiere decir que no estén presentes algunas reacciones químicas elementales producidas en la interfase substrato-película o en los procesos de evaporación-condensación; pero en ninguno de los casos representa una parte fundamental del proceso ni tienen la complejidad de las reacciones químicas de los procesos CVD.

4.2. Plasma

El plasma es el fluido del cual están constituidas las estrellas y ahora los astrónomos saben que el espacio interplanetario, interestelar e intergaláctico también está ocupado por plasmas. Considerando esto último se puede decir que el 99.98 % de la materia en el universo está en fase de plasma. Dentro de los plasmas, el elemento más común es el hidrógeno.

Saber que las estrellas y el espacio interestelar son de plasma no nos ayuda a comprender ¿qué es un plasma? Para dar una definición sintetizada y general se puede decir que un plasma es un tipo especial de gas ionizado, aclarando que *no cualquier gas que contenga átomos ionizados es un plasma*. El fenómeno de la ionización ocurre cuando un átomo pierde, al menos, uno de los electrones que rodean al núcleo. Cuando la mayoría de los átomos de un gas a muy alta temperatura son ionizados, el gas se convierte en dos nuevos fluidos; uno de ellos formado por los electrones libres y otro, mucho más denso, formado básicamente por los iones de los átomos. Ambos fluidos coexisten e interactúan formando lo que se conoce como un plasma. Los fluidos constituyentes tienen cargas opuestas, pero la carga total del plasma es cero. Además, se puede decir que el fluido electrónico es relativamente más caliente que el nuclear, ya que los electrones libres tienen una mayor energía cinética, dado que, aunque su masa es mucho menor que la de los iones, su velocidad es mucho mayor.

En general se considera que el cuarto estado de la materia es el estado de *plasma*. Esto se debe a que si se toma un gas constituido por átomos y/o moléculas neutros y se le proporciona suficiente cantidad de energía éste responderá empleando la energía suministrada en romper los enlaces atómicos que une a los electrones con sus núcleos. Los átomos se empiezan a ionizar y

aparecen en el gas partículas con carga eléctrica, iones y electrones. Dado que esto sucede a muy altas temperaturas (decenas de miles de grados Kelvin) cuando el número de estas partículas es lo suficientemente grande lo que se obtiene al final es un plasma, figura 4.1. Considerando que el proceso de ionización antes descrito supone un nivel energético superior al de las otras tres fases, se puede decir sin lugar a dudas que el plasma es la siguiente fase termodinámica o el siguiente estado de agregación a los tres comunes: sólido, líquido y gaseoso.



Figura 4.1: Plasma de argón.

Debe aclararse que, a diferencia de lo que ocurre en los otros estados de la materia, no existe una *transición de fase* entre el gas y el plasma sino que se produce una variación continua, aunque relativamente brusca, en el grado de ionización, y por lo tanto, no puede definirse un valor de temperatura preciso en el cual el gas cambia al estado de plasma. Por otro lado, en determinadas condiciones (las que no se mencionan aquí porque no son de nuestro interés) pueden tratarse como plasmas sistemas tales como los electrones de conducción de los metales o el mercurio líquido.

Una definición un poco más rigurosa sería la siguiente: un plasma es un gas *cuasineutro* de partículas ionizadas que presentan un *comportamiento colectivo* y en el cual la energía potencial de una partícula típica debida a la interacción con su vecino próximo es mucho menor que su energía cinética. En esta definición el término comportamiento colectivo significa que las interacciones electromagnéticas (de largo alcance) determinan las propiedades estadísticas del sistema. Esto constituye una diferencia importante respecto a los gases ideales en donde las partículas interactúan sólo a través de choques elásticos. El término cuasineutro significa que desde el punto de vista macroscópico el número de cargas positivas y negativas es aproximadamente igual.

Los plasmas de interés para procesamiento son formados y mantenidos por campos eléctricos alternos o continuos. En el caso de campos alternos las frecuencias típicas van desde los 100 kHz, en la zona de baja frecuencia; a 13.56 MHz en el rango de radio frecuencias, hasta 2.45 GHz en el rango de las microondas. El campo eléctrico acelera a los electrones que, debido a su menor masa, incrementan su energía cinética más rápidamente que los iones. La transferencia de energía mediante colisiones elásticas a partículas pesadas a cargo de los electrones (ion, átomo, molécula) es muy lenta debido a la enorme diferencia de masa. En consecuencia, a baja presión (baja frecuencia de colisión) los electrones pueden acumular suficiente energía como para producir ionización y excitación en las colisiones con partículas pesadas. De este modo se hace posible la creación de especies muy reactivas (radicales, átomos libres) que intervienen en reacciones químicas e interactúan con superficies. Lo que explica el uso de los plasmas en un gran número de procesos.

4.3. Procesos de sputtering

El sistema de depósito de espurreo tiene un funcionamiento sencillo, básicamente consiste en un sistema conformado por un blanco, un plasma y un sustrato, figura 4.2.

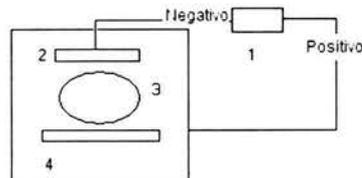


Figura 4.2: Sistema de espurreo. 1 fuente de poder, 2 blanco, 3 plasma, 4 sustrato.

Si se emplea Ar como plasma dentro de la cámara¹, al establecerse una diferencia de potencial entre el blanco y la cámara, el gas se comenzará a

¹El inicio de la ionización se puede llevar a efecto debido a la presencia de electrones libres, provenientes de los rayos cósmicos, dentro de la cámara que son los que se aceleran primero.

ionizar, de tal suerte que los iones de argón comenzarán a moverse hacia el blanco con una energía menor o igual a los 300 eV, estos chocarán con el blanco provocando un efecto “carambola”, así se pueden liberar iones del blanco que se depositarán en el substrato. Normalmente la fuente de poder puede trabajar en un rango de entre los 300 y 600 volts, dicho voltaje se encuentra relacionado con la velocidad de depósito de los iones. Al iniciar con un voltaje bajo y hasta un determinado valor del mismo (también dependiendo de los materiales utilizados en el proceso de depósito) la velocidad de depósito de los iones sigue un comportamiento lineal, sin embargo, una vez se ha alcanzado un cierto valor crítico de voltaje, la velocidad de depósito se mantiene constante, es decir, ya no se incrementa con el voltaje, el sistema se ha saturado. Ocurre además que como el mantenimiento del plasma depende del número de electrones que hay para producir los iones cuando estos se pierden, porque son libres de moverse en la cámara, es importante asegurarse de mantener una cierta cantidad de ellos confinados en la región del plasma y si se puede incrementarla, lo cual significa un sistema más eficiente. Es entonces que la introducción de un campo magnético en el sistema de espurreo cobra gran importancia, el campo magnético es generado de tal forma que los electrones se mueven sólo cerca de la zona del plasma a consecuencia de la fuerza de Lorentz, lo que provocará que se disponga de un mayor número de electrones para mantener el plasma, haciéndolo más eficiente.

El proceso de sputtering no sólo representa la base de muchas técnicas de deposición sino que es empleada ampliamente en la limpieza de substratos previa a otros tratamientos de deposición de películas delgadas. Sus características se pueden resumir en la siguiente forma:

- ◆ Las especies arrancadas son generalmente neutras.
- ◆ La energía de los iones arrancados del blanco tiene una distribución maxwelliana con una larga cola hacia las altas energías. Cuando se eleva la energía de los iones incidentes, el pico de la distribución se desplaza sólo levemente hacia energías mayores, debido al efecto opuesto que proviene del hecho de que a mayor energía los iones incidentes penetran mayor distancia en el blanco.
- ◆ La eficiencia o velocidad del proceso se mide por una variable llamada *tasa de erosión* y se simboliza con la letra **Y**. Esta variable depende de muchos factores, a saber:

Energía de los iones incidentes: los iones que llegan al blanco deben tener una energía mínima para arrancar átomos de la superficie. **Y** crece con la energía de los iones incidentes y tiene un máximo para energías altas, pero si se eleva más la energía, se llega a una saturación, ya que se hace dominante el proceso de implantación iónica.

Masa de los iones incidentes: para energías bajas, hasta 1 keV, **Y** es proporcional a la función de transferencia de energía $Y \approx \frac{m_i m_b}{(m_i + m_b)^2}$, donde m_i es la masa de los iones incidentes y m_b la masa del blanco. Como consecuencia de esta fórmula, se ve que **Y** tiene un máximo si los iones incidentes y los del blanco son del mismo peso.

Número atómico del blanco: para masa fija de iones incidentes, la eficiencia de sputtering **Y** varía con Z del blanco en forma ondulatoria, con un periodo correspondiente al de los grupos de la tabla periódica.

Temperatura del blanco: hay una fórmula general que indica que la eficiencia del sputtering depende de la energía de ligadura U de los átomos del blanco. Además de que U depende del material, decrece con la temperatura y por lo tanto crece **Y**. Cerca de la temperatura de fusión, el decrecimiento de U se vuelve excesivo y debe tomarse en consideración.

Ángulo de incidencia de los iones: la eficiencia del sputtering para la mayoría de las combinaciones ion-blanco tiene un máximo para un ángulo de incidencia cercano a los 70° . Hacia la incidencia normal (90°) o rasante ($< 10^\circ$) **Y** decrece; y fuera de estos rangos y hasta aproximadamente 70° **Y** crece como función de $\frac{1}{\cos(\theta)}$.

Aleaciones: cuando se realiza espurreo con una determinada fuente de iones sobre diferentes elementos utilizados como blanco se obtienen resultados diferentes, por lo tanto hay que tener en cuenta los efectos de las aleaciones y su comportamiento, pues por más que su porcentaje en peso sea pequeño, si son arrancados con mayor facilidad que el material base, su proporción en el vapor será mayor.

Compuestos: de igual forma que las aleaciones, la presencia de compuestos en la superficie, como los óxidos, cambia mucho la eficiencia del sputtering respecto del metal correspondiente.

Cristales: la eficiencia de espurreo en un cristal simple crece cuando decrece la transparencia del cristal en la dirección del haz de iones.

Las energías de los átomos o moléculas arrancadas por espurreo a determinada velocidad de deposición son aproximadamente un orden de magnitud mayor a aquellas obtenidas por evaporación a la misma velocidad. Sin embargo, debido a que la eficiencia del sputtering es en realidad baja y las corrientes iónicas son limitadas, las velocidades de deposición por sputtering son invariablemente uno o dos ordenes de magnitud menores que las velocidades de evaporación, bajo condiciones normales. En lugar de ser intensivo, energéticamente hablando, el proceso de sputtering es más adecuado para el depósito de películas multicomponentes, donde los distintos átomos son eyectados capa por capa de un blanco multicomponente y la película se forma homogéneamente sobre el sustrato correspondiendo al blanco.

Variaciones del sistema sputtering tradicional han permitido superar varias de sus limitaciones, fundamentalmente al poner el sustrato a potencial o negativo o incluir campos magnéticos para obtener una mayor aceleración de los iones. Tal es el caso del *magnetron sputtering*.

4.4. Magnetron sputtering

Este proceso surge fundamentalmente para aumentar la eficiencia de los iones en un proceso de sputtering clásico a bajas presiones, aumentando el camino medio de los electrones mediante la aplicación de un campo magnético transversal, normal al campo eléctrico. Sin embargo, en el caso de una configuración de diodos planos y paralelos, este campo concentra la descarga en un lado reduciendo la uniformidad de la película, por lo tanto se recurre comúnmente a una configuración de cátodo cilíndrico y un campo magnético paralelo al eje. Aún más uniformes son los recubrimientos sobre sustratos tridimensionales ubicados en el interior de un cátodo hueco.

La ventaja principal del magnetron sputtering (MS) es que permite utilizar eficientemente la potencia de la descarga en el cátodo ($> 60\%$) para generar altas densidades de corriente ($\sim 50 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$ en el blanco) a tensiones relativamente bajas ($\sim 500 - 1000 \text{ V}$) obteniendo así velocidades de depósito como mínimo un orden de magnitud mayores que los sistemas de sputtering sin campo magnético. Por ejemplo con una potencia de ($30 \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$) se obtienen velocidades de deposición de $25 \frac{\mu\text{m}}{\text{min}}$. Además la otra ventaja es que la película

no está sometida al bombardeo del plasma (aunque para otro tipo de depósito este bombardeo sobre la película resulta importante) o de electrones, lo que hace posible el trabajo sobre áreas grandes y a relativamente bajas temperaturas. En la figura 4.3 se presenta un esquema de este proceso.

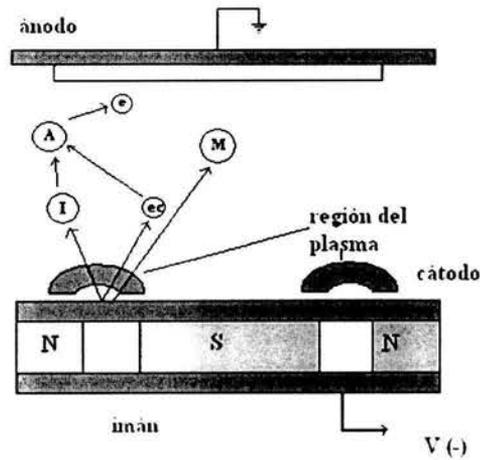


Figura 4.3: El proceso de depósito en magnetron sputtering.

Capítulo 5

Reflectancia y transmitancia en películas delgadas

Enfatizamos el hecho de que debido a que estamos trabajando con un medio absorbente tenemos que considerar un índice de refracción complejo para describir las propiedades ópticas de nuestro sistema, el que se esquematiza a continuación en la figura 5.1,

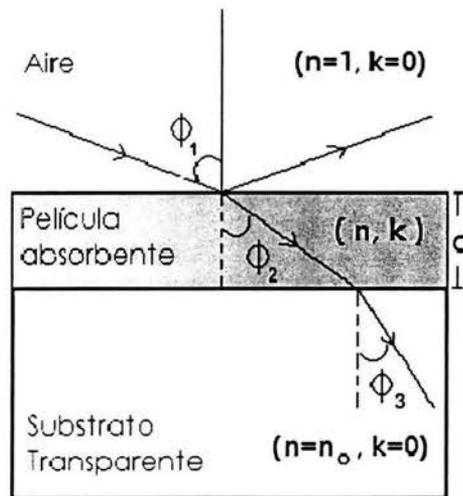


Figura 5.1: Sistema sustrato, película, aire.

Recordemos que un rayo que incide desde el medio uno (aire) se va a reflejar en la interfase aire-película, y también se va a transmitir una parte hacia el medio dos (película), en donde se reflejará en la interfase película-substrato, y se transmitirá en parte hacia el substrato. Este proceso se repetirá en varias ocasiones hasta que la onda, que se encuentra “presa” dentro de la película, se atenúa completamente. De esta forma se tiene una serie de reflexiones y transmisiones parciales tanto hacia el medio de incidencia como al substrato. Dado que la segunda reflexión parcial está fuera de fase con respecto a la primera reflexión, entonces, la amplitud compleja debe incluir un factor de fase $e^{-j2\beta}$, y así para el resto de las ondas parciales. Al sumar todas las contribuciones se obtiene una serie geométrica infinita para la amplitud total reflejada, y en forma totalmente análoga para la transmisión total. Este problema es analizado en varios libros de óptica y de electromagnetismo [26] [34] [35], llegándose a la conclusión de que la reflexión total se encuentra determinada por la ecuación 5.1.

$$R = \frac{r_{12} + r_{23}e^{-2j\beta}}{1 + r_{12}r_{23}e^{-2j\beta}} \quad (5.1)$$

y de manera semejante el coeficiente de transmisión total es:

$$T = \frac{t_{12}t_{23}e^{-2j\beta}}{1 + r_{12}r_{23}e^{-2j\beta}} \quad (5.2)$$

donde r_{12} , r_{23} , t_{12} , y t_{23} son los coeficientes de Fresnel¹ correspondientes a la interfase denotada por los subíndices, y β es el cambio de fase que sufre la onda a medida que viaja en la película entre las dos interfaces 1 y 3². El ángulo de fase o espesor fase de la película está dado por: $\beta = 2\pi\left(\frac{d}{\lambda}\right)(n - ik)\cos(\phi_2)$.

Estas expresiones constituyen los coeficientes de reflexión y transmisión totales de una película sobre un substrato. Y son las cantidades que justamente medimos a través de las técnicas que se describen a lo largo de este trabajo. Y a partir de estos coeficientes de determina el coeficiente de extinción y el índice de refracción del material, lo que se describirá más adelante.

¹Los coeficientes de Fresnel nos dan la razón entre la amplitud de la onda reflejada y la amplitud de la onda incidente (r_p, r_s), y la razón entre la amplitud de la onda transmitida y la amplitud de la onda incidente (t_p, t_s); en sus componentes paralela y ortogonal al plano de incidencia.

²El cambio de fase se debe a la diferencia en la trayectoria viajada

Para una sola película existen varias posibilidades:

1. Película transparente sobre un substrato transparente.
2. Película transparente sobre un substrato absorbente.
3. Película absorbente sobre un substrato transparente.
4. Película absorbente sobre un substrato absorbente.

La parte que nos ocupa es la de:

5.1. Película absorbente sobre un substrato transparente

Para este caso, la reflectancia y la transmitancia pueden ser expresadas de la siguiente manera [26]:

$$R = \frac{A \cosh(\alpha) + B \sinh(\alpha) - C \cos(\zeta) + D \sin(\zeta)}{E \cosh(\alpha) + F \sinh(\alpha) - G \cos(\zeta) + H \sin(\zeta)} \quad (5.3)$$

$$T = \frac{8n_o(n^2 + k^2)}{E \cosh(\alpha) + F \sinh(\alpha) - G \cos(\zeta) + H \sin(\zeta)} \quad (5.4)$$

donde $\alpha = 4\pi\sigma kd$, $\zeta = \sigma\pi nd$ (d es el espesor de la película y σ el recíproco de la longitud de onda del haz incidente en el vacío) y

$$\begin{aligned} A &= (n^2 + k^2 + 1)(n^2 + k^2 + n_o^2) - 4n^2n_o \\ B &= 2n[n_o(n^2 + k^2 + 1) - (n^2 + k^2 + n_o^2)] \\ C &= (n^2 + k^2 - 1)(n^2 + k^2 - n_o^2) + 4k^2n_o \\ D &= 2k[n_o(n^2 + k^2 - 1) - (n^2 + k^2 - n_o^2)] \\ E &= (n^2 + k^2 + 1)(n^2 + k^2 + n_o^2) + 4n^2n_o \\ F &= 2n[n_o(n^2 + k^2 + 1) + (n^2 + k^2 + n_o^2)] \\ G &= (n^2 + k^2 - 1)(n^2 + k^2 - n_o^2) - 4k^2n_o \\ H &= 2k[n_o(n^2 + k^2 - 1) + (n^2 + k^2 - n_o^2)] \end{aligned} \quad (5.5)$$

En estas ecuaciones se asume que el índice de refracción del medio, por el que incide el haz, es igual a uno; el índice de refracción del substrato es n_o y

su coeficiente de extinción nulo; y que nuestras incógnitas son el coeficiente de refracción y el coeficiente de extinción de la película (n, k). También se ha supuesto que la incidencia es a un ángulo de 90° , es decir, incidencia normal. La parte experimental consiste en medir la reflectancia y la transmitancia de la película, y después, con un proceso de regresión por medio de un programa de cómputo, obtener los valores para n y k . El programa lo que hace es, a partir de una lista generada de las mediciones de reflexión y transmisión, una primera estimación del índice de refracción y del coeficiente de extinción a través de una iteración sucesiva de los valores posibles de estos.

Capítulo 6

Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La observación de la estructura de todo tipo de muestras se puede llevar a efecto con una resolución que supera a la observación óptica mediante las técnicas de microscopía electrónica. Básicamente son dos técnicas: *microscopía electrónica de barrido* (SEM, por sus siglas en inglés) y *microscopía electrónica por transmisión*. De las que sólo se hará una descripción de la primera.

En un microscopio electrónico de barrido se pueden observar toda clase de muestras amorfas y cristalinas. Tales instrumentos comenzarán a desarrollarse a partir de la década de los 60's. Debido a que la preparación de muestras es muy sencilla y que la interpretación de imágenes es inmediata, su uso se extendió rápidamente. Las técnicas de microanálisis desarrolladas en los últimos años permiten la determinación de toda clase de muestras en zonas de $1 \mu\text{m}$ cúbico, analizando directamente la energía de rayos X característicos emitidos como resultado de la interacción con un haz de electrones de alta energía.

En este tipo de sistemas (SEM), las imágenes se obtienen mediante un sistema óptico-electrónico, figura 6.1, construido por los siguientes módulos:

1. Una columna óptico-electrónica generadora de un haz de electrones finamente colimados que inciden sobre la superficie de la muestra analizada.
2. Un sistema de doble deflexión del haz electrónico.
3. Un sistema de detección de las señales originadas en la superficie de la muestra.
4. Un sistema electrónico de amplificación de dichas señales.

5. Un sistema de visualización final de imágenes (tubo de rayos catódicos).

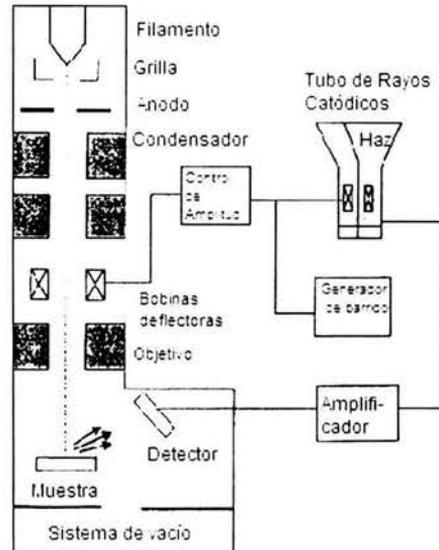


Figura 6.1: Funcionamiento esquematizado de un microscopio de barrido electrónico.

Las bobinas del sistema de deflexión desplazan el haz de electrones sobre la muestra de tal forma que permiten explorar una región seleccionada de su superficie (Cuadro o Raster). Este barrido horizontal sobre el plano “xy” es análogo al de una pantalla de televisión, tal como se ve en la figura 6.2. Las mismas señales que se aplican a las bobinas deflectoras se utilizan para desplazar el haz del tubo de rayos catódicos. Así, existe una correspondencia punto a punto entre la superficie de la muestra barrida por el haz de electrones y la pantalla fluorescente del tubo de visualización.

- El haz de electrones explora una región elegida de la superficie de la muestra por medio de un barrido horizontal y vertical.

En la pantalla del tubo de rayos catódicos se visualizan las variaciones de la emisión de electrones secundarios por los distintos puntos de la muestra. Las zonas claras y oscuras dan sensación de relieve (elevaciones y depresiones) que corresponden a la topografía de la superficie analizada.

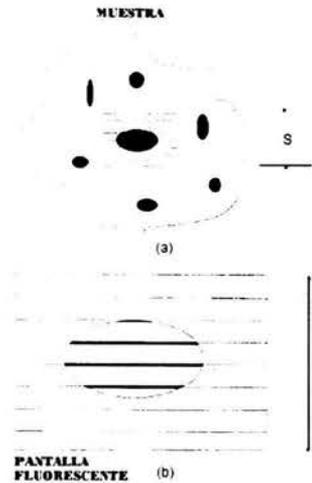


Figura 6.2: Esquema de formación de imágenes en un microscopio de barrido electrónico.

Por otro lado es un fenómeno bien conocido que todo punto de la superficie de una muestra alcanzado por un haz de electrones de alta energía (20-30 kV) da origen a un conjunto de señales, figura 6.3, que pueden ser detectadas independientemente, convertidas en pulsos electrónicos y luego amplificadas

Si con alguna de estas señales se modula la intensidad del tubo de rayos catódicos, se tendrá en la pantalla un registro visual de las variaciones de la señal elegida, para los puntos de la muestra que son barridos por el haz electrónico. Las zonas claras y oscuras sobre esta pantalla constituyen así la imagen que proporciona el microscopio electrónico de barrido. Cada una de las imágenes correspondientes a las diferentes señales, llevan algún tipo de información acerca de la superficie y la estructura de la muestra analizada. En el modo de operación más utilizado, llamado "emisivo", la señal que es detectada corresponde a los electrones secundarios emitidos por la superficie de la muestra.

La imagen en el tubo de rayos catódicos resalta en este caso los puntos de la muestra caracterizados por una alta emisión secundaria, es decir,

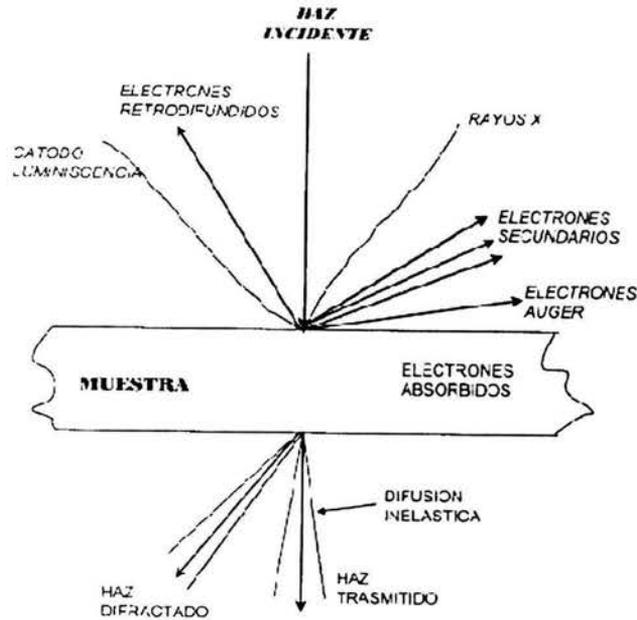


Figura 6.3: Se muestran las señales que se originan en la superficie de una muestra como resultado de la interacción con un haz de electrones de alta energía.

Puntos brillantes=Alta emisión de electrones

Las variaciones de intensidad sobre la pantalla sugieren al observador, como ya se ha hecho mención, sensaciones de relieve que corresponden a la topografía de la muestra que se ha analizado. Las imágenes son semejantes a las que se obtendrían en un microscopio óptico iluminado con un haz lateral.

La facilidad de interpretación de las imágenes, particularmente en el modo emisivo, han sido uno de los factores de la rápida extensión de la Microscopía Electrónica de Barrido en el estudio de todo tipo de superficies, tanto lisas como irregulares, correspondientes a todo tipo de materiales. Además de la gran mejora en la resolución espacial, unos 100 Å en el modo emisivo, otra de las características favorables de un instrumento de barrido es la sencillez con la que se pueden preparar las muestras, lo que normalmente se reduce a una metalización o recubrimiento con oro de la superficie a analizar.

Otra de las ventajas respecto al caso óptico es la profunda de foco,

ya que es posible obtener imágenes enfocadas de todos los puntos en una superficie irregular, como una superficie de fractura. Finalmente, de entre todas las ventajas del microscopio de barrido electrónico, se encuentra el rango tan extenso de los aumentos posibles (12 a 50000x) y la facilidad de cambio de un aumento a otro.

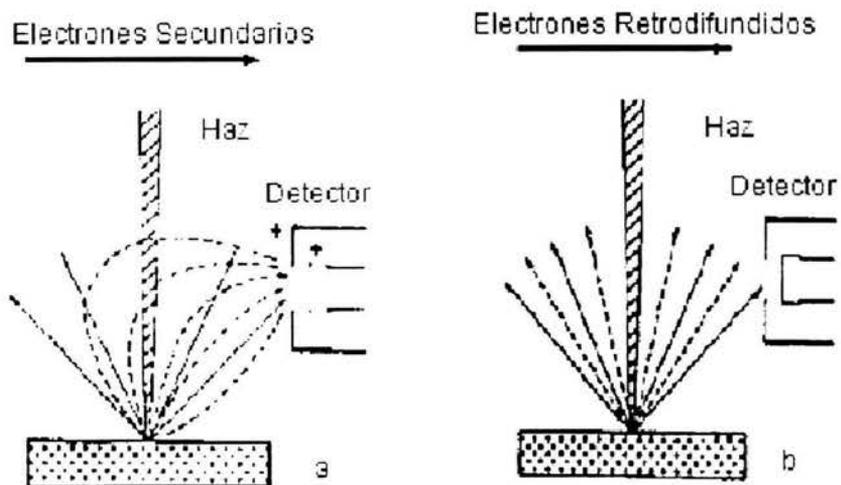


Figura 6.4: Esquematación de como se da la interpretación en los detectores de electrones.

Capítulo 7

Perfilómetro

El espesor, así como la rugosidad de la superficie (aunque ésta no forma parte del interés de este trabajo) de una película delgada, se pueden medir con el perfilómetro, figura 7.1. La perfilometría es una técnica sencilla y precisa pero que se tiene que manejar con mucho cuidado ya que es muy sensible al movimiento. El perfilómetro mide con mucha exactitud las características en la dirección vertical de la película, mide alturas que van desde los 100 μm a 50 \AA , en una variedad muy extensa de sustratos.

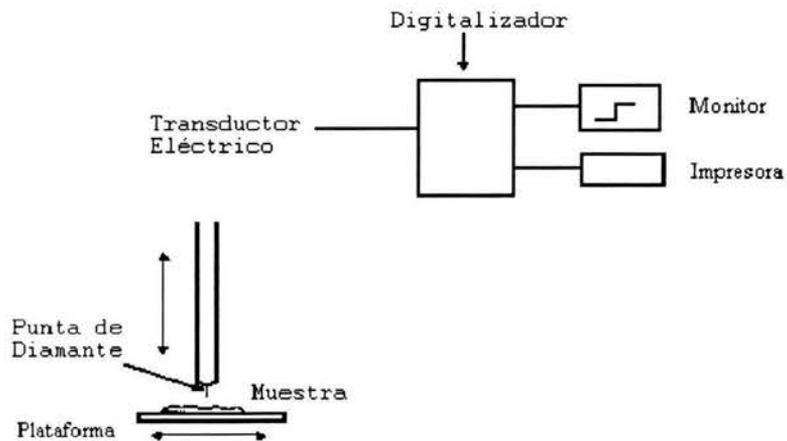


Figura 7.1: Esquema del funcionamiento del perfilómetro.

7.1. Funcionamiento básico del perfilómetro

Las mediciones se llevan a cabo a través de un dispositivo electromagnético, moviendo la muestra por debajo de una aguja de punta de diamante. Este aparato cuenta con una plataforma que se mueve en sentido horizontal, a una rapidez y longitud de barrido de antemano programadas. La aguja se aproxima a la superficie de la muestra casi hasta tocarla y se desplaza siguiendo la morfología de la superficie, las detecciones de la misma se llevan a cabo mediante “fuerzas de Wan der walls”. Un transductor que se encuentra acoplado a la aguja genera señales eléctricas proporcionales al cambio en su posición. Las señales son amplificadas, digitalizadas y almacenadas en la memoria del perfilómetro, estas se pueden entonces recabar e imprimir.

El perfilómetro detecta las variaciones de altura en la superficie de la muestra, figura 7.2. La plataforma debe permanecer bien nivelada para que una lectura de dos puntos que se encuentran a la misma altura sobre la superficie de la muestra correspondan así en la lectura que hace la aguja, y por consiguiente, en la gráfica de los datos. Esto se puede llevar a cabo indicándole al programa dos puntos que se ubican al mismo nivel.

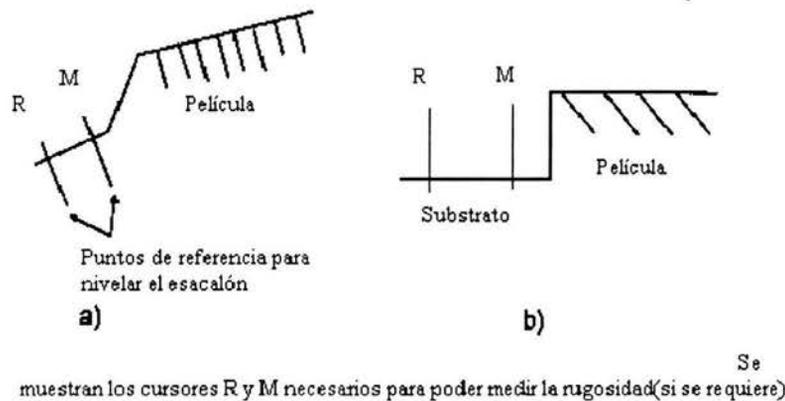


Figura 7.2: Cambio de altura en la muestra para poder ser medida por el perfilómetro.

La pantalla del monitor presenta tanto el barrido como la gráfica que corresponde a la medición .

La resolución del instrumento es directamente proporcional a la rapidez y

longitud con que se lleva a cabo el barrido. El dato de barrido es registrado a una razón constante de 40 muestras por segundo. Así, para la rapidez media y una longitud de barrido de $50 \mu\text{m}$ se tiene una resolución horizontal de $0.1 \frac{\mu\text{m}}{\text{muestra}}$.

Una posible desventaja del perfilómetro es que para poder tener una buena medición se requiere un “escalón” bien definido, lo que muchas veces no se puede llevar a efecto, pues en la producción de la película el material que auxilia en la “construcción” del escalón puede hacer un efecto de “sombra” sobre el substrato, o permite que haya depósito entre él y el substrato, ello debido a imperfecciones o una mala adherencia.

Capítulo 8

Elipsometría

Una de las técnicas más utilizadas para la caracterización de películas, y que nos ayuda a medir el espesor y el índice de refracción de las mismas, es la *elipsometría*. Su funcionamiento está basado en medidas de los cambios que sufre un haz de luz elípticamente polarizado al reflejarse sobre una superficie. Si ésta se encuentra completamente limpia, sus constantes ópticas se pueden calcular a partir de los cambios de los que se ha hecho mención. Una película transparente o semitransparente conlleva a cambios adicionales a partir de los cuales se puede conocer el espesor y el índice de refracción de la película.

El elipsómetro es un instrumento óptico capaz de determinar el cambio del estado de polarización de un haz colimado de luz monocromática polarizada, producido por la reflexión sobre una superficie pulida. El cambio en el estado de polarización de los rayos incidente y reflejado se encuentra determinado por dos ángulos (α y β) que proporciona el elipsómetro y que están relacionados con parámetros físicos que caracterizan la superficie iluminada (*índice de refracción, coeficiente de absorción y espesor*).

La figura 8.1 esquematiza las partes principales de las cuales se encuentra constituido un elipsómetro.

Básicamente el elipsómetro funciona de la siguiente manera: un rayo láser provisto de un polarizador sirve de *fente de luz* monocromática circularmente polarizada. El polarizador, que es un prisma de calcita, sigue a la fuente y polariza linealmente a la luz. Un *compensador de cuarto de onda* se encuentra localizado después del polarizador, éste convierte la luz polarizada en luz polarizada elípticamente. El compensador es una mica con dos ejes naturales que transmiten las componentes del haz incidente con distinta velocidad, lo que desfasa a las componentes en un ángulo de 90° para que el

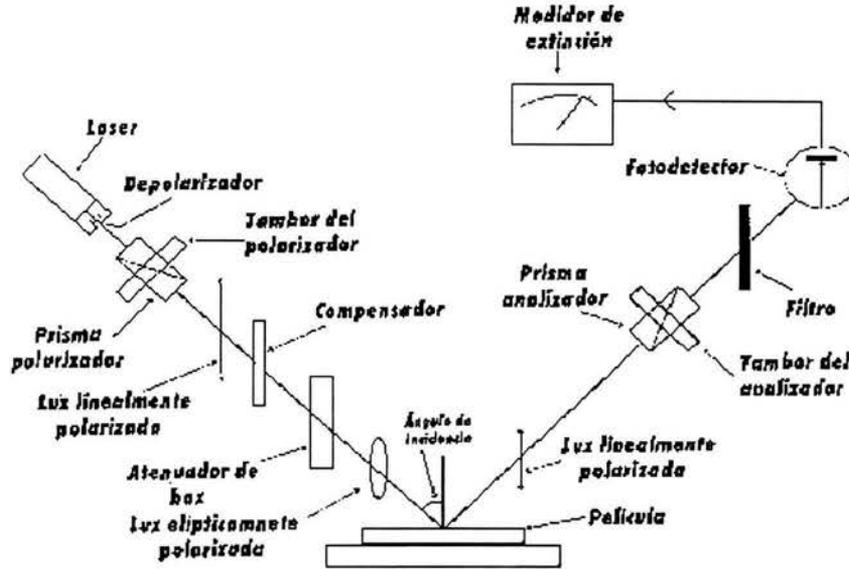


Figura 8.1: Principales componentes del elipsómetro.

haz salga polarizado en forma elíptica.

Después el compensador sigue a la *muestra* bajo estudio. Para que la luz incidente sea reflejada especialmente la muestra debe tener una pequeña área pulida. Posteriormente, después de la muestra, se encuentra el *analizador*, otro prisma de calcita. Tanto éste como el polarizador se encuentran montados sobre tambores graduados que pueden ser rotados de forma independiente. Un filtro contiguo al analizador bloquea todas las longitudes de onda a excepción de la del rayo láser, de este modo se eliminan los efectos que derivan de la iluminación del medio ambiente. Finalmente, el *fotodetector* produce una señal eléctrica proporcional a la intensidad del haz reflejado que es aplicada subsecuentemente al medidor de extinción durante este proceso. Para llevar a cabo los cálculos de las constantes ópticas se recurre a la *ecuación fundamental de la elipsometría*.

8.1. Ecuación fundamental de la elipsometría

Si consideramos el campo eléctrico en sus componentes perpendicular y paralela al plano de incidencia se puede describir el estado de polarización de un haz. En el caso de una onda plana monocromática estas componentes se expresan como:

$$E_p(t) = E_p e^{i(\omega t - kz + \alpha_p)} \quad (8.1)$$

$$E_s(t) = E_s e^{i(\omega t - kz + \alpha_s)} \quad (8.2)$$

Donde

- E_p y E_s son las amplitudes paralela y perpendicular, respectivamente.
- α_p y α_s son las fases correspondientes.
- t el tiempo.
- ω la frecuencia angular.
- k el número de propagación (o número de onda).
- z el eje coordenado.

Si la diferencia entre las fases es de 0° o 180° , el haz estará linealmente polarizado. Y elípticamente polarizado en cualquier otro caso.

Cuando la luz polarizada es reflejada por la muestra, la reflexión de la luz cambia tanto la fase como la amplitud de las componentes de la onda plana incidente. Las componentes de la onda reflejada se denotan por $R_p(t)$ y $R_s(t)$ y estas satisfacen las ecuaciones (8.1) y (8.2) pero con amplitudes R_p y R_s y fases β_p y β_s . Los coeficientes de reflexión ρ_p y ρ_s se definen como:

$$\rho_m = \frac{R_m(t)}{E_m(t)} \quad (8.3)$$

con $m=p, s$.

Sustituyendo las expresiones correspondientes:

$$\rho_m = \frac{R_m}{E_m} e^{i(\beta_m - \alpha_m)} \quad (8.4)$$

La diferencia de fase $\beta_m - \alpha_m$ no se mide directamente, sin embargo, el coeficiente $\frac{\rho_p}{\rho_s}$ si es medible, y es igual a:

$$\frac{\rho_p}{\rho_s} = \left(\frac{R_p}{R_s} \right) \left(\frac{E_p}{E_s} \right)^{-1} e^{i(\beta-\alpha)} \quad (8.5)$$

donde $\beta = \beta_p - \beta_s$ y $\alpha = \alpha_p - \alpha_s$ son las diferencias de fase entre las componentes p y s , antes y después de la reflexión. si definimos

$$\begin{aligned} \Delta &= \beta - \alpha \\ \tan(\Psi) &= \frac{R_p}{R_s} \\ &= \frac{E_p}{E_s} \\ P &= \frac{\rho_p}{\rho_s} \end{aligned} \quad (8.6)$$

la ecuación (8.5) se puede escribir en la siguiente forma,

$$\rho = \tan(\Psi)e^{i\Delta} \quad (8.7)$$

Esta es la ecuación fundamental para determinar el índice de refracción y el espesor de un película delgada mediante la técnica de elipsometría. En la cual básicamente se mide $\tan(\Psi)$, el cambio de la amplitud relativa Δ y el cambio de fase relativa entre las dos componentes del campo eléctrico producidos por la reflexión. Estas dos cantidades son funciones de los parámetros ópticos de la película y el substrato, del espesor de la película, de la longitud de onda de la luz incidente y del ángulo de incidencia.

8.2. Mediciones mediante elipsometría

Para hacer las mediciones se hace incidir sobre la muestra un haz de luz monocromática de longitud de onda y polarización conocidas, y después se analiza el estado de polarización del haz reflejado. El ángulo de incidencia se escoge igual a 70° , ya que en general a este ángulo se encuentra la máxima sensibilidad en la medida del espesor de la película. El ángulo de reflexión se fija a un valor igual al ángulo de incidencia para propósitos de medición. La altura de la muestra se ajusta de tal forma que el punto de intersección de los dos ejes ocurra en el material de la muestra, situada en una base, y la superficie de la misma esté en posición ortogonal a la línea vertical central del

plano de incidencia. Con ello se asegura que la luz emitida por la apertura del polarizador sea reflejada por la superficie de la muestra hacia la apertura del analizador, figura (8.1). Ya que ciertos ángulos en el polarizador ocasionan que la luz reflejada por la muestra sea linealmente polarizada, al suceder esto, el analizador puede ser rotado a una posición para la cual la intensidad del haz detectado sea mínima. Con dos medidas distintas de los ángulos para el polarizador (P_1 y P_2) se obtienen dos valores de los ángulos para el analizador (A_1 y A_2), en donde se alcanza el mínimo en el medidor de extinción, figura (8.1), y se pueden encontrar Δ y Ψ . Bajo estas condiciones las ecuaciones para las últimas variables son:

$$\begin{aligned}\psi &= A_1 \\ \Delta &= 90^\circ - 2P_1\end{aligned}\tag{8.8}$$

O ya que $A_2 = 180^\circ - A_1$ y $P_2 = 180^\circ + P_1$ las ecuaciones anteriores se pueden escribir como:

$$\begin{aligned}\psi &= \frac{180^\circ - (A_2 - A_1)}{2} \\ \Delta &= 360^\circ - (P_2 + P_1)\end{aligned}\tag{8.9}$$

Una vez determinados estos valores, se calculan el índice de refracción y el espesor de la película con ayuda, de programas de cómputo. En ellos, se modela la película depositada sobre un sustrato de silicio como un material de índice de refracción y espesor desconocidos, pero con un coeficiente de extinción (\mathbf{k}), igual a cero. Lo que implica suponer que el material es totalmente transparente a la luz del láser incidente (632.8 nm o 1.9 eV). Es sobre todo debido a esta aproximación que muchas veces se obtiene resultados erróneos, por lo que es de suma importancia corroborar los resultados con otras mediciones o técnicas.

En pocas palabras, la elipsometría es una técnica bastante sensible para determinar propiedades ópticas de superficies y películas delgadas, como se menciono antes. Por tal motivo es una técnica de uso común en la industria de los semiconductores para la determinación precisa del índice de refracción, así como en el estudio de la influencia de la composición química, densidad y estequiometría, en películas dieléctricas. Para el rango visible de frecuencias, el campo eléctrico interacciona con el sólido, de tal forma que distorsiona la nube electrónica dentro del sólido. Una de las consecuencias de esta polarización es un retardo en la velocidad de las ondas de luz al pasar a través del

medio. El tamaño de los átomos o iones constituyentes tiene una considerable influencia sobre la magnitud de este efecto; generalmente, entre más grande sea el átomo o ion, mayor será la polarización electrónica, menor la velocidad, y mayor el índice de refracción.

Capítulo 9

Espectrómetros

El estudio de los espectros de transmisión y de reflexión requiere de ciertos tipos de aparatos llamados espectrómetros. Existe una gran diversidad de ellos, pero todos tienen un funcionamiento básico parecido. Para llevar a cabo los estudios del espectro requeridos en este trabajo se utilizó un espectrómetro de doble haz de luz UV-visible (UV-300), montado en una base común de armazón fundida, perteneciente a Unicam serie UV, y un equipo Shimadzu UV-260.

9.1. Panorámica general del sistema

Los espectrómetros de la Serie UV forman una familia de aparatos de doble haz cuya base común es una armazón fundida. Los sistemas ópticos están montados sobre esta armazón y ocupan un recinto sellado para garantizar su buen funcionamiento. Los dispositivos electrónicos de control, que comprenden placas de procesador y de suministro de energía, están instalados bajo la misma armazón. El diseño permite distintas variaciones en las prestaciones y un conjunto de accesorios. El instrumento se puede manipular desde un ordenador externo o desde su pantalla y teclado integrados.

9.1.1. Sistema óptico

El sistema óptico se distribuye en torno a un monocromador Ebert que emplea un retículo holográfico de $1200 \frac{\text{lineas}}{\text{mm}}$. En él se pueden montar subconjuntos de hendeduras que proporcionarán un ancho de banda variable o

uno fijo entre dos distintos a escoger[33].

Las lámparas se localizan en la esquina derecha trasera del instrumento. La circulación del aire en esa región se lleva a cabo de forma que se elimine el ozono y se disipe el calor para que el funcionamiento de las lámparas sea estable. Hay cabida para tres lámparas: Tungsteno para la región visible, deuterio para la UV y mercurio para la calibración de la longitud de onda. La lámpara que se requiera usar se puede seleccionar a través de un espejo motorizado (M1) controlado por software. El retículo está montado en un brazo de movimiento aproximadamente sinusoidal, accionado por un micrómetro impulsado por un motor de acción escalonada a intervalos de 1.8° ($\frac{\text{saltos}}{\text{rev}}$). Tanto la estructura del montaje del micrómetro como el acoplamiento deslizante con el motor están dispuestos para reducir al mínimo los efectos que las variaciones de temperatura podrían tener sobre la precisión de la longitud de onda.

La precisión de la longitud de onda se consigue mediante compensaciones controladas por el software. La rutina de calibración encuentra 9 líneas de emisión previamente definidas sobre el intervalo de la longitud de onda con las lámparas de mercurio y deuterio, y emplea éstas para caracterizar el instrumento y calcular así la posición correcta del motor para la longitud de onda que se desee.

Tras abandonar el monocromador, el haz se enfoca a un divisor de haz para generar los haces de muestra y de referencia. El divisor de haz dedica la mayor parte de la energía disponible al haz de muestra. Justo después del divisor, los haces pasan a través de un modulador. Éste está controlado por el software y permite al detector ver el haz de muestra, el de referencia, u oscuridad.

También existe una unidad de validación de la calibración (UVC), que incide en el haz de muestra nada más al pasar el modulador. La validación de la calibración puede realizarse midiendo ciertas frecuencias en el espectro de emisión de la lámpara de mercurio o empleando la lámpara halógena de tungsteno y un disco filtrante dentro de la UVC, impulsado por un motor controlado por software.

Habiendo dejado atrás el compartimiento de las muestras, los haces se reintegran y se enfocan al detector, 9.2. Se puede elegir entre un detector de fotodiodo o un fotomultiplicador.

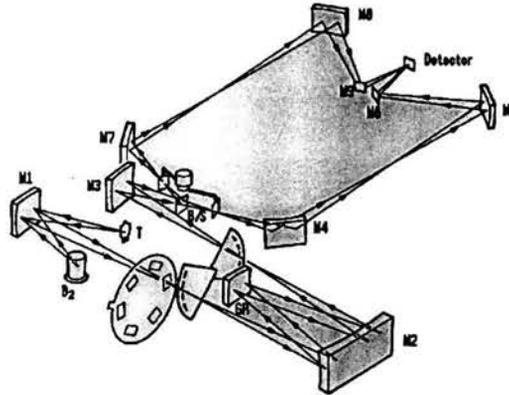


Figura 9.1: Diagrama óptico de un espectrómetro de la Serie UV.

9.1.2. Sistema electrónico

Todos los suministros de electricidad y los circuitos de las transmisiones motorizadas se encuentran en una placa de circuitos montada bajo la armazón fundida de la base. Los suministros eléctricos emplean conmutadores reguladores que funcionan con un suministro de conmutación de 24V procedente de un transformador de la corriente de la red.

Un circuito sensor supervisa todos los suministros para que queden dentro de ciertos límites aceptables. El suministro de la lámpara de tungsteno se inicia progresivamente para prolongar la duración útil de la misma, y existe un circuito sensor que indica si su filamento está intacto.

El instrumento se controla con un microprocesador Motorola 68340. Éste proporciona una interfaz RS232 con el exterior, y, en las variantes de control local, hace las funciones de interfaz para el usuario en la pantalla de cristal líquido y el teclado.

La memoria principal se compone de palabras de 512K de EPROMS flash que se pueden borrar y programarse de nuevo en el circuito. Con esto pueden efectuarse fácilmente las actualizaciones del software, ya sea a partir de la unidad de disco del aparato o desde el ordenador, a través de la interfaz RS232.

El arranque y código de programación de la memoria destellante es un

sector iniciador de texto de 64K de los EPROMS flash. La memoria RAM del sistema se divide en dos partes, con palabras de 256K de RAM volátil y 128KBytes de RAM respaldada por batería. Los parámetros de calibración y el número de serie están almacenados en un EEPROM de 64 palabras.

El microprocesador 68340 cuenta con dos canales de acceso directo a memoria; uno de éstos se emplea como interfaz con el disco flexible y el otro se destina a transferir comandos a la transmisión de la longitud de onda y a los circuitos de transmisión del modulador.

Tres microplaquetas periféricas 68230 proporcionan las líneas de las señales de entrada/salida con las que se controla el sistema óptico y se efectúa la interfaz con los accesorios.

9.2. Lámparas

La Serie UV emplea dos fuentes diferentes de energía para cubrir el intervalo especificado de longitudes de onda. Una lámpara halógena de tungsteno suministra la radiación visible y otra de arco de deuterio, la ultravioleta. Además es posible instalar una lámpara de mercurio para verificar la precisión de la longitud de onda o recalibrar el instrumento.

El mismo emplea una lámpara de tungsteno enchufable de dos pastillas, de 12V 35W, cuya duración útil es de aproximadamente 1000 horas por término medio.

La fuente de radiación UV es una lámpara de arco de deuterio con conector en línea, previamente alineada para el instrumento. Cuenta con un calentador de baja corriente, que, una vez enchufada la lámpara, permanece encendido para mantener la máxima de baja deriva y elevar al máximo su duración útil. Ésta es de unas 500 horas por término medio.

La lámpara de mercurio es un accesorio optativo. El suministro de energía de la lámpara de mercurio es de serie en el instrumento.

9.3. Detectores

Existen dos tipos de detectores empleados en los instrumentos de las Serie UV. Todos los de la Serie UV300 tienen un detector de fotodiodo, y los de la Serie UV500, un detector fotomultiplicador (Para este trabajo se utilizó uno de la Serie UV300).

9.3.1. Detector de fotodiodo (Serie UV300)

Un fotodiodo es un detector de estado sólido 9.2, hecho de sílice cristalina con impurezas. Cuando incide luz en la unión P-N de un semiconductor, se produce una tensión (por efecto fotovoltaico). El tipo de fotodiodo empleado en el UV300 es de la variedad PNN+, cuya sensibilidad es más elevada en la región UV, y una corriente de oscuridad.

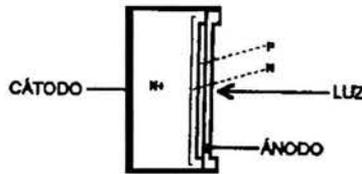


Figura 9.2: Detector de fotodiodo.

9.4. Conceptos esenciales

9.4.1. Líneas base y cero

Línea base por defecto

En todo sistema de doble haz, siempre se registra un proceso de “armonización” de los dos haces que inciden en el detector. Este proceso se verá afectado por diferencias palpables entre los haces de la muestra y de referencia; por definición, así es como se lleva a efecto la medición. Por tal razón se tiene que establecer un nivel de referencia para el intervalo de longitudes de onda que alcance el instrumento, es decir, la energía que alcanza al detector cuando ambos haces están despejados. El mismo se conoce como línea base por defecto, e incluso con ambos haces despejados, su valor cambiará muy poco por efectos muy graduales y a largo plazo, es decir, por el cambio de las características ópticas.

La línea de base por defecto se ejecuta en fábrica como sigue, con haces despejados:

Serie UV300 - 190 a 1100 nm, ancho de banda 1.5 nm, intervalo de datos 0.1 nm.

No es volátil y se almacena en el instrumento al desactivarlo.

Línea de base del usuario

Esta es una línea de base preparada de forma que pueda ser utilizada para un conjunto de parámetros dados, tales como el intervalo de barrido, ancho de banda, etc., para efectuar las compensaciones necesarias para el “entorno” de que se disponga en el momento sobre el intervalo de longitud de onda que se necesita, y que impere exactamente en las mismas condiciones que el método de barrido efectuado en el momento.

Es volátil y desaparece cuando se corta la corriente del instrumento.

Cero

Se trata del “equilibrio de bases” con longitud de onda fija, que también se emplea para eliminar toda desviación para un conjunto de parámetros dados de longitud de onda, ancho de banda, etc., para compensar la influencia del “entorno” que se está empleando en el momento.

La memoria del instrumento almacena hasta 20 valores discretos, que no son volátiles. Siempre se conservan las últimas 20 longitudes de onda.

9.5. UV-260

El funcionamiento de este tipo de espectrómetro, también de doble haz, es muy similar a los descritos previamente, la diferencia estriba en su configuración óptica, Cuenta con una esfera integrada instalada en el compartimiento de la muestra, la cual le permite realizar las siguientes mediciones:

1. Medida de la reflectancia dentro del intervalo de la región visible del ultravioleta.
2. Medida de las suspensiones transparentes y translúcidas.
3. Medida de la turbidez

9.5.1. Descripción de las partes del sistema óptico Óptica

La parte óptica consiste en una esfera integrada al sistema de doble haz como se muestra en la figura 9.3, la cual cuenta con una cubierta de sulfato de bario. El haz dirigido a la muestra y el haz de referencia entran a la esfera alternadamente (60Hz o 50Hz) para iluminar la muestra.

Hay un agujero en la parte inferior de la esfera integrada (60mm ϕ), y la intensidad promediada de la luz esparcida es detectada por el fotomultiplicador.

El haz de luz en la posición de la muestra es aproximadamente de 3mm de ancho y 5.5mm de alto.

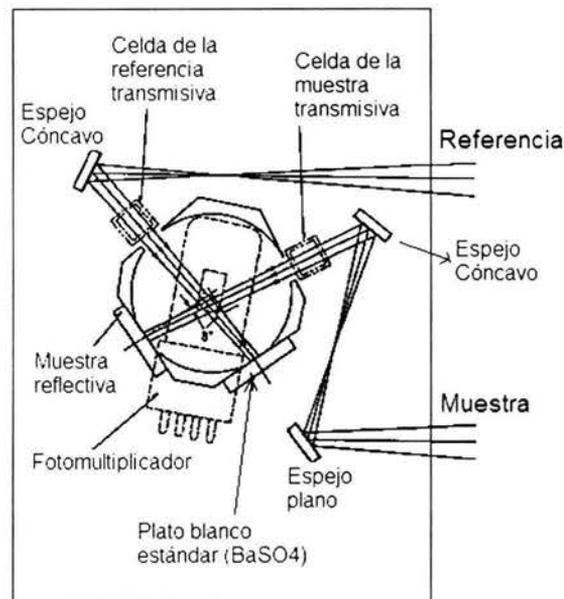


Figura 9.3: Sistema óptico

Capítulo 10

XPS

Las nuevas técnicas de análisis de superficies han demostrado, a lo largo de las dos últimas décadas, su importancia en el estudio y comprensión de varios fenómenos superficiales: *oxidación, catálisis, corrosión*. El desarrollo de diversos procesos de modificación de superficies con el objeto de mejorar sus propiedades tribológicas han encontrado en estas técnicas un aliado invaluable para caracterizar los resultados obtenidos: *determinación de composiciones, estequiometrías y espesores de recubrimientos, presencia de elementos incorporados durante los procesos, estado de limpieza superficial*, etc.

Son muchos y muy variados los procesos tecnológicos en donde las superficies de los componentes juegan un rol muy importante. Ejemplos de ellos son la química, la microelectrónica, la metalurgia o la médica con problemas de fricción, recubrimientos, catálisis, lubricación, corrosión, etc. El interés científico en el estudio de superficies surge del hecho de que sus propiedades suelen ser únicas y no precisan ser idénticas a las del material en volumen. Caracterizar una superficie lleva implícito el hecho de poder conocer qué especies atómicas la componen, cómo están distribuidas, qué compuestos forman y cuál es su evolución en el tiempo. La respuesta a todas estas preguntas necesariamente requiere del uso de varias técnicas experimentales. Una de estas técnicas tan importantes es la ***espectroscopia de fotoelectrones generados por rayos X*** (XPS).

La técnica XPS identifica los elementos que constituyen las primeras capas atómicas y su estado de combinación química.

La técnica de espectroscopia de fotoelectrones generada por rayos X es una herramienta muy poderosa de análisis cualitativo no destructivo, es sensi-

ble exclusivamente a las primeras capas de las superficies de los sólidos (entre 20 y 30 Å), esto permite recabar información acerca de las propiedades físicas, químicas y electrónicas de las mismas.

La característica más importante de la espectroscopia de fotoelectrones es la de permitir diferenciar distintos estados de oxidación y/o situaciones del entorno (coordinación) de los átomos de las muestras sólidas analizadas así como el estudio de perfiles de composición combinando la técnica con el debastado iónico empleando iones Ar^+ acelerados. El límite de detección es del 0.5% para cada especie química.

10.1. Fundamentos y características generales

El análisis de las energías emitidas debida a las emisiones de la sustancia irradiada con rayos X es el fundamento en el cual se basa la técnica XPS, también llamada ESCA (Electron Spectroscopy For Chemical Analysis). El proceso se conoce desde los albores del siglo pasado (cuando ya se estudiaba el efecto fotoeléctrico) aunque no fue sino hasta la década de los 60's que se aplico como base para una técnica de análisis, debido a los trabajos de K. Siegbahn y su grupo en Upsala, Suecia.

Se hace incidir sobre la muestra en estudio un haz de electrones monoenergético de rayos X, de energía fija $h\nu$. Estos fotones son absorbidos por la muestra, perdiendo su energía en el proceso de foto emisión: parte se gasta en arrancar electrones de los distintos orbitales atómicos, superando la energía de ligadura que los une al núcleo, E_B , y el resto es cedida a dichos electrones como energía cinética, E_C . El balance de energía es entonces: $h\nu = E_B + E_C$ para el caso de átomos libres. Como $h\nu$ es conocida y E_C es posible medirla, se puede determinar el valor de E_B . Cada elemento químico posee una estructura electrónica propia por lo que la determinación de la energía de ligadura de uno o más orbitales de cada elemento hace posible la inmediata identificación del mismo (análisis de composición cualitativo).

En el caso de sólidos, las muestras están conectadas eléctricamente al espectrómetro por lo que se genera un "potencial de contacto" relacionado con la diferencia entre las funciones trabajo de la muestra y el espectrómetro, que acelera o retarda a los electrones. El balance de energías resulta:

$$h\nu = E_C + E_B^F + \phi_{\text{esp}} \quad (10.1)$$

donde E_C es la energía cinética que mide el espectrómetro, E_B^F la energía de

ligadura medida con respecto al nivel de Fermi y ϕ_{esp} es la función trabajo del material con el que está construido el espectrómetro. Al tomar como referencia el nivel de Fermi no es necesario conocer la función trabajo de la muestra para poder determinar E_{B}^{F} . Desde el punto de vista experimental esto resulta muy práctico ya que se desconocen las funciones trabajo de muchos elementos y determinarlas no resulta algo sencillo.

Sin embargo, cuando la muestra es un semiconductor o un aislante surge un gran problema debido a que la posición del nivel de Fermi no está bien determinado. En los elementos donde se conoce con precisión la estructura de bandas, se ubica al nivel de Fermi a la mitad de la brecha óptica, que está ubicada entre la banda de valencia y la banda de conducción; para el resto de los elementos la ubicación del nivel de referencia es arbitraria. Otro tipo de problema que se presenta cuando se analizan este tipo de materiales es que se cargan eléctricamente durante el análisis de XPS. Los electrones que salen de la muestra la dejan cargada positivamente y esta carga se traduce en corrimientos en los niveles de energía de la muestra respecto al nivel de Fermi. Es necesario proveer un camino de baja resistencia para neutralizar esa carga.

Los electrones que emite la muestra son analizados en función de su energía y contados. Dan lugar a “espectros de energía”. Un ejemplo se encuentra en la figura (10.1), donde se muestra el espectro “amplio” (wide) del oro (Au). Este espectro fue tomado usando radiación $\text{Al}_{\text{k}\alpha}$ de energía $h\nu = 1486.6 \text{ eV}$.

Se puede observar una distribución de picos netos montados sobre un fondo continuo. Los picos están formados por los fotoelectrones provenientes de los diferentes niveles atómicos del Au. Las energías cinéticas son mayores para los niveles menos ligados y la ubicación de los picos en el eje de energías permite la inmediata identificación del elemento que los origina. Se notan otros picos provenientes de la contaminación atmosférica, los picos C 1s y O 1s. Ellos sirven para ilustrar dos características de esta técnica: su sensibilidad superficial y la capacidad para detectar elementos livianos. La contaminación causada por humedad e hidrocarburos de la atmósfera no supera un par de mono capas pero es perfectamente detectada y da lugar a picos netos.

Hacia el lado de menor energía cinética de cada pico se registra un gran incremento del fondo: es producido por fotoelectrones de ese nivel que perdieron parte de su energía en su recorrido en el material pero alcanzaron a salir y ser contados. Los electrones que se emiten por foto excitación (o por el proceso de Auger) sufren en su trayectoria hacia la superficie colisiones con otros electrones del sólido que les producen pérdidas de energía. La alta probabilidad

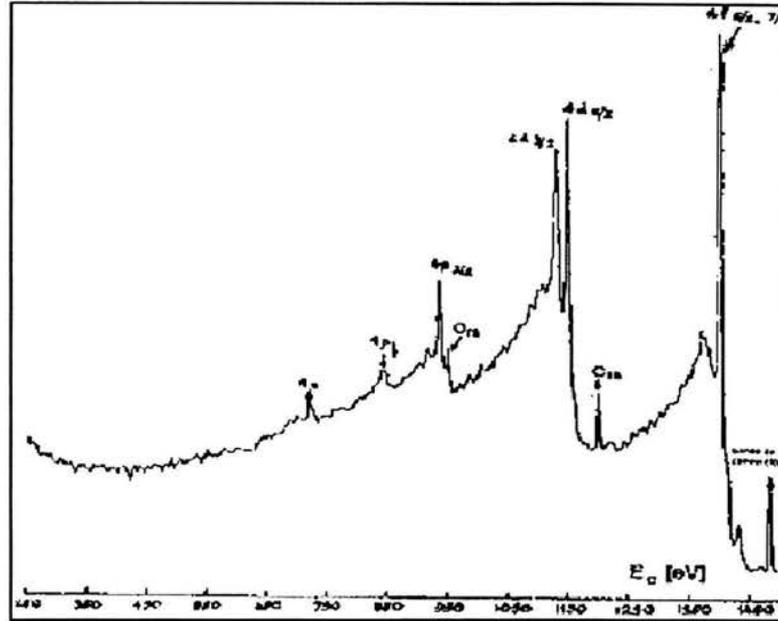


Figura 10.1: Espectro XPS “amplio” del Au.

de estas colisiones inelásticas es la que determina que XPS sea una técnica para el análisis de superficies. Sólo los electrones emitidos por las últimas capas de la muestra alcanzan a salir con su energía intacta y dan lugar a los picos netos. Se asocia, por lo tanto, la profundidad de análisis de estas técnicas con el camino libre medio inelástico de los electrones emitidos, λ . Empíricamente se determinó una relación $\lambda \propto E_c^{\frac{1}{2}}$ (curva universal). Para el rango de energías en el que trabaja XPS la distancia media es de 5 a 30 Å.

En la figura (10.1) se observa otra característica, los diferentes niveles atómicos del Au dan origen a picos de distinta altura. La razón es que cada nivel tiene diferente probabilidad de ser ionizado y emitir electrones. Esa probabilidad, asociada con un área, es la sección eficaz de foto emisión de cada orbital, σ . Para los rayos X usados en XPS todos los elementos presentan algún nivel con σ suficientemente grande para su detección.

Se considera que la sensibilidad de la espectroscopia de fotoelectrones

generados por rayos X es de fracción de mono capa. A diferencia de otras técnicas en las que la detección de elementos livianos no es posible o presenta dificultades, con XPS se obtienen excelentes picos para todos los elementos a partir del litio (Li). Las bajas energías de ligadura de los niveles 1s permiten el uso de radiación X más blanda, con mayor resolución en energías.

La principal característica de XPS es la posibilidad de brindar información del estado de combinación química de los elementos que constituyen las superficies. Las energías de ligadura de los electrones son sensibles al entorno químico que rodea al átomo del cual provienen y sus valores difieren si se trata de un elemento puro o si se halla combinado con otros. Aunque los electrones interiores no participan en general de las uniones químicas, el cambio en la distribución de carga en la banda de valencia cuando el átomo se combina con otro afecta a todos los electrones del mismo.

En síntesis, en la técnica XPS lo que se lleva a cabo es hacer incidir sobre la superficie de la película un haz de rayos X, éste arranca fotoelectrones de capas internas, los cuales tienen una energía característica que permite reconocer de qué elemento provienen, son registrados por un detector, y en base a la energía cinética con la que llegan, al ángulo de incidencia y a el número de estos; es posible saber con gran precisión el tipo de elemento del cual provienen y la cantidad que hay de este elemento en la muestra.

Capítulo 11

Desarrollo experimental

Este proceso se puede dividir en dos partes:

- ★ La primera consiste en estudiar la variación en las propiedades de la película como función del contenido de nitrógeno. Con este fin se varió la presión parcial de nitrógeno $\frac{N_2}{(N_2+Ar)}$ desde 0 hasta 100 % con una corriente de trabajo de 0.40 amperes.
- ★ La segunda parte consta del estudio comparativo de muestras de a-C (0 % presión parcial de nitrógeno) y a-CN (100 % presión parcial de nitrógeno) a diferentes potencias de trabajo. En este caso se mantuvieron fijos: el tiempo de depósito y el flujo de nitrógeno, y se realizaron dos series con presiones de trabajo diferentes, 30 y 60 mtorrs.

Nuestro desarrollo experimental comienza desde el momento en el que se limpian los substratos de cuarzo, y de silicio. Para esto se colocaron las piezas dentro de un vaso de precipitado en acetona en un baño ultrasónico durante 5 minutos, después se cambio esta sustancia por isopropanol (o alcohol isopropílico) y se llevo a cabo el mismo proceso durante 10 minutos. La finalidad ha sido librar de cualquier tipo de impurezas que pudieran impedir la fijación de la película sobre el substrato.

Las piezas sobre las que se fija la película se colocan en un porta substratos, sujetándolas a él con cinta de cobre. Una vez dentro de la cámara de vacío se procede a realizar una segunda limpieza de los substratos con plasma de argón durante 10 minutos.

El sistema de trabajo que se utilizó es una cámara de vacío con un sistema magnetron sputtering, de la cual se da una descripción a continuación, figura 11.1:

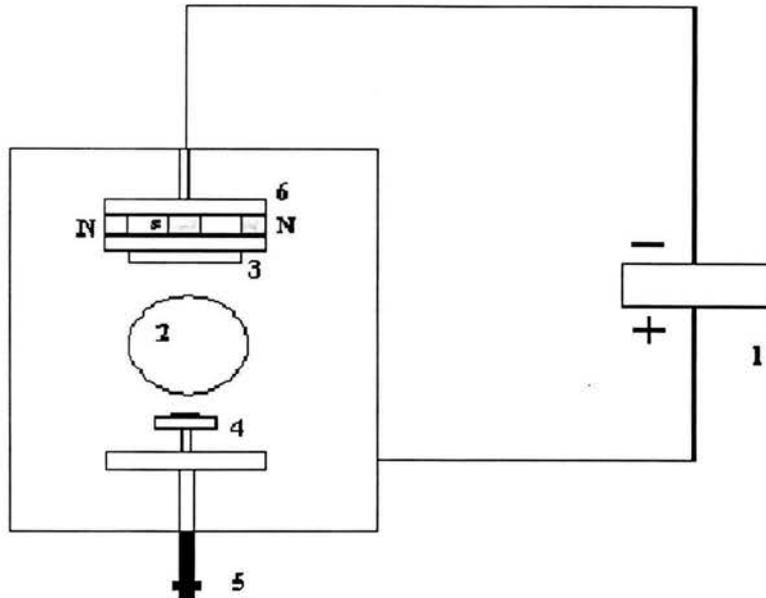


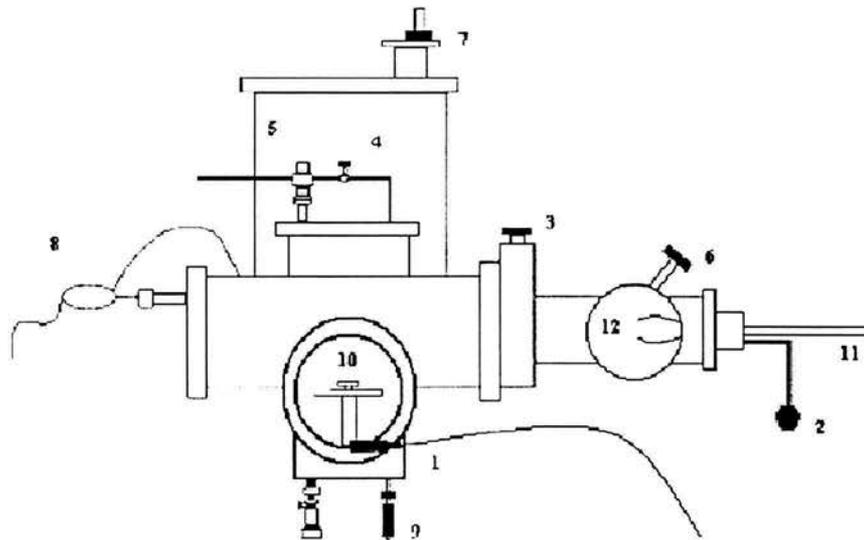
Figura 11.1: Sistema magnetron sputtering. 1 fuente de voltaje, 2 zona del plasma, 3 blanco de carbono, 4 substrato, 5 tornillo micrométrico, 6 magnetron

El sistema posee una fuente de voltaje de corriente directa, la cual nos permite hacer variaciones de la corriente de trabajo o bien de la potencia. Cuenta además con un dispositivo para posicionar el substrato a través de un tornillo micrométrico que nos permite trabajar a diferentes distancias entre el blanco y el substrato. Para cada tipo de depósito habrá una distancia óptima que maximice la homogeneidad de depósito. Existe un controlador de flujo de gas (Argón o nitrógeno, o ambos) mediante el cual se puede regular la cantidad de gas que entra a la cámara. Hay dos medidores de presión (bajo y alto vacío) con los que se puede corroborar en todo momento que la presión base y la presión de trabajo se mantengan constantes. El sistema de depósito se divide en dos secciones, una cámara principal donde se encuentra el magnetron y una cámara secundaria, figura 11.2.

La principal es aquella en donde se lleva a cabo el proceso de depósito, la cámara secundaria nos auxilia para poder cambiar de substratos sin tener que perder el vacío de la cámara principal. Entre estas dos cámaras se encuentra

una llave de paso que conecta a ambas. En la cámara secundaria está localizado un brazo por medio del que se transporta el sustrato desde la cámara secundaria hasta la principal. El vacío se realiza con bombas mecánicas y turbo mecánicas, alcanzándose una presión base de 2×10^{-6} mtorr.

Para realizar los depósitos se introduce el gas de trabajo con un flujo determinado. Para alcanzar la presión de trabajo se cierra ligeramente la válvula de la bomba turbo mecánica y una vez obtenida la presión requerida se puede encender el plasma aplicando la corriente al cátodo. Previo a cada depósito se realiza una limpieza del sustrato (lo que ya se ha descrito con anticipación) encendiendo un plasma de argón, colocando un obturador para evitar la erosión del cátodo, y se permitía que el bombardeo de iones de argón limpiara la superficie del sustrato. El tiempo de limpieza se fijó en 10 minutos, la presión en 30 mtorrs y la corriente en 0.40 amperes.



Magnetron sputtering. 1 medidor de vacío de la cámara principal (hasta $\sim 10^{-7}$ torrs), 2 llave que permite la entrada de aire a la cámara secundaria desde la cual se meten y sacan las muestras, 3 llave de paso entre la cámara principal y la secundaria, 4 llave de flujo de la mezcla de gases o gas a utilizarse en la cámara, 5 mecanismo para el aislamiento entre la muestra y el blanco (durante la limpieza), 6 medidor de vacío de la cámara principal (hasta $\sim 10^{-7}$ torrs), 7 llave que permite formación de vacío por medio de la bomba turbo, 8 medidor de vacío para la utilización de la turbo, 9 tornillo para la elevación del sustrato, 10 sustrato, 11 barra mecánica con la que se sujeta el porta sustrato para introducirlo en la cámara principal o sacarlo de ella después del depósito, 12 pinzas.

Figura 11.2: Sistema de depósito.

Capítulo 12

Condiciones de depósito y Resultados

En esta sección se presentan las condiciones de depósito y los resultados que se han obtenido en los experimentos llevados a cabo. La primera parte se centra en la búsqueda de las condiciones básicas que permiten tener una brecha óptica grande, aquí se empleó como variable la presión parcial de nitrógeno dentro del plasma, a una corriente y presión fijas. En la segunda parte se trabajo con los parámetros que proporcionaron una brecha amplia de acuerdo al estudio previo. Por lo que la presión parcial de nitrógeno se fijo en un 100 % y se hicieron variaciones del plasma y la presión de trabajo.

12.1. En busca de condiciones extremas (1ra. parte del experimento)

El objetivo de esta primera parte era observar las variaciones de la brecha óptica en función de la presión parcial de nitrógeno en el plasma, por lo que se varió este parámetro durante el proceso. En esta sección se depositaron muestras sobre substratos de silicio y cuarzo. La presión parcial de nitrógeno $\frac{N_2}{(N_2+Ar)}$ se fue modificando comenzando en 0 y hasta 100 %, lo que se realiza suministrando un total de 20 cm³ por segundo (sccm) de gas; distribuidos entre argón y nitrógeno. Es decir, se fue incrementando el porcentaje de nitrógeno en el plasma, pasando de cero a 100 % en incrementos de 25 en 25 %. El tiempo de depósito cambio según se observaba el espesor de las muestras. Los datos en detalle se muestran en seguida:

Muestra	sccm Ar	sccm N ₂	tiempo (min)	Voltaje (V)	Potencia (W)
472C20ArN	20	0	3	588	232
472C15ArN	15	5	2.5	678	267
472C10ArN	10	10	2	708	282
472C5ArN	5	15	1.5	715	285
472C0ArN	0	20	1	711	283

Cuadro 12.1: Condiciones de depósito para las muestras depositadas a una presión constante de 30 mtorrs y una corriente fija de 0.40 amperes.

La distancia del blanco a la muestra se mantuvo en 26 mm aproximadamente durante la limpieza y en el proceso de depósito. Notamos en la tabla 12.1 que durante el depósito, el voltaje y la potencia varían según se cambia la presión parcial de nitrógeno, esto es consecuencia de que la fuente ajusta dichos parámetros para suministrar una corriente fija de 0.40 A y normalmente se necesita más voltaje para mantener un plasma de N₂. La diferencia entre el plasma de argón y el de nitrógeno es que con Ar toda la potencia se utiliza en la ionización, mientras que con N₂ una parte de la potencia se emplea es disociar la molécula y otra en ionizarla.

12.2. Segunda parte del experimento

En esta sección nuestras variables de depósito fueron la potencia del plasma, considerando los siguientes valores: 40, 80, 140, 200 y 280 watts, con una presión de trabajo de 30 y 60 mtorrs, para dos series. Se realizó una serie depositada para producir una película de carbono no nitrogenada (100% de argón) y otra serie para obtener una película de nitruro de carbono (100% de nitrógeno) con el máximo de incorporación de nitrógeno, lo que se determina a partir de la primera parte del experimento.

Los detalles de las condiciones de depósito se presentan a continuación en los cuadros 12.2 y 12.3.

En estas tablas se muestran los valores de corriente y voltaje que registró la fuente, los que varían para mantener la potencia deseada.

Serie:aC-30	23CAr1	23CAr2	23CAr3	23CAr4	23CAr5
Tiempo (min)	3.5	4	4	4	4
Potencia (W)	40	80	140	200	280
Presión(mtorrs)	30	30	30	30	30
Distancia (mm)	25	25	25	25	25
Corriente (A)	0.10	0.17	0.28	0.38	0.50
Voltaje (V)	414	462	503	535	564
Flujo (sccm) Ar	20	20	20	20	20
Serie:aCN-30	27CN1	27CN2	27CN3	27CN4	27CN5
Tiempo (min)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
Potencia (W)	40	80	140	200	280
Presión(mtorrs)	30	30	30	30	30
Distancia (mm)	25	25	25	25	25
Corriente (A)	0.07	0.14	0.22	0.31	0.41
Voltaje (V)	561	599	628	657	685
Flujo (sccm) N	20	20	20	20	20

Cuadro 12.2: Primera serie de muestras, depositadas a una presión constante de 30 mtorrs, sin nitrógeno y con la incorporación de éste, respectivamente.

12.3. Resultados de la primera parte

En la tabla 12.4 se listan los resultados de espesor, índice de refracción (a 632.8 nm) y tasa de depósito de las películas depositadas en función de la presión parcial de nitrógeno.

Estos resultados se obtuvieron con el elipsómetro de longitud de onda fija a 632.8 nm. Como se describió en el capítulo 8, para analizar la película se hace incidir un haz de luz monocromática de longitud de onda y polarización conocidas, y después se analiza el estado de polarización del haz reflejado. El ángulo de incidencia se fija a 70°, ya que en general la máxima sensibilidad en la medida del espesor de la muestra se encuentra a este ángulo cuando se trabaja con silicio. Con dos medidas distintas de los ángulos para el polarizador (P_1 y P_2) se tienen dos para el analizador (A_1 y A_2), que corresponden al mínimo de luz reflejada y detectada en el medidor de extinción. Con estos datos y la utilización de dos programas de cómputo, llamados

Serie:aC-60	24CAr1	24CAr2	24CAr3	24CAr4	24CAr5
Tiempo (min)	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
Potencia (W)	40	80	140	200	280
Presión(mtorrs)	60	60	60	60	60
Distancia (mm)	25	25	25	25	25
Corriente (A)	0.11	0.19	0.30	0.41	0.54
Voltaje (V)	388	427	469	495	523
Flujo (sccm) Ar	20	20	20	20	20
Serie:aCN-60	28CN1	28CN2	28CN3	28CN4	28CN5
Tiempo (min)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
Potencia (W)	40	80	120	200	280
Presión(mtorrs)	60	60	60	60	60
Distancia (mm)	25	25	25	25	25
Corriente (A)	0.07	0.14	0.22	0.30	
Voltaje (V)	557	594	634	664	
Flujo (sccm) N	20	20	20	20	20

Cuadro 12.3: Segunda serie de muestras, depositadas a una presión constante de 60 mtorrs, sin nitrógeno y con la incorporación de éste, respectivamente.

Elip-transparente (Gp5) y Ellipsometry Data Analysis (EDA) versión 1.0; se determinó el espesor e índice de refracción de las películas. El hecho de utilizar dos programas ha sido con la finalidad de tener mayor certeza de los resultados. Ambos programas modelan las propiedades ópticas de la película suponiendo que es una capa no absorbente y uniforme sobre un sustrato de silicio cristalino. La determinación de los espesores de las películas también se realizó con un perfilómetro, con la idea nuevamente de verificar los resultados ya valuados con elipsometría.

12.3.1. Tasa de depósito

La tasa de depósito se calcula dividiendo el espesor de la película entre el tiempo de depósito. Los tiempos (en el caso de la primera parte) se fueron reduciendo para evitar que las películas resultaran demasiado gruesas, ya que rápidamente se observó que la tasa de depósito aumentaba al

Muestra	PPN %	Espesor (Å)	índice n	tiempo (min)	tasa de depósito ($\frac{\text{Å}}{\text{s}}$)
472C20ArN	0	572	2.71	3	3.2
472C15ArN	25	426	3.00	2.5	2.8
472C10ArN	50	466	1.25	2	3.9
472C5ArN	75	396	2.90	1.5	4.4
472C0ArN	100	602	3.02	1	10.0

Cuadro 12.4: El análisis para la obtención del espesor e índice de refracción se realizó con dos programas distintos.

aumentar la presión parcial de nitrógeno. Debido a que el objetivo ha sido determinar la brecha óptica utilizando la reflexión y la transmisión de la luz no deseabamos obtener películas demasiados gruesas, para evitar que toda la luz fuera absorbida. En la gráfica 12.1 se puede observar que la tasa de depósito aumenta con la presión parcial de nitrógeno. En dicha gráfica se han incluido los valores de otra serie depositada a menor corriente y se observa que la tasa de depósito se comporta de la misma forma, de manera que el aumento en la tasa es mas bien consecuencia del cambio en la composición del gas de trabajo.

De hecho, si nos atrevemos a buscar un modelo matemático para estos valores, tendríamos que la descripción de este comportamiento para el rango completo (tomando en cuenta una interpolación) sería precisamente un modelo potencial, de hecho, una ecuación de segundo grado, véase figura 12.2. Como todo modelo éste no es del todo correcto, vemos por ejemplo que el modelo predice una tasa de depósito infinita, y sabemos que esto no es posible. Sin embargo, también el modelo nos dice que tenemos una tasa inicial de $3.4486 \left(\frac{\text{Å}}{\text{s}}\right)$, lo que en varios casos corresponde a la tasa de depósito de las películas de a-C que hemos depositado (100% Ar).

12.3.2. Determinación de la brecha óptica

La determinación de la brecha óptica requiere conocer el coeficiente de absorción en función de la energía

$$\alpha = 2k \frac{\omega}{c} = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (12.1)$$

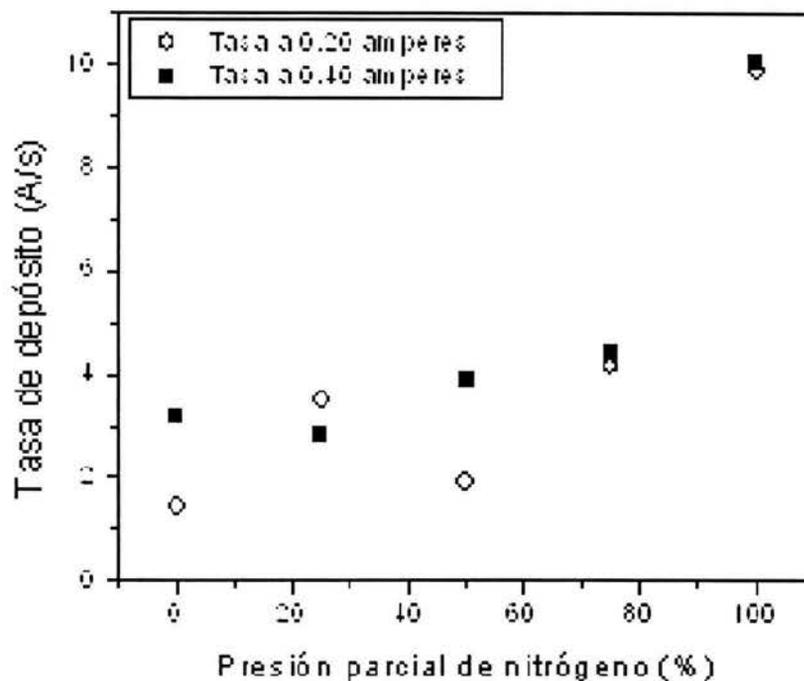


Figura 12.1: Se tiene la tasa de depósito como función de la presión parcial de nitrógeno.

donde k es el coeficiente de absorción y λ la longitud de onda. Para conocer el valor del coeficiente de extinción, y a su vez el espectro de absorción, se obtuvieron los espectros de transmisión y de reflexión en el intervalo ultra violeta visible de longitudes de onda de cada muestra. Posteriormente nos auxiliamos con un programa de cómputo para modelar estos espectros utilizando las ecuaciones (5.1)-(5.6), que corresponden a una película de índice complejo ($n + ik$) sobre un substrato transparente de índice de refracción n_0 y el espesor de la película determinado, d . El programa calcula la reflexión, R ; y la transmisión, T ; teóricas para valores de n y k dentro de un intervalo definido, y los compara con los valores medidos. Utilizando un algoritmo de minimización de error va variando n y k hasta que logra que el espectro teórico coincida con el experimental. Este proceso se realiza de manera iterativa

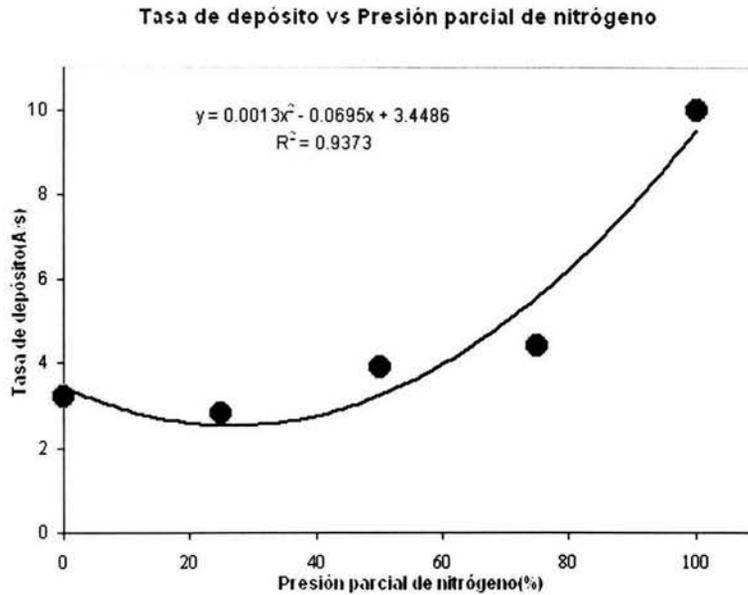


Figura 12.2: Modelo matemático que describe la variación de la tasa de depósito en función de la presión parcial de nitrógeno.

para cada longitud de onda y produce como resultado final los valores de n y k del material en función de la longitud de onda. Una vez teniendo estos datos se obtiene el espectro de absorción de la película utilizando la ecuación (12.1). Con esto se puede determinar el valor de la brecha E_{04} a partir simplemente de su definición, E_{04} es la energía para la cual el coeficiente de absorción alcanza un valor de 10^4 cm^{-1} , ver figura 2.5.

La gráfica 12.3 muestra la brecha óptica E_{04} para cada película en función de la presión parcial de nitrógeno. Se puede observar que el valor de la brecha aumenta y alcanza un valor máximo para la película depositada con un 100 % de nitrógeno.

La brecha de las películas depositadas luce prácticamente una correlación lineal con el incremento de la presión parcial de nitrógeno en el plasma hasta un 70 % aproximadamente, después parece saturarse, cuando el porcentaje de nitrógeno en el plasma se acerca al 100 % la brecha no se modifica, tal como se ve en la figura 12.3.

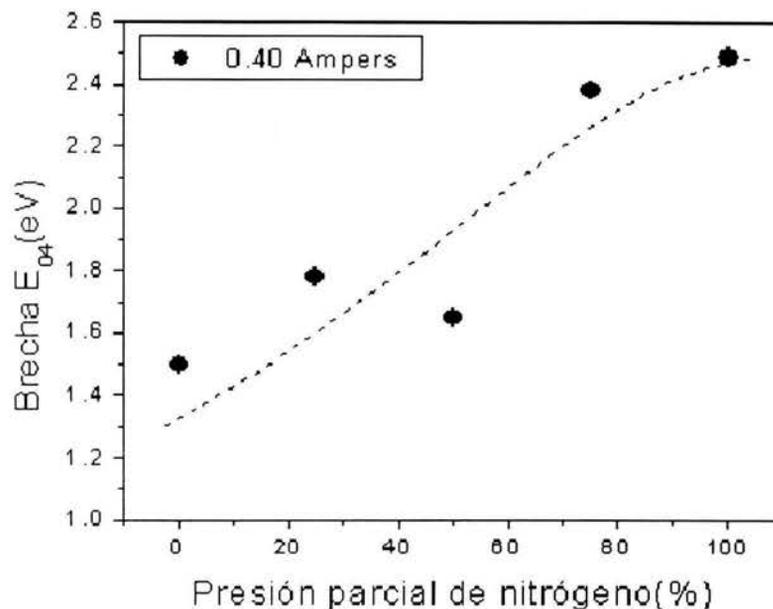


Figura 12.3: La brecha como función del contenido de nitrógeno.

Los resultados obtenidos en esta primera parte nos sirvieron únicamente para encontrar las condiciones de depósito básicas en las que la brecha óptica era grande, por fortuna no fueron necesarios demasiados estudios, ya que desde el primer experimento pudimos determinar que trabajando con una presión parcial de 100% de nitrógeno la brecha resulta amplia. Por lo que para esta serie de películas no se llevaron a efecto más mediciones, y su caracterización no ha sido tan exhaustiva como la que se muestra en la segunda parte del trabajo.

12.4. Resultados de la segunda parte

Se presenta una descripción de los procesos que condujeron a los resultados que se exponen a lo largo de esta sección, la recopilación de los datos de las muestras depositadas, así como el análisis de los mismos. Se ha utilizado como variable de depósito la potencia del plasma, trabajando a dos presiones fijas (30 y 60 mtorrs), el tiempo de depósito se mantuvo constante tanto para a-C como para a-CN.

12.4.1. Medición del espesor, determinación de la tasa de depósito y del índice de refracción

Se hicieron mediciones del espesor de cada película con perfilometría y elipsometría, de forma semejante a como se describió en la sección de resultados para la primera parte, con el fin de asegurarnos de tener una buena estimación del mismo. Se podrá observar que los valores obtenidos con ambas técnicas son bastante similares, aunque hay algunas discrepancias, lo que es de esperarse, ya que las mediciones con el elipsómetro no son del todo precisas. Recordemos (capítulo 8, sección 8.2.) que se hizo el supuesto de que la película es no absorbente a 632.8 nm o 1.9 eV, lo que a todas luces no es cierto para todas las películas. La tasa de depósito se ha calculado dividiendo el espesor de cada película entre el tiempo de depósito convertido a segundos. El índice de refracción se determinó a partir de las mediciones hechas en el elipsómetro.

Los datos se presentan en la tabla 12.5 para todas las muestras.

Muestra	Potencia (W)	Presión (mtorr)	Tiempo (min)	Espesor Perfilómetro (Å)	Espesor Elipsómetro (Å)	Variación en las medidas (%)	Tasa de depósito ($\frac{\text{Å}}{\text{s}}$)	n	E ₀₄
23CAr1	40	30	3.5	200	310	35.5	0.95	2.66	1.71
23CAr2	80	30	4	350	320	8.6	1.46	2.26	0.41
23CAr3	140	30	4	700	540	22.9	2.92	2.26	0.83
23CAr4	200	30	4	900	670	25.6	3.75	2.56	0.59
23CAr5	280	30	4	1200	1500	20.0	5.00	3.15	0.64
27CN1	40	30	1.5	650	570	12.3	7.22	1.98	1.78
27CN2	80	30	1.5	900	810	10.0	10.00	2.16	1.73
27CN3	140	30	1.5	1400	1920	27.1	15.56	2.93	1.58
27CN4	200	30	1.5	2300	2600	11.5	25.56	2.98	1.57
27CN5	280	30	1.5	3200	3400	5.9	35.56	2.45	1.37
24CAr1	40	60	3.5	100	100	0.0	0.48	2.78	2.05
24CAr2	80	60	3.5	400	290	27.5	1.90	2.57	0.62
24CAr3	140	60	3.5	500	380	24.0	2.38	1.79	1.03
24CAr4	200	60	3.5	600	560	6.7	2.86	2.09	0.98
24CAr5	280	60	3.5	900	750	16.7	4.29	2.35	0.79
28CN1	40	60	1.5	650	510	21.5	7.22	2.05	1.88
28CN2	80	60	1.5	900	880	2.2	10.00	2.65	1.86
28CN3	140	60	1.5	1400	1700	17.6	15.56	2.09	1.73
28CN4	200	60	1.5	1600	1700	5.9	17.78	2.25	1.34
28CN5	280	60	1.5	3300	3420	3.5	36.67	2.50	1.50

Cuadro 12.5: En esta tabla se muestran los resultados del espesor, tasa de depósito, índice de refracción y brecha óptica.

En la figura 12.4 se gráfica la variación de la tasa de depósito en función de la potencia para las películas de a-C y a-CN, a las dos presiones con las que se ha trabajado. Se advierte de forma clara que la tasa de depósito de las películas de a-CN es siempre mayor respecto de la de las películas de a-C. Ambas siguen un comportamiento lineal, pero en el caso de a-CN es más marcado el efecto de la potencia. Puede observarse que la tasa de depósito no sufre alteraciones con el cambio de presión.

En la figura 12.5 se tiene el comportamiento del índice de refracción respecto de la variación de la potencia. En el caso de las películas de a-C el

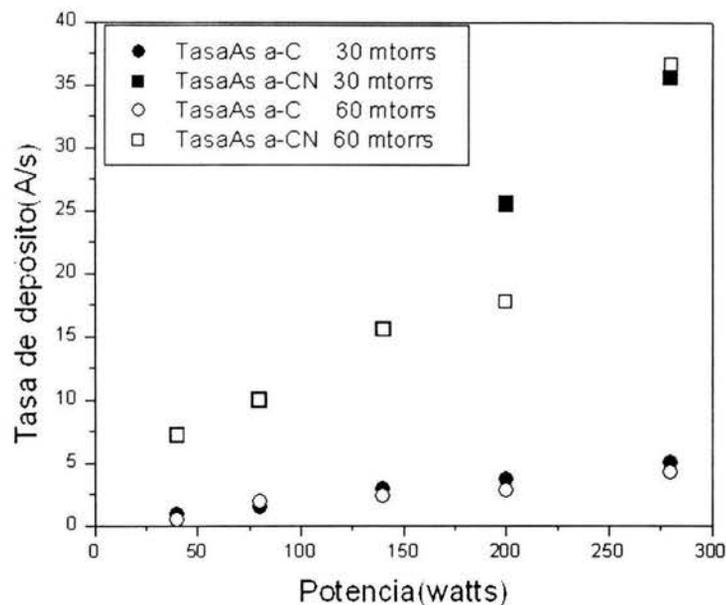


Figura 12.4: Se muestra la tendencia que sigue la tasa de depósito con la potencia del plasma para los valores con los que se trabajó.

índice de refracción decrece hasta alcanzar un mínimo alrededor de los 140W y luego aumenta, aunque no se ve modificado por la presión en forma notable. Para a-CN la presión si afecto el índice de refracción, al igual que la potencia; sin embargo, la correlación no es clara.

12.4.2. Brecha óptica

Hemos hecho mención de que es primordial estimar el coeficiente de extinción, así como el coeficiente de absorción, para tener la brecha; por lo que fue necesario hacer un análisis de los espectros de reflexión y de transmisión en el UV-visible. Posteriormente se ha utilizado el programa de cómputo (ya descrito) que nos proporciona los valores más adecuados del índice de refracción y del coeficiente de extinción. Se muestran algunos de los espectros (figura 12.6 para a-C y figura 12.7 para a-CN) representativos, obtenidos

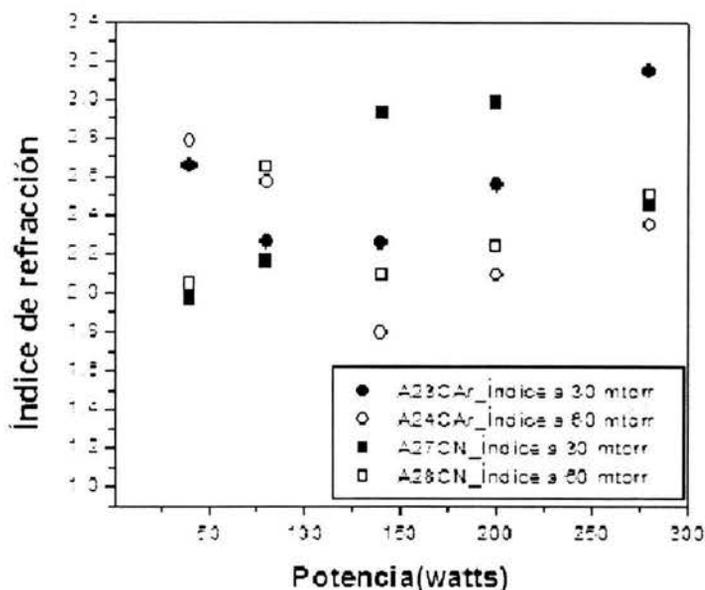


Figura 12.5: Índice de refracción vs Potencia, la correlación entre estas variables no es clara.

para nuestras muestras.

De estas gráficas podemos percatarnos de que tanto la reflexión como la transmisión de la luz cambian con la potencia, aunque claro, también hay un fuerte efecto originado por la diferencia en el espesor de las muestras.

Analizando los espectros de reflexión y transmisión se obtiene el coeficiente de absorción y éste nos conduce a la brecha óptica E_{04} , como se ilustra en la figura 12.8 para a-C y en la figura 12.9 para a-CN. En la gráfica 12.10 se encuentran los resultados de la brecha como función de la potencia para ambos tipos de película¹, y para las dos presiones de trabajo. La gráfica hace evidente que existen marcadas diferencias en el comportamiento de la brecha óptica de las películas de nitruro de carbono comparativamente con las de carbono amorfo. Las líneas que se muestran son para hacer notar la tendencia

¹Se utilizó un espectrómetro con mejor resolución debido a que, como las películas son casi transparentes, el detector del usado inicialmente no contaba con la resolución necesaria para detectar la absorción.

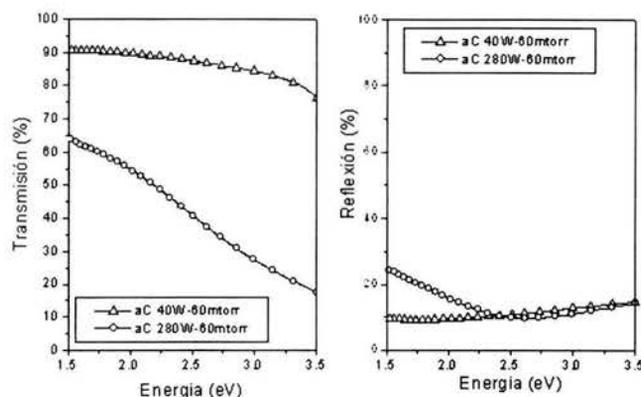


Figura 12.6: Espectros de transmisión y de reflexión para a-C.

que sigue la brecha en cada uno de los casos. En las películas de nitruro de carbono la brecha decrece suavemente en forma lineal y el rango de valores obtenidos son los típicos de un material semiconductor; en tanto que, para las películas de carbono amorfo, la brecha sufre un cambio brusco después de los 40 W y luego permanece más o menos constante para 80, 140, 200 y 280 W, presentando un comportamiento semimetálico.

12.4.3. Análisis de la composición

La concentración de nitrógeno se midió a través de *espectroscopia de fotoelectrones generados por rayos X* (XPS). Se presentan algunos de los resultados en la figura 12.11. En esta ilustración se observa que los picos que corresponden a carbono (C 1s) y a nitrógeno (N 1s) son prácticamente iguales para 30 y 60 mtorrs, presentándose la misma situación para el resto de las muestras. Esto sugiere que la concentración de nitrógeno no varía ni con la potencia, ni con la presión, lo cual puede corroborarse en la figura 12.12. La presencia de oxígeno se debe a la contaminación de la superficie de la muestra por este elemento.

En XPS lo que se lleva a efecto es hacer incidir un haz de rayos X sobre la superficie de la muestra, éste arranca fotoelectrones de capas internas, los cuales son registrados por el detector, y caracterizados en base a su energía

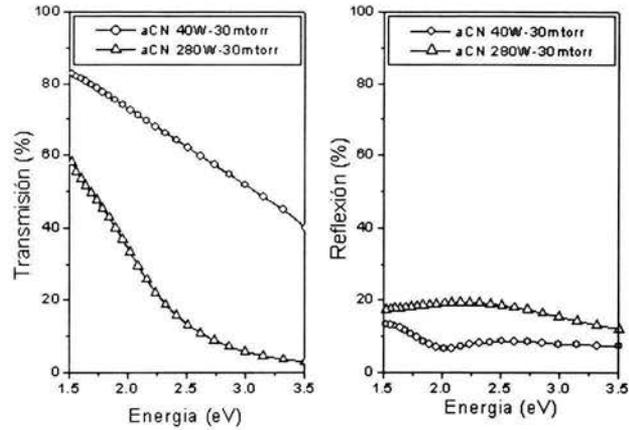


Figura 12.7: Espectros de transmisión y de reflexión de algunas de las muestras de a-CN.

cinética, ángulo de incidencia y el número de estos fotoelectrones, con esa información se determina el tipo de elemento del que provienen y cuanto de él hay en la muestra.

En la figura 12.12 se puede ver la tendencia de la concentración de nitrógeno como función de la potencia del plasma.

De acuerdo a los datos expuestos en la gráfica se observa que la concentración de nitrógeno es casi invariable para los valores de la potencia del plasma con los que se ha trabajado, también se puede concluir que la concentración no se encuentra afectada por el cambio de presión. Esto es importante porque demuestra que las variaciones en la brecha óptica observadas en la figura 12.10 se deben principalmente a la potencia y no a variaciones de la concentración de nitrógeno.

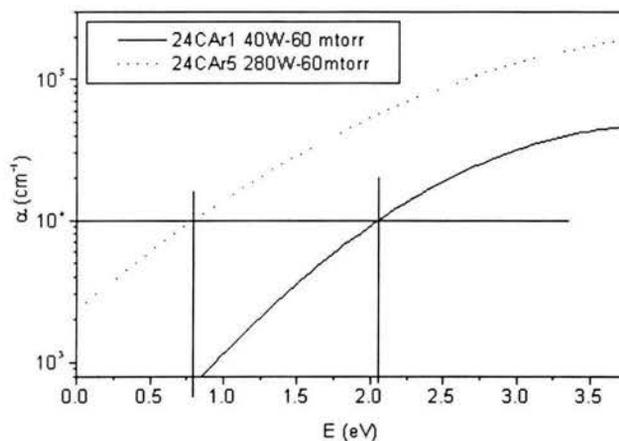


Figura 12.8: Determinación de la brecha en las muestras de a-C.

12.4.4. Estudios de superficie por SEM

Con el afán de tener una idea de la “estructura” superficial de las películas se realizó un estudio por medio de microscopía electrónica de barrido, las imágenes que se muestran son las que se generan en la pantalla debido a las variaciones de la emisión de electrones secundarios por los distintos puntos de la muestra. Las imágenes muestran que la deposición es bastante homogénea, es decir, que la superficie muestra una gran uniformidad. También se puede constatar que sobre la superficie se presentan algunas irregularidades que aparentan ser agujeros, algo parecido a “poros”. La delgadez de las muestras es todo lo que permitió observar y no se pueden tener más comentarios al respecto por el momento, figura 12.13. Los puntos blancos parecen ser el resultado de impurezas sobre las muestras.

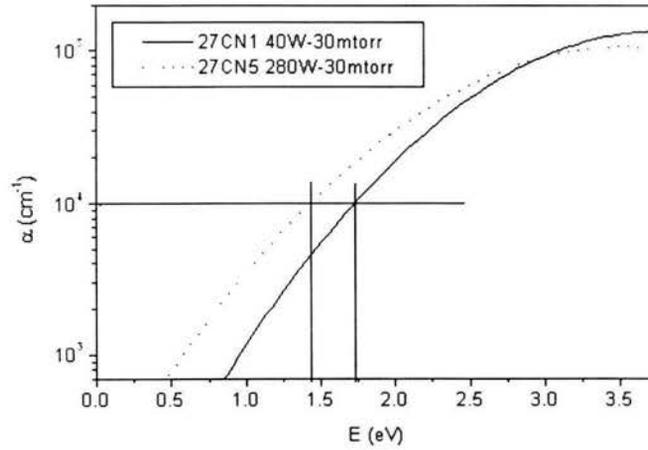


Figura 12.9: Determinación de la brecha en las películas de a-CN.

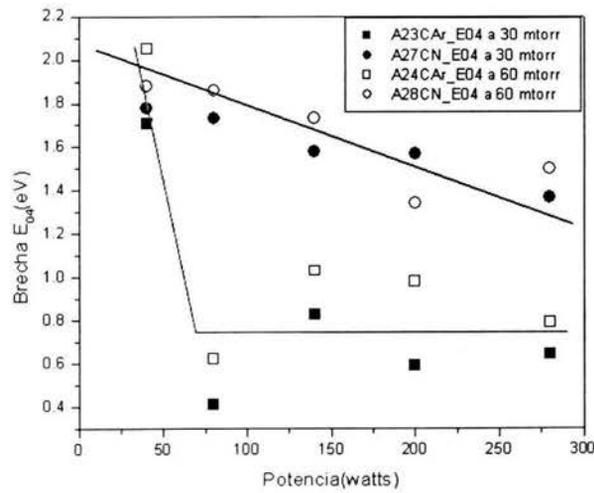


Figura 12.10: Brecha como función de la potencia del plasma. Se observa una clara diferencia entre la brecha de las películas de a-C y de a-CN.

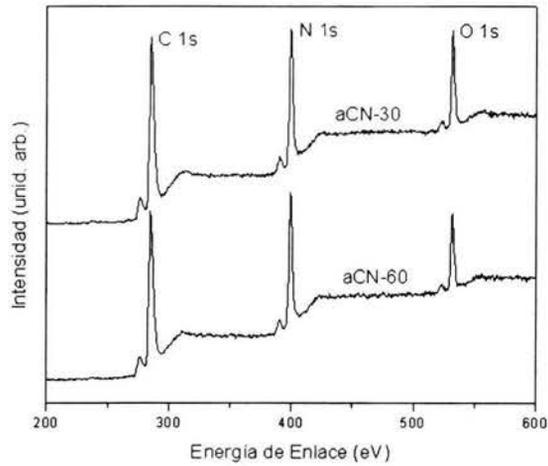


Figura 12.11: Espectros obtenidos con XPS.

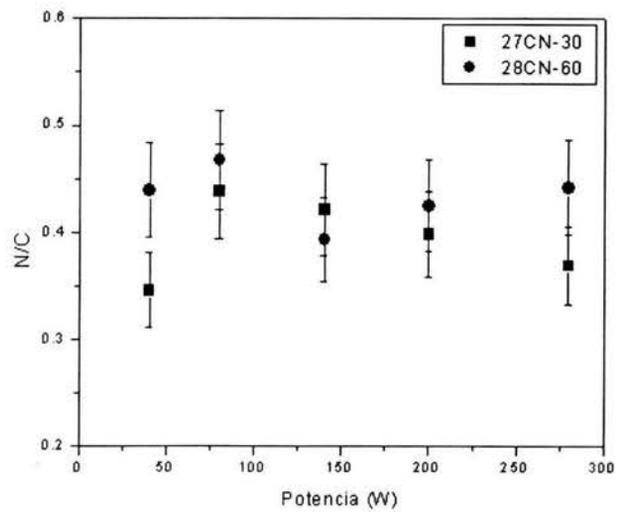


Figura 12.12: Concentración de nitrógeno como función de la potencia.

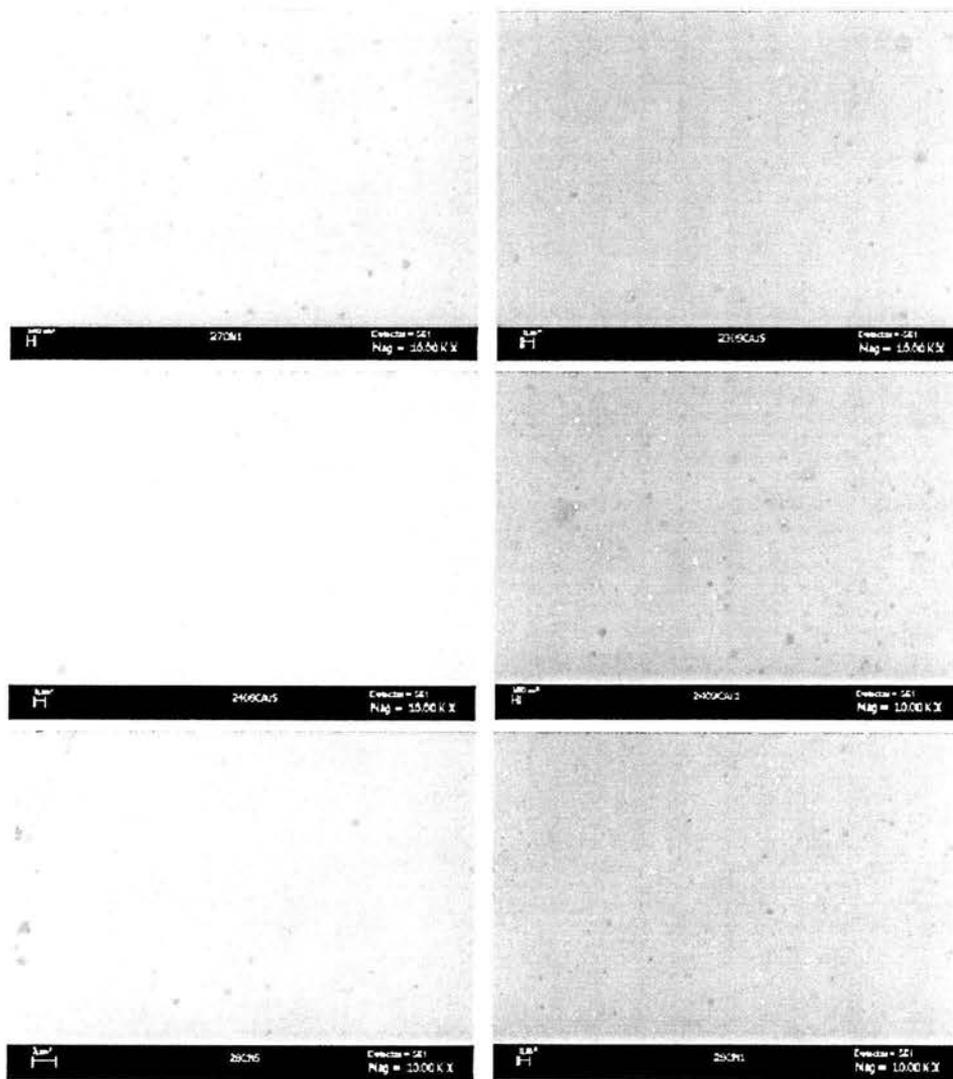


Figura 12.13: Imágenes de la superficie de las muestras tomadas por SEM, a la izquierda a-CN y a la derecha a-C.

Capítulo 13

Discusión

Se ha hecho una comparación de las películas de nitruro de carbono con su correspondiente película de carbono amorfo, manteniendo para ello los mismos parámetros de depósito en ambos casos. Como se menciona en los albores de este reporte, las propiedades ópticas de las películas de a-C se encuentran bien estudiadas y se sabe que parámetros las gobiernan. Se ha hecho notar el hecho de que exista una semejanza química entre nitrógeno y carbono, lo que ha conducido a estudios enfocados a la búsqueda de una explicación de la propiedades ópticas del nitruro de carbono en analogía con el carbono amorfo. Sin embargo, también se ha hecho ver que las interpretaciones basadas en este tipo de analogías hasta ahora no ha rendido fruto y por el contrario, sólo ha conducido a controversias debido a que los resultados discrepan considerablemente de acuerdo con los reportes con los que hasta ahora de cuenta. Al momento nadie ha dado una explicación a las enormes diferencias que se suscitan al modificar los parámetros de depósito, en las propiedades ópticas de las películas de nitruro de carbono. Los trabajos publicados al día de hoy se han limitado a reportar resultados sin dar argumentos de las razones por las cuáles se compara a-CN con a-C, mucho menos se han atrevido a abandonar la tendencia de continuar buscando una respuesta del comportamiento de la brecha y de otros parámetros en el carbono amorfo. El trabajo que hemos realizado ha sido por demás meticuloso, y hemos visto que hay notables diferencias en la forma en que se comporta la brecha en películas de nitruro de carbono (a-CN) a como lo hace en carbono amorfo (a-C). Hemos encontrado que la tasa de depósito (figura 12.1) se modifica con el aumento en la presión parcial de nitrógeno dentro del plasma sin que ésta se vea afectada por la corriente, además; la tasa crece notable-

mente de manera distinta en las películas de nitruro de carbono (figura 12.4) a como lo hace en carbono amorfo, aunque eso sí, de forma lineal en ambos casos, con la potencia. La brecha óptica por su parte, presenta un crecimiento conforme la incorporación de nitrógeno en el plasma es mayor hasta que alcanza un valor máximo (12.3) y, en el caso de su variación con respecto a la potencia, ésta se modifica suavemente y en forma lineal en a-CN, mientras que para a-C sufre una caída estrepitosa después de los 40 W y se mantiene sin cambios considerables a partir de los 80 W; de hecho, en a-CN se observa que las películas tienen una brecha que se corresponde con la de un material semiconductor; en cambio, en a-C la brecha más bien es semejante a la de un semimetal, después de los 80 W (figura 12.10). Nuestro trabajo nos ha conducido a percatarnos de que los cambios sufridos por la brecha óptica son debidos en esencia por la potencia, y no por la presión, ni por concentración de nitrógeno dentro de la muestra (figuras 12.11 y 12.12).

A partir de esta información se ha llegado a las conclusiones que se presentan en la siguiente sección.

Capítulo 14

Conclusiones

- ♠ La razón de cambio de la tasa de depósito de las películas de a-CN es mayor a la de las de a-C, aunque ambas mantienen una correlación lineal.
- ♠ La brecha aumenta conforme se incrementa la incorporación de nitrógeno en el plasma hasta alcanzar un máximo para a-CN.
- ♠ La brecha en películas de a-CN tiene una dependencia clara con la potencia. Hay una correlación lineal entre ambas variables.
- ♠ La brecha en a-C en términos generales se mantiene sin cambios notables después de los 80 W.
- ♠ La concentración de nitrógeno no se ve influenciada ni por la potencia, ni por la presión.
- ♠ El nitrógeno no es un factor que modifique la brecha en las películas de a-CN.
- ♠ Los resultados de este trabajo experimental son una prueba contundente de que las propiedades ópticas de las películas de a-CN siguen una conducta distinta a las de a-C, y por lo tanto se requiere de trabajos teóricos específicos que expliquen de forma independiente el comportamiento de las propiedades ópticas de las películas a-CN, en otras palabras, no es posible explicar las propiedades de a-CN en términos de a-C.

Capítulo 15

Publicaciones

- ∩ **High optical gap in sp²-bonded carbon nitride films.** S E Rodil, S Maca, G Fanchini, A Tagliaferro. Presentado en la 15th European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials & Silicon Carbide, del 12 al 17 de Septiembre de 2004, Riva Del Garda, Trentino, Italy.
- ∩ **BRECHA ÓPTICA EN PELÍCULAS DE NITRURO DE CARBONO.** S. Maca, S. E. Rodil, S. Muhl. Presentado en el XLVI Congreso Nacional de Física, del 27 al 31 de Octubre de 2003, Mérida, Yucatán.
- ∩ **Optical gap in carbon nitride films.** S. E. Rodil, S. Muhl, S. Maca, A. C. Ferrari. *Thin Solid Films*, 433 (2003) 119-125.

Bibliografía

- [1] *La Cristalografía y la Ciencia de Materiales*. Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM, Diciembre, 2002.
- [2] *Enciclopedia Encarta 2003*. Microsoft Corporation, version 12. 0. 0. 0602.
- [3] Y. Gerbing, L. Valentine, J. M Kenny H. Haefke. *The functionality of Amorphous Carbon Nitride Films Grown by PECVD*.
- [4] Chuanbao Cao, Jiyu Fu, Hesun Zhu. *Carbon Nitride Thin Films Deposited by Cathodic Electrodeposition*. International Journal of Modern Physics B, Vol. 16, Nos. 6 & 7 (2002) 1138-1142.
- [5] M. Elias, J. Sustek, M. Lorenc and J. Janca. *Characterization of Carbon Nitride Films Prepared by the Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*. Department of Physical Electronics, Faculty of Science, Masaryk, Kotlarska 2, 611 37 Brno, Czech Republic.
- [6] J. Robertson. *Diamond-like Amorphous Carbon*. Materials Science and Engineering R 37 (2002) 129-281.
- [7] Y. Lifshitz. *Diamond like Carbon Present Status*. Diamond and Related Materials 8 (1999) 1659-1676.
- [8] Stephen Muhl, Juan Manuel Méndez. *A review of the preparation of carbon nitride films*. Diamond and related materials 8 (1999) 1809-1830.
- [9] S. E. Rodil. *Bonding structure in carbon nitride films*. Transworld Research Network, Recent Res. Devel. Applied Phys. 6 (2003) 391-426.
- [10] D. R. McKenzie. *Tetrahedral bonding in amorphous carbon*. Rep. Prog. Phys. 59 (1996) 1611-1664.

- [11] Clare Verney. *Optical Properties of Sputtered Hydrogenated Amorphous Carbon*. January 1999, Supervisor: Prof. E. A. Davis.
- [12] Britta Kleinsorge. Tesis: *Doping of Amorphous Carbon*. University of Cambridge, Department of Engineering, 2000.
- [13] S. E. Rodil and S. Muhl. *Nitrogen in a-CN*. Properties of Amorphous Carbon, edited by S. R. P. Silva, emis DATAREVIEW SERIES No 29.
- [14] S. R. P. Silva. *Microstructure of a-C*. Properties of Amorphous Carbon, edited by S. R. P. Silva, emis DATAREVIEW SERIES No 29.
- [15] S. R. P. Silva. *Nitrogen in a-C*. Properties of Amorphous Carbon, edited by S. R. P. Silva, emis DATAREVIEW SERIES No 29.
- [16] G. Fanchini, S. C. Ray and A. Tagliaferro. *Optical properties of a-CN*. Properties of Amorphous Carbon, edited by S. R. P. Silva, emis DATAREVIEW SERIES No 29.
- [17] S. E. Rodil and S. Muhl. *Optical energy gap of a-CN*. Properties of Amorphous Carbon, edited by S. R. P. Silva, emis DATAREVIEW SERIES No 29.
- [18] Shi xu, B. K. Tay and S. P. Lau. *Optical properties of N-doped tetrahedral a-C films*. Properties of Amorphous Carbon, edited by S. R. P. Silva, emis DATAREVIEW SERIES No 29.
- [19] R. A. Street. *Hydrogenated amorphous silicon*. Cambridge Solid State Science Series, Cambridge University Press, Great Britain, 1991, 417 págs.
- [20] *Properties of Amorphous Carbon*. Edited by S. R. P. Silva, emis DATA REVIEWS SERIES no 29. England, 2003.
- [21] L. Holland. *Vacuum deposition of thin films*. Editorial Chapman and Hall Ltd., London, England, 1970.
- [22] S. E. Rodil, S. Muhl, S. Maca, A. C. Ferrari. *Optical gap in carbon nitride films*. Thin Solid Films 433 (2003) 119-125.

- [23] Fermin Maya Romero, Tesis: *Preparación de Películas Delgadas por Medio de un Arco Eléctrico*. Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Investigaciones en Materiales, 2002.
- [24] *Procesamiento de Materiales por Plasma*. Tercer curso Latinoamericano, Buenos Aires, Argentina, 31 julio- 25 agosto 2000.
- [25] P. V. Pávlov, A. F. Jojlov. *Física del Estado Sólido*. Editorial Mir, Moscú, URSS, 1987.
- [26] O. S. Heavens. *Measurement of Optical Constants of Thin Films*. Physics of Thin films 2 (1964).
- [27] P. J. Martin and A. Bendavid, H. Takikawa. *Ionized plasma vapor deposition and filtered arc deposition, processes, properties and applications*. American Vacuum Society, 1999.
- [28] Sonia P. Brühl. *Recubrimientos por plasma PVD*. Grupo de Ingeniería de Superficies, Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional, Concepción del Uruguay, Argentina.
- [29] H. Bubert and H. Jenett. *Surface and Thin Films Analysis, principles instrumentation applications*. 1st Reprint, Betz-Druck gmbh, Darmstadt, Germany, 2003, 336 págs.
- [30] Charles E. Mortimer. *Química*. Grupo Editorial Iberoamericana, México, 1983.
- [31] J. I. Goldstein, D. E. Newbury, P. Echlin, D. C. Joy, A. D. Roming Jr., C. E. Lyman, C. Fiori and E. Lifshin. *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis, A text for Biologists, Materials Scientists and Geologists*. Plenum Press, 1981, New York and London, second edition, 1994.
- [32] M. Ipohorsky. *Microscopia Electrónica de Barrido*. PMM-163/95, IT-38/95.
- [33] Serie UV, *Instalación y mantenimiento*, manual del usuario.
- [34] L. D. Landau and E. M. Lifshitz. *Electrodynamics of continuous media*. [Translated from Russian by J. B. Sykes and J. S. Bell] Vol. 8 of

Course of Theoretical Physics, Pergamon Press, Great Britain, 1975, 417 págs.

- [35] E. Hecht. *Óptica*. [Raffaello Dal Col] Addison Wesley, Madrid, España, 2000, 708 págs.