

---

---

**POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE  
MATERIALES**

***“PELÍCULAS DELGADAS  
NANOESTRUCTURADAS DE CARBONO  
AMORFO CON PLATA”***

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE**

**MAESTRO EN CIENCIAS E INGENIERÍA DE  
MATERIALES**

**Director de Tesis: Dra. Sandra Elizabeth Rodil Posada**

**MÉXICO, D.F. Noviembre 2010**





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.

# Agradecimientos.

---

- ❖ Agradezco de manera infinita a la UNAM y al IIM por permitirme utilizar sus instalaciones y equipos para el desarrollo de mi investigación durante la maestría.
- ❖ A la Dra. Sandra Rodil Posada, mi directora de tesis, por su apoyo amistad y confianza durante el tiempo que me llevo el desarrollo de esta tesis.
- ❖ A los integrantes de mi jurado: Dr. José Reyes Gasga. Dr. Alejandro Reyes Esqueda, Dr. Enrique Camps Carvajal y a la Dra. Marel Betsabe Monroy por sus comentarios y correcciones en la redacción de esta tesis.
- ❖ A los técnicos María Luisa Ramón García (CIE-Temixco), Leticia Baños, Marco Camacho, Carlos Flores, Omar Novelo, Hermilo Zarco Lazaro Huerta y al Laboratorio Nacional de Nanotecnología (NanoTech) del CIMAV Chihuahua.
- ❖ A Conacyt por la beca otorgada y a la DGAPA–UNAM por el proyecto -PAPPIT IN 102907
- ❖ Al programa PAEP Institucional del Instituto de Investigaciones en Materiales y a la Coordinación del Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales por el apoyo otorgado para la asistencia a congresos internacionales, así como el suministro de algunos materiales complementarios para el desarrollo experimental de mi trabajo.

# Dedicatorias

---

- ❖ **A mi madre, Gloria Zarco por ser el pilar de mi vida. Gracias madre. Te amo.**
- ❖ **A mi florecita, Violeta Lujan por ser parte importante en mi vida. Te amo.**
- ❖ **A mis tíos, Paquito y Lupita. Los amo.**
- ❖ **A mis primos Lilian, Luis y Karime.**
- ❖ **A mis pequeños consentidos Valeria y Emiliano.**
- ❖ **A la banda Papatzul: Paolita, Crish, Chivi, Alexote, Ishma, Alexito, Neto, Juanito, el Rorro, Zahelo, Vane y Magy y a todos mis compañeros y buenos amig@s del IIM.**
- ❖ **A mis compañeros del labo: Argelia, Fermin, Termo, Wendy, Perla, Claudia, Dago, Giovanni.**

## Tabla de contenido

1	El Carbono.....	1
1.1	Alótropos del carbono .....	2
1.2	Diamante .....	3
1.2.1	Estructura y propiedades .....	3
1.3	Grafito .....	4
1.3.1	Estructura y propiedades .....	5
1.4	Hibridación sp o lineal .....	6
1.4.1	Otras formas del carbono .....	7
1.5	Antecedentes de las películas de carbono amorfo, a-C .....	9
1.5.1	Técnicas de depósito de DLC libre de Hidrogeno.....	10
1.5.2	Haz de iones directo .....	11
1.5.3	Arco de descarga .....	11
1.5.4	Arco filtrado .....	11
1.5.5	Ablación laser.....	12
1.5.6	Sputtering .....	12
1.5.7	Depósito asistido por iones .....	12
1.6	Antecedentes de las películas a-C/Metal.....	12
1.6.1	Técnicas de depósito de películas compuestas nanoestructuradas .....	13
1.7	Sputtering .....	14
1.7.1	Definición de Plasma .....	17
1.7.2	Magnetron Sputtering.....	18
1.7.3	Sputter Yield o Eficiencia de Erosión .....	18
1.7.4	Los parámetros del Sputtering.....	20
2	Técnicas de caracterización de las películas .....	21
2.1	Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) .....	21
2.1.1	Interacción entre el haz de electrones y la muestra .....	21
2.2	Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM).....	25
2.2.1	Microscopio Electrónico de Transmisión y Barrido (STEM) .....	26
2.3	Difracción de Rayos-X (XRD).....	27
2.4	Espectroscopia Raman .....	30
2.5	Microscopia de Fuera Atómica (AFM).....	35

2.5.1	Operación del AFM.....	36
2.6	Perfilometría.....	40
2.6.1	Definición de la técnica.....	40
2.6.2	Perfilometro de contacto .....	40
2.7	Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS).....	42
3	Procedimiento experimental del depósito de las películas de a-C/Ag .....	44
3.1	Sistema de depósito.....	44
3.2	Preparación de los sustratos .....	45
3.3	Preparación de la cámara de Sputtering .....	45
3.4	Deposito de las películas .....	48
4	Resultados y Análisis.....	51
4.1	Caracterización de la primera serie de depósitos .....	51
4.1.1	Perfilometría.....	51
4.1.2	Análisis químico o EDX .....	52
4.1.3	Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) .....	54
4.1.4	Difracción de Rayos X (XRD) .....	58
4.1.5	Espectroscopia Raman .....	60
4.1.6	Microscopia de Fuerza Atómica (AFM) .....	63
4.2	Segunda serie de Depósitos.....	66
4.2.1	Perfilometria.....	66
4.2.2	Análisis Químico y composición elemental EDX y XPS .....	67
4.2.3	Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) .....	69
4.2.4	Microscopia Electrónica de Transmisión y Barrido (STEM).....	71
4.2.5	Difracción de Rayos-X (XRD).....	74
4.2.6	Espectroscopia Raman .....	75
4.2.7	Microscopia de Fuerza Atómica (AFM) .....	77
5	Discusión .....	80
6	Conclusiones .....	84
7	Bibliografía .....	85

# Resumen

En esta tesis se presentan los resultados obtenidos de la síntesis y caracterización de películas delgadas de carbono amorfo con inclusiones de plata de tamaño nanométrico.

Las películas se depositaron en un sistema de sputtering utilizando un blanco de carbono al que se le adhirió una tira de plata con un área equivalente a aproximadamente el 3% de la zona de mayor erosión (race track) del blanco, en una atmósfera de argón.

El depósito de las películas se llevo a cabo en dos series. La primera serie consistió en utilizar un intervalo de potencias amplio de 40W a 250W, con una potencia intermedia de 100W, esto se hizo con el fin de conocer la potencia más apropiado que nos permitiera obtener partículas de plata de tamaño nanométrico distribuidas homogéneamente dentro de la matriz de carbono. La segunda serie de depósitos se realizó dentro del intervalo de 40W a 120W con intervalos de 20W, ya que el intervalo de 40W a 100W de la primera serie mostró características de nanopartículas en la superficie de la película.

En el capítulo uno se presenta una descripción de las características del carbono y sus hibridaciones, una breve explicación del sistema y las aplicaciones del carbono con inclusiones metálicas. En el capítulo dos se describen las técnicas de caracterización que se emplearon para estudiar a las películas depositadas. Los detalles de las condiciones de depósito y el sistema de sputtering se encuentran en el capítulo 3. Los resultados y análisis se presentan en el capítulo 4. La discusión más general englobando lo obtenido para ambas series se muestra en el capítulo 5 y las conclusiones se encuentran en el capítulo 6.

# Abstract

In this thesis we present the results from the synthesis and characterization of amorphous carbon thin films with silver inclusions of nanometric size.

The films were deposited using a sputtering system from a carbon target; silver was incorporated by attaching a small piece of silver to the target race-track. The area occupied by the piece of silver was approximately 3% in relation to the total area of the race-track. The samples were deposited using argon plasma.

Two series of samples were deposited. The first was done using a wide range of power; from 40W to 250W with a middle power of 100W. The purpose of this series was to identify the appropriate power range at which nanometric size silver particles uniformly distributed could be obtained. From the data of the first series, during the second set of experiments, the 40W-120W range was chosen divided in small intervals of 20W.

In the first chapter, we present a general description of carbon characteristics and their hybridizations, a brief explanation of the sputtering technique, and the possible applications carbon/metal films. In chapter two, a description of the characterization techniques employed in this work to study the deposits is presented. The details about deposition conditions and the sputtering parameters are included in chapter three. Chapter four contains the results and analysis from the different characterization techniques and the two series of samples. Finally, the discussion and conclusion are both included in chapter five and six, respectively.



## Introducción

En esta tesis se presentan los resultados sobre la síntesis y caracterización de películas delgadas de carbono amorfo con inclusiones de plata de tamaño nanométrico (a-C/Ag), las cuales se depositaron utilizando un sistema de co-sputtering. El objetivo principal de este trabajo fue el de encontrar las condiciones de depósito que nos permitieran obtener una distribución uniforme de nanopartículas (NPs) de plata dentro de una matriz de carbono amorfo (a-C).

Las películas de carbono amorfo combinan propiedades de las dos formas cristalinas principales del carbono; la lubricidad del grafito y la dureza del diamante. Las características obtenidas dependen de las condiciones de depósito, ya que las películas pueden tener alta dureza y ser aislantes eléctricos, o bien suaves y conductoras, o presentar alta conductividad térmica y/o grados variables de transparencia óptica, aunque en general son químicamente inertes [1, 2].

Esta propiedad de inercia química, además de estar formadas por el elemento esencial que conforma a los seres vivos, las hace atractivas para aplicaciones biomédicas [3, 4]. Por otro lado, las propiedades antibacteriales de la plata coloidal son conocidas desde la antigüedad [5], por lo que el depósito de un material compuesto formado por carbono amorfo y partículas de plata podría ser atractivo para el desarrollo de recubrimientos antibacteriales. Dichos recubrimientos podrían utilizarse en prótesis y/o implantes dentales aprovechando las propiedades de los elementos químicos antes mencionados.

En los últimos años, se ha demostrado un gran interés por las películas de carbono amorfo con inclusiones metálicas ya sea para disminuir los esfuerzos residuales y mejorar la adhesión de las películas, o por sus posibles aplicaciones. Entre las aplicaciones caben mencionar; aplicaciones biomédicas [3-5], aplicaciones ópticas[6], o como recubrimientos resistentes al desgaste en aplicaciones espaciales [7]. La adición de metales (incluyendo la plata) se ha investigado principalmente en películas de carbono hidrogenado (a-C:H), en donde la introducción del metal se hace combinando la erosión de un blanco metálico con la descomposición de un plasma de hidrocarburos [8, 9] o bien por otros métodos híbridos [10]. En el caso de películas de carbono no hidrogenado (a-C), el depósito se ha realizado por técnicas como el arco catódico [11], sputtering [12], y ablación laser pulsada (PLD) [13]. La diferencia principal entre películas de carbono hidrogenadas y no-hidrogenadas

radica en las propiedades básicas (densidad, brecha óptica, dureza, etc...) que tienen cada una de ellas y que en gran parte se ven afectadas por la incorporación o no del hidrógeno [14]. El escoger un tipo de película u otra está en función de la aplicación específica.

Para las películas de carbono con inclusiones metálicas, se ha reportado un auto ensamble del metal dentro de la matriz de carbono, siendo la forma del ensamble específica de cada elemento [9]. Incluso en algunos casos se ha calentado el sustrato para inducir la difusión del metal y por lo tanto modificar el tamaño y forma de las inclusiones[15].

En este trabajo se presentan los resultados obtenidos del depósito de películas delgadas nanocompuestas depositadas en un sistema de co-sputtering con un blanco de carbono y una tira de plata adherida a dicho blanco, utilizando un plasma de argón. Se reportan los efectos inducidos por la potencia del plasma y la distancia blanco-sustrato en el tamaño, distribución de las partículas y el porcentaje de plata incorporado. Los depósitos se realizaron en dos series, la primera serie de depósitos se realizó utilizando un intervalo de potencias amplio con el fin de encontrar las condiciones más adecuadas en donde se obtuvieran nano-partículas de plata inmersas dentro de la matriz de carbono, distribuidas de manera homogénea. La segunda serie se realizó para confirmar los resultados de la primera serie y estudiar con mayor detalle los cambios inducidos por las condiciones de depósito de una manera más refinada, dentro del intervalo de potencias de 40W hasta 120W en intervalos de 20W.

Las técnicas de caracterización utilizadas para evaluar los efectos producidos por la incorporación de plata tanto en la microestructura, como en los enlaces característicos y las propiedades de las diferentes películas fueron las siguientes: Para medir el espesor de cada película se utilizó un perfilometro Dektak IIA. El contenido de plata y la morfología superficial se analizaron en un microscopio electrónico Cambridge-Leica Stereoscan 440 de barrido (MEB) y utilizando un detector de rayos-X (EDX). El análisis químico a nivel superficial se realizó con espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos-x (XPS). EL tamaño de grano de las nanopartículas de plata se obtuvo por difracción de rayos-X con la técnica de haz rasante en un difractometro marca Rigaku, modelo: 2 200 y en un Kristalloflex 810 de Siemens. Los espectros Raman se obtuvieron en un Micro Raman HR-800 HJY. La topología superficial de las películas se obtuvo en un AFM JSPM-4210. Las micrografías de STEM se obtuvieron en un JEM-2200FS+STEM Cs corrector.

# Objetivo y Metas

## Objetivo

Encontrar condiciones de depósito para obtener películas delgadas nano-compuestas de carbono amorfo y plata (a-C:Ag) utilizando un sistema de Co-Sputtering.

## Metas

- ♣ Obtener películas delgadas de carbono con inclusiones de plata de tamaño nanométrico distribuidas uniformemente dentro de la matriz de carbono.
- ♣ Evaluar el efecto de las variables de depósito; potencia y distancia blanco-substrato en el contenido de plata y la microestructura de las películas.
- ♣ Evaluar las películas utilizando diferentes técnicas de caracterización con el fin de determinar la micro o nanoestructura obtenida, así como la composición elemental y su relación con las condiciones de depósito.

# Capítulo 1

## 1 El Carbono

El carbono es capaz de formar sólidos cristalinos y no cristalinos con un amplio intervalo de propiedades químicas, mecánicas y ópticas [16]. El carbono es el elemento más versátil en la tabla periódica, considerando los diferentes tipos y número de enlaces que puede formar con los otros elementos.

Las propiedades del carbono son una consecuencia directa del arreglo de los electrones alrededor del núcleo del átomo. En un átomo de carbono se encuentran seis electrones, distribuidos entre los orbitales 1s, 2s, y 2p. La valencia 4 del carbono se obtiene de la formación de 4 estados híbridos a partir de los orbitales 2s y 2p. Dependiendo de cuantos orbitales p se involucren en la hibridación, se pueden obtener tres tipos de enlaces diferentes. En el primer tipo de hibridación ( $sp$ ), se forman dos híbridos equivalentes orientados a un ángulo de  $180^\circ$  y se mantienen los otros dos orbitales p. El segundo tipo de hibridación incluye el orbital 2s y dos orbitales 2p; como resultado, se forman tres orbitales equivalentes  $sp^2$  con una orientación entre ellos de  $120^\circ$  y se mantiene un orbital p. En la tercera hibridación, se combinan el orbital 2s y los tres orbitales 2p, produciendo cuatro orbitales equivalentes  $sp^3$  separados por un ángulo de  $109.5^\circ$  (Tabla 1.1).

<i>Tipo de hibridación</i>	<i>Orbitales</i>	<i>Geometría</i>	<i>Ángulos</i>	<i>Enlace</i>
$sp^3$	4 $sp^3$	Tetraédrica	$109^\circ 5'$	Sencillo
$sp^2$	3 $sp^2$ 1 p	Trigonal plana	$120^\circ$	Doble
$sp^1$	2sp 2p	Lineal	$180^\circ$	Triple

Tabla. 1.1 Tipos de hibridaciones del carbono.

Al formar enlaces con otros átomos, se pueden obtener enlaces sigma  $\sigma$  y  $\pi$ ; la estructura molecular final dependerá del nivel de hibridación de los orbitales del carbono (Figura 1.1). Una hibridación  $sp^1$  de dos átomos de carbono forma dos enlaces  $\sigma$  y dos enlaces  $\pi$  dando lugar

a una geometría molecular lineal. En la hibridación  $sp^2$  hay tres enlaces  $\sigma$  y un enlace  $\pi$  formando una estructura planar con ángulos entre enlaces  $\sigma$  de  $120^\circ$ . Finalmente, en la hibridación  $sp^3$  se forman cuatro enlaces  $\sigma$  y la geometría molecular es en forma de un tetraedro con ángulos entre enlaces de  $109.5^\circ$  [17]. Las hibridaciones  $sp^3$  producen el característico arreglo tetrahedral de los enlaces en el diamante.

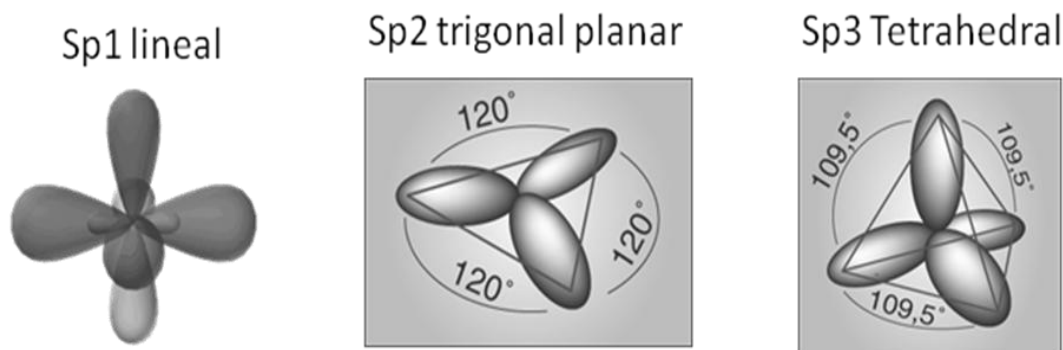


Fig. 1.1 Las tres hibridaciones del carbono.

En los tres casos, la energía requerida para formar los orbitales híbridos está dada por la energía libre que forman los enlaces químicos con otros átomos. Las distancias y energías de cada uno de estos enlaces se presentan en la tabla 1.2.

<i>Enlaces</i>	<i>Distancia (Å)</i>	<i>Energía (Kj/mol)</i>
$C - C$	1.54	347
$C = C$	1.34	598
$C \equiv C$	1.20	811

Tabla. 1.2 Distancias y energías de los enlaces del carbono.

## 1.1 Alótropos del carbono

El carbono puede existir en formas termodinámicamente metaestables o estables como el diamante, grafito, fullerenos y nanotubos [16]. Las formas del carbono son el resultado de la capacidad del carbono para formar enlaces híbridos en geometrías lineal ( $sp^1$ ), trigonal planar ( $sp^2$ ), o tetrahedral ( $sp^3$ ) (Figura 1.2), que corresponden a los números de coordinación 2,3, o 4.

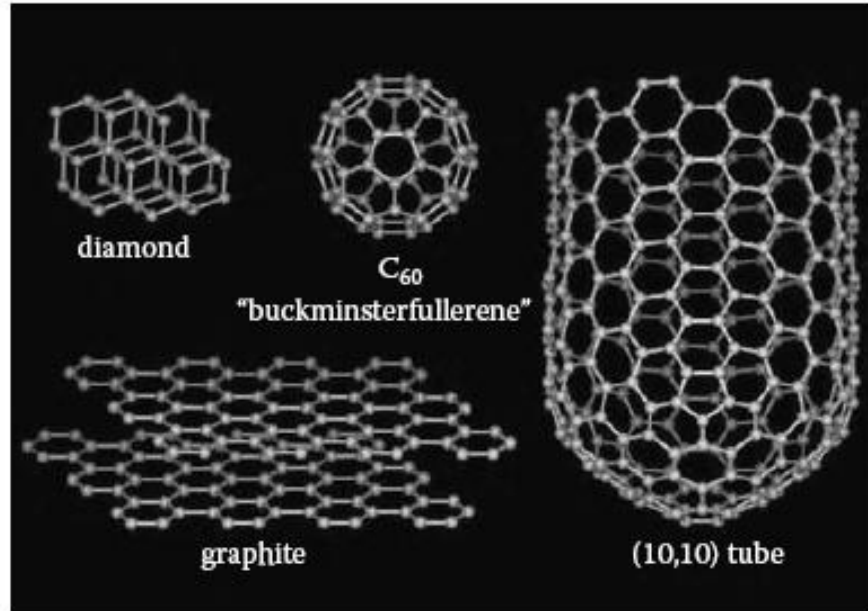


Fig. 1.2 Los alotropos del carbono.

## 1.2 *Diamante*

El diamante tiene una estructura cristalina donde cada átomo de carbono con hibridación  $sp^3$  está enlazado a otros cuatro átomos en un arreglo tetrahedral (Figura 1.3).

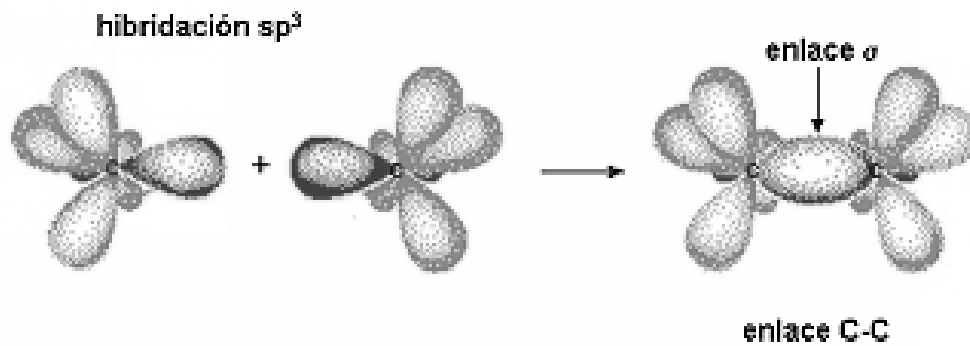


Fig. 1.3 Hibridación  $sp^3$ .

### 1.2.1 Estructura y propiedades

Ramachandran [18] determinó que la estructura cristalina de diamante consiste de dos redes fcc traslapadas en un empaquetamiento compacto; una red es desplazada con respecto a la otra a lo

largo del espacio diagonal elemental por  $\frac{1}{4}$  de su longitud [19]. Debido a la corta distancia del enlace carbono-carbono ( $1.54 \text{ \AA}$ ), la densidad atómica del diamante cristalino ( $1.76 \times 10^{23} \text{ cm}^{-3}$ ) es la más grande de cualquier sólido natural. La gran energía de enlace entre dos átomos de carbono ( $83 \text{ kcal/mol}$ ) y la dirección de los enlaces tetrahedrales son la principales razones para la rigidez y resistencia del diamante. Por lo que el diamante posee el valor más alto de dureza ( $10,000 \text{ kg/mm}^2$ ). El coeficiente de fricción del diamante cuando se pule es de 0.07 en argón y de 0.05 en aire húmedo. El diamante es resistente a la corrosión excepto en atmósfera de oxígeno a temperaturas por encima de los  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ .

El **diamante cúbico** es la estructura más habitual de esta forma alotrópica. Sin embargo, bajo ciertas condiciones el carbono cristaliza como **diamante hexagonal** o **lonsdaleita** (Figura 1.4), una forma similar al diamante pero hexagonal.

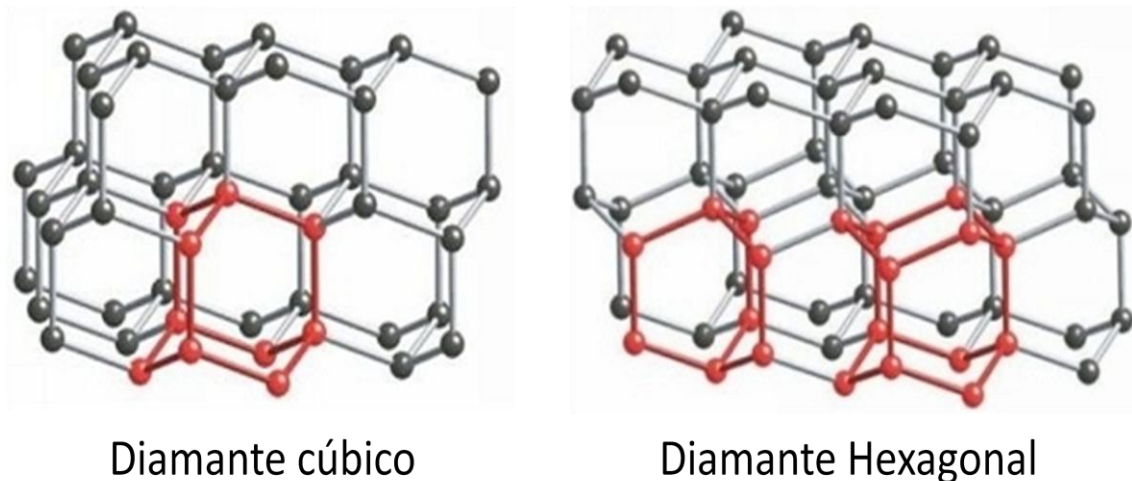


Fig. 1.4 Diamante cúbico y Diamante Hexagonal.

La red cristalina y el tipo de enlaces involucrados le da la dureza al diamante y además excelentes propiedades de conducción de calor (cerca de cinco veces mejor que el cobre) y de aislamiento eléctrico y transparencia óptica.

### 1.3 **Grafito**

El grafito está compuesto por capas de hojas planas de las hibridaciones  $sp^2$  de los átomos de carbono enlazados en una red hexagonal. Las diferentes geometrías de los enlaces químicos

hacen al grafito suave, deslizable, opaco, y eléctricamente conductor. En contraste al diamante, cada átomo de carbono en una hoja de grafito se enlaza a otros tres átomos solamente; los electrones  $\pi$  se pueden mover libremente de un orbital p sin hibridizar a otro, formando una red sin fin de enlaces  $\pi$  deslocalizados lo cual eleva su conductividad eléctrica [17].

Cuando se combinan átomos de carbono con hibridación  $sp^2$ , cada átomo de carbono se une a otros 3 en una estructura plana que da lugar a la forma alotrópica del **grafito** (Figura 1.5).

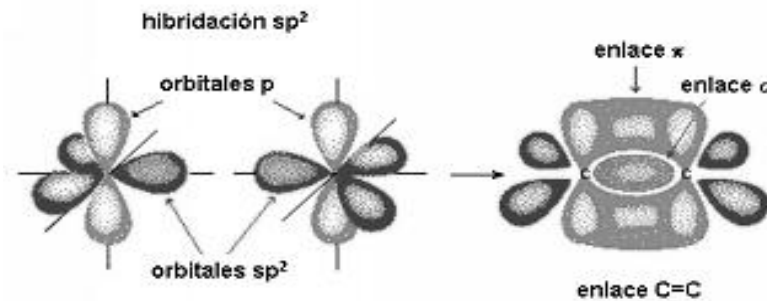


Fig. 1.5 Hibridación  $sp^3$ .

### 1.3.1 Estructura y propiedades

Los átomos de carbono forman un sistema de anillos condensados que dan lugar a láminas paralelas entre sí. Los enlaces químicos de las láminas son covalentes entre orbitales híbridos  $sp^2$ , mientras que los enlaces entre las láminas se deben a fuerzas de van der Waals. Dependiendo del apilamiento de las láminas, existen dos formas alotrópicas diferentes: el **grafito hexagonal**, que es la forma termodinámicamente estable en la que la secuencia de apilamiento de las láminas es ABAB; y el **grafito romboédrico**, que es una forma termodinámicamente inestable, y mucho menos abundante, con una secuencia de apilamiento ABCABC (Figura 1.6).



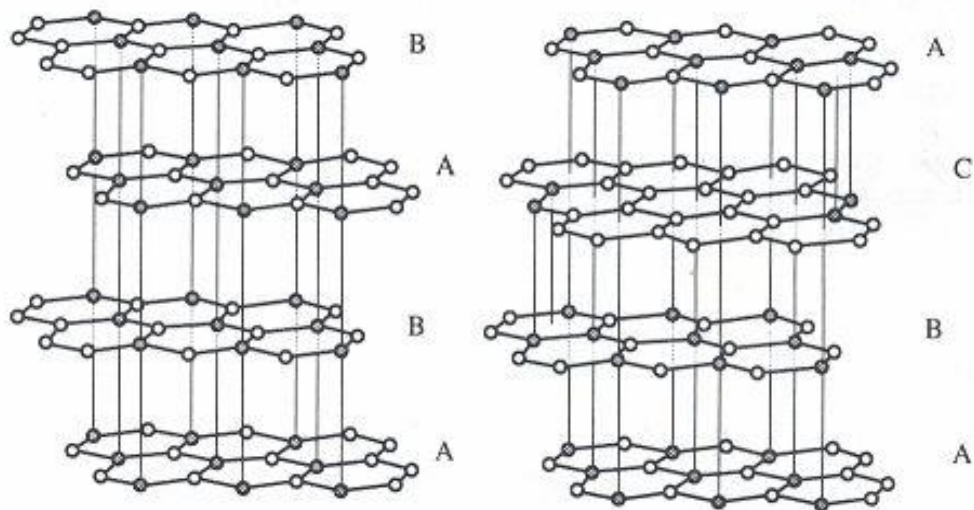


Fig. 1.6 Estructuras del grafito hexagonal (ABAB) y del grafito romboédrico (ABCA).

#### 1.4 *Hibridación $sp$ o lineal*

Cuando se combinan átomos de carbono con hibridación  $sp$  dan lugar a cadenas de átomos, en las que cada átomo de carbono está unido a otro átomo de carbono por un enlace triple y a un segundo átomo de carbono por un enlace sencillo (Figura 1.7).

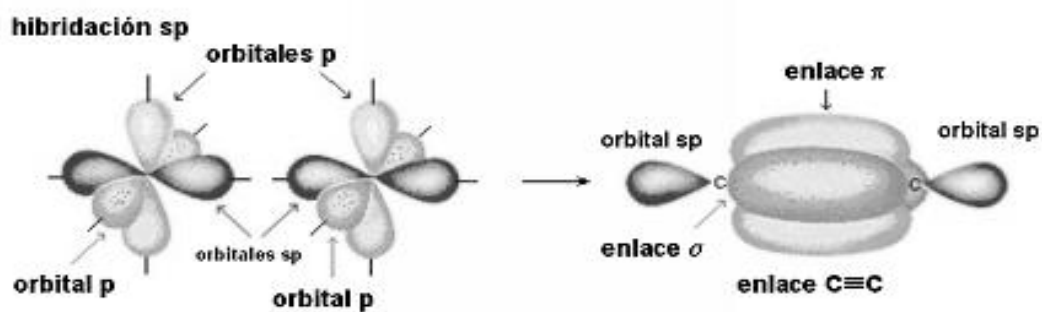


Fig. 1.7 Hibridación  $sp$ .

Este tipo de estructuras constituyen una forma alotrópica del carbono poco común: los **carbinos**. Los carbinos pueden presentar una estructura lineal o cíclica (Figura 1.8).

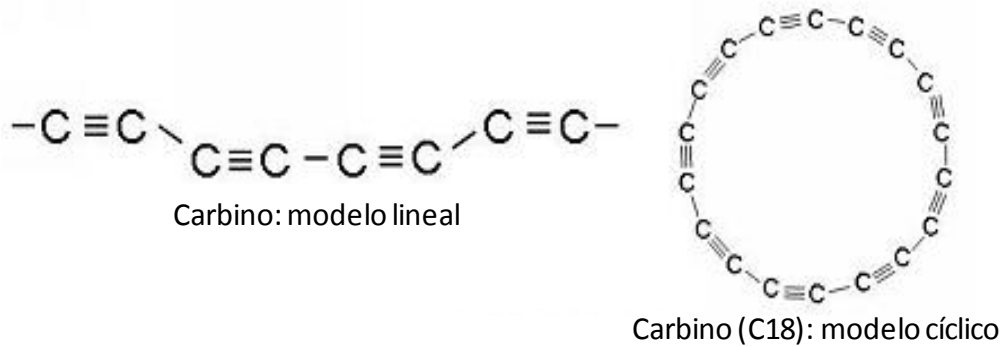
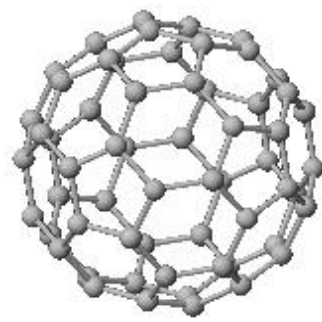


Fig. 1.8 Dos de las estructuras propuestas para los carbinos.

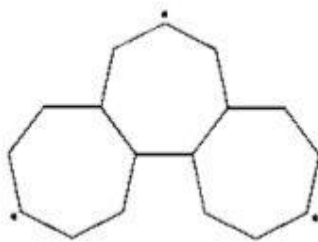
#### 1.4.1 Otras formas del carbono

Una forma alotrópica del carbono en la cual los átomos de carbono presentan una hibridación intermedia entre la  $sp^2$  y la  $sp^3$  es el **fullereno**. Este tipo de hibridación hace posible que los átomos de carbono puedan combinarse formando hexágonos y pentágonos en estructuras tridimensionales cerradas. El fullereno más común es el C60 (de 60 átomos de carbono) y es similar a un balón de fútbol, aunque también se han descrito otros fullerenos: C76,...C100, etc. También existen los **nanotubos de carbono** que presentan hibridaciones intermedias y pueden considerarse como láminas de grafito enrolladas en forma de tubos. Los nanotubos pueden ser abiertos o cerrados, en cuyo caso la estructura que cierra el nanotubo es similar a la mitad de un fullereno. Los nanotubos también pueden ser monocapa (de una sola capa) o multicapa (varias capas concéntricas).

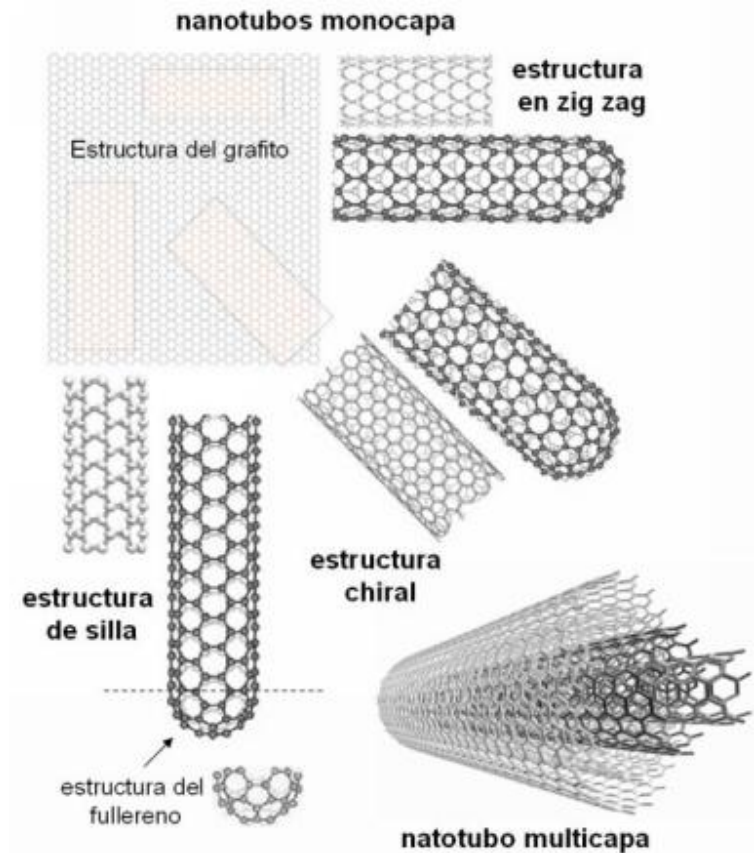
La **nanoespuma** de carbono está considerada también como una forma alotrópica del carbono, en la que los átomos de carbono presentan este tipo de hibridación intermedia. En esta forma alotrópica los átomos de carbono se combinan en hexágonos y heptágonos, dando lugar, al contrario de los fullerenos, a una curvatura inversa. Estas estructuras presentan un electrón desapareado (Figura 1.9).



Fullereno C60



*Estructura propuesta para la nanoespuma de carbón*



*Diversas estructuras de nanotubos de carbono*

Fig. 1.9 Diferentes estructuras obtenidas a partir de la hibridación  $sp^2$ .

En la figura 1.10 se muestra un esquema de las diferentes estructuras que se obtienen del carbono dependiendo de sus hibridaciones y las relaciones entre estas.

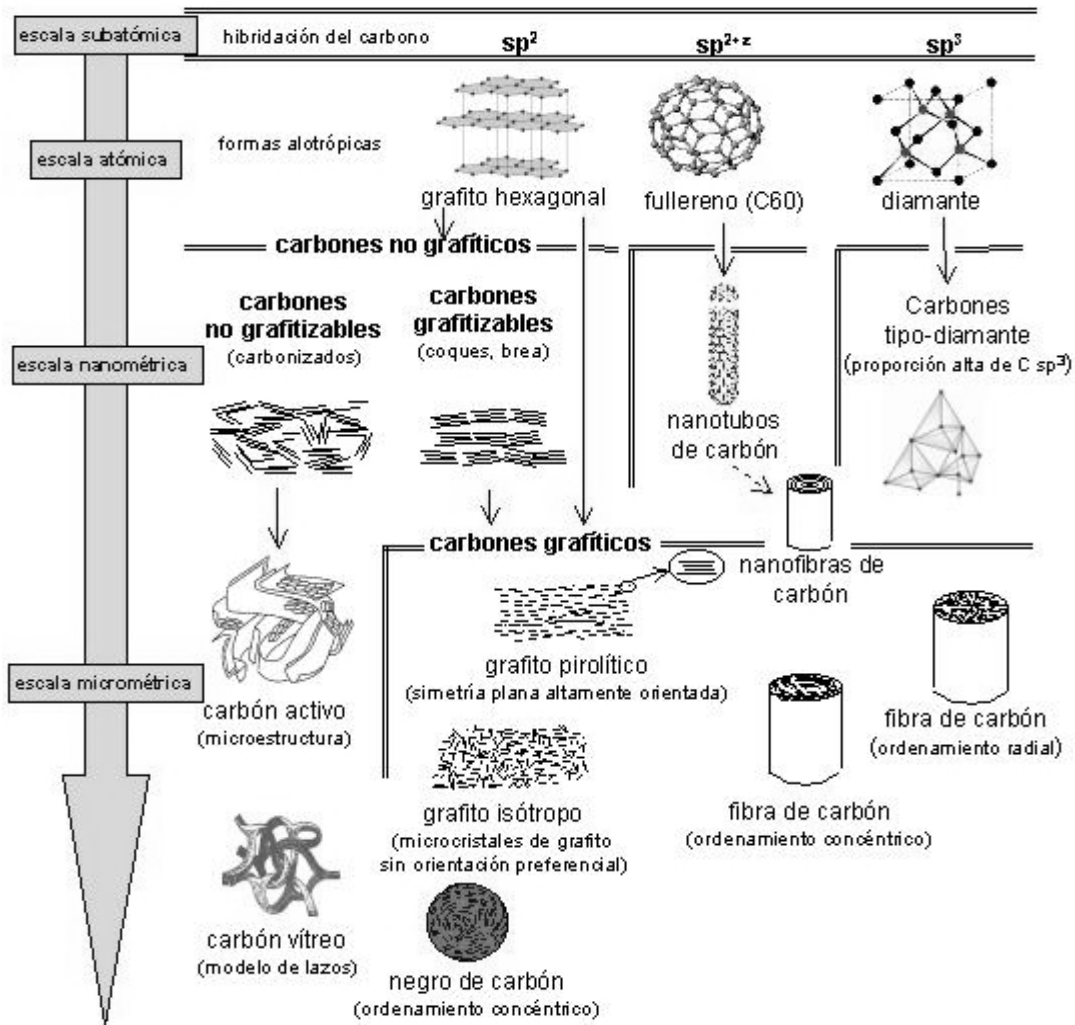


Fig. 1.10 Carbonos y sus diferentes estructuras microscópicas.

### 1.5 Antecedentes de las películas de carbono amorfo, a-C

Las películas de carbono amorfo tienen la peculiaridad de contener enlaces  $sp^2$  y  $sp^3$  de manera simultánea y con diferentes proporciones, lo que no se obtiene en ninguno de los carbonos mencionados anteriormente. Además tienen una gran diversidad en sus propiedades como consecuencia de la fracción  $sp^2/sp^3$ , la cual a su vez puede modificarse de acuerdo a las condiciones del depósito.

El carbono amorfo ha sido investigado en todo el mundo durante los últimos 40 años debido a su combinación única de propiedades que se encuentran entre las del diamante y las del grafito.

El trabajo intenso llevado a cabo, ha conducido a un entendimiento de los complicados mecanismos relacionados con el depósito y las propiedades de estas películas. Entre las propiedades importantes que exhiben se encuentran la dureza extrema, alta resistividad eléctrica, transparencia óptica en el infrarrojo y que son químicamente inertes [1].

El carbono tipo diamante (DLC, diamond-like carbon) es una forma de carbono, que se produjo por vez primera hace 50 años (1969) por Aisenberg y Chabot, pioneros en el uso de especies energéticas para depósitos de películas. Ellos utilizaron un haz de iones de carbono para depositar películas de carbono transparente, duro y aislante [21]. Las bajas tasas de depósito utilizando solamente especies de carbono llevaron a utilizar algunos gases hidrocarburos, lo que incrementó la tasa de depósito en dos órdenes de magnitud, pero produjo películas de carbono hidrogenadas. Estas nuevas películas mantuvieron su dureza y transparencia, con un 20—50% en contenido de hidrógeno, las cuales son muy diferentes de las películas DLC libres de hidrogeno. Esto ha hecho que se contemplen diferentes términos más propios para designar a las diferentes películas de carbono que se pueden obtener de acuerdo con su contenido y estructura. Así, se tiene que las películas hidrogenadas suelen llamarse *a-C:H* (carbono amorfo hidrogenado), *HDLC* (DLC hidrogenado) o *DLHC* (Hidro-carbono tipo diamante). La diversidad de los sistemas de depósito empleados y las técnicas de caracterización utilizadas, han llevado a una nomenclatura ambigua (DLC, a-DLC, a-C, a-C:H, ta-C, a-D, carbono duro, etc.), dando como resultado la utilización del mismo nombre para diferentes materiales o el uso de diferentes nombres para películas similares [21]. La variedad de métodos de producción y análisis de películas DLC han conducido a datos controversiales en la literatura, sobre temas tales como la estructura de las películas, la energía adecuada para la producción de películas ricas en enlaces  $sp^3$ , el efecto de la temperatura del sustrato y las propiedades de las películas. Los estudios realizados en los últimos años han permitido un mejor entendimiento de los procesos de depósito, también se han hecho modelos y simulaciones de crecimiento utilizando el método Monte Carlo y técnicas de dinámica molecular [21].

### 1.5.1 Técnicas de depósito de DLC libre de Hidrogeno

El depósito de películas tipo DLC libres de hidrógeno requiere de una fuente de carbono y una fuente de energía. La fuente de carbono puede ser un carbono ionizado en un contenedor de gas

o un blanco de carbono puro evaporado térmicamente, erosionado por iones o por ablación láser. La fuente de energía puede ser por aceleración electrostática o transferencia de momento por colisiones con especies energéticas aún antes del depósito (sputtering), o simultáneamente con el depósito (bombardeo del blanco con especies energética). Enseguida se describen algunas de estas técnicas [21].

### 1.5.2 Haz de iones directo

En este método, los iones de carbono son producidos por plasma sputtering (por ejemplo, Ar por  $C^+$  o para Cs por  $C^-$ ) en la fuente de iones (junto con iones de Ar/Cs) y son acelerados electrostáticamente hacia el blanco. Este tipo de depósito también incluye contaminación de Ar/Cs. Este fue el método original aplicado por Aisenberg y Chabot [21].

### 1.5.3 Arco de descarga

Este método utiliza la descarga eléctrica entre un cátodo y un ánodo, ambos de grafito, para iniciar un plasma de carbono puro (evitando la contaminación de Ar o Cs como sucede en el método del haz de iones directo). La descarga eléctrica puede ser operada en modo de corriente directa o pulsada y liberar flujos de carbono de alta pureza ( $10^{17}$ — $10^{18}$  átomos  $cm^{-2} s^{-1}$ ), por lo que es posible obtener altas tasas de depósito. El plasma contiene iones de carbono con diferentes estados de carga, carbono neutro y partículas macroscópicas de grafito. Estas últimas son la razón por la que las películas suelen contener inclusiones gráficas, las cuales deben eliminarse utilizando filtros magnéticos en el plasma o bien rejillas [21].

### 1.5.4 Arco filtrado

En este método se utiliza la asistencia de campos magnéticos a lo largo de un arco de  $90^\circ$  a través del cual se guía el plasma, eliminando en el camino a las micropartículas y se obtiene un haz simple de carbono puro ionizado. Agregando una polarización DC o RF al sustrato, se puede aumentar la energía de los iones incidentes al sustrato, lo que permite controlar los parámetros físicos de depósito[21].

### 1.5.5 Ablación laser

La energía láser se utiliza para arrancar especies de carbono energéticas a partir de un blanco de carbono. La pluma de carbono puro consiste de una variedad de estados cargados y micro-partículas gráficas. La distribución de energía de las especies es amplia, (desde cero hasta varias decenas de eV), y la energía media puede ser controlada para aumentar la densidad de las películas por medio de la fluencia del láser y la distancia blanco-substrato[21].

### 1.5.6 Sputtering

Se utilizan iones de un plasma, típicamente de argón, para erosionar átomos de carbono a partir de un blanco de grafito. La transferencia de momento, a partir de los iones energéticos de argón hacia el blanco, arranca átomos de carbono que son incorporados y transportados a través del plasma hasta condensarse sobre un substrato[21]. Para una explicación más detallada de esta técnica ver sección 1.6.

### 1.5.7 Depósito asistido por iones

Cualquier fuente de evaporación de carbono puede ser utilizada de manera simultánea con un bombardeo de iones energéticos (gas noble). La energía necesaria para modificar la estructura de las películas es suministrada por la transferencia de momento de los iones a los átomos de carbono que van formando la película. La eficiencia de captura de los átomos del gas noble en la película es baja, pero algunas impurezas del gas noble son retenidas. El mecanismo de transferencia de momento es mucho menos eficiente que la penetración directa de átomos de carbono energéticos, en lo que respecta a la formación de enlaces  $sp^3$ , por lo que la fracción máxima obtenible de enlaces  $sp^3$  es limitada[21].

## 1.6 *Antecedentes de las películas a-C/Metal*

Las películas compuestas de carbono amorfo/metal (a-C/Me) se han desarrollado como una categoría importante en la ingeniería de materiales para protección de superficies, donde los principales objetivos son mejorar la resistencia al desgaste, la adhesión película-substrato [22], la estabilidad térmica y la dureza. Los metales más estudiados son Si, Ti, Ta, W, Cr y Nb [23].

La creciente demanda por recubrimientos protectores superiores capaces de soportar condiciones de operación mucho más severas, es ahora la fuerza directriz para el desarrollo de nuevos recubrimientos duros y super duros, tales como recubrimientos multicapas, super redes o heteroestructuras y recubrimientos compuestos nanoestructurados.

Se ha demostrado que el tiempo de vida de los componentes mecánicos puede ser alargado al modificar las propiedades superficiales de las componentes por medio del uso de recubrimientos. Las propiedades superficiales susceptibles de modificarse incluyen la estabilidad térmica, la resistencia al desgaste y a la corrosión y el comportamiento tribológico, los cuales pueden ser sustancialmente mejorados por tratamientos superficiales apropiados y recubrimientos protectores o películas delgadas depositadas sobre la superficie de los materiales por varias técnicas de depósito [24]. La protección de la superficie de un material contra el desgaste en contactos corredizos o móviles, puede lograrse esencialmente al incrementar la dureza y reducir el coeficiente de fricción.

Las aplicaciones en el maquinado de acero y aleaciones, requieren de recubrimientos protectores y películas delgadas que combinen alta dureza, bajo coeficiente de fricción, que sean químicamente inertes y estables a altas temperaturas.

### **1.6.1 Técnicas de depósito de películas compuestas nanoestructuradas**

Para lograr la formación de un nanocompuesto, donde la fase metálica se encuentre en forma de inclusiones, es necesario que se dé el fenómeno de segregación de fases durante el crecimiento de la película. Por lo tanto, la técnica de preparación apropiada debe asegurar energía suficiente para controlar los parámetros termodinámicos requeridos para la segregación. Las técnicas de depósito en fase vapor físicas (physical vapor deposition, PVD) y químicas (chemical vapor deposition, CVD), en particular, el CVD y PVD asistidos por plasmas aparecen como las técnicas más adecuadas para la preparación de películas compuestas de C/Me [25].

Las técnicas de PVD asistido por plasma, ofrecen ventajas sobre las de CVD asistido por plasma en el uso de fuentes de metal puro; fuentes de evaporación o blanco de metal por depósito por sputtering en lugar de gases metal-orgánicos. En ambos casos, las propiedades de los recubrimientos dependerán de los parámetros del plasma utilizado para asistir el depósito. En particular, en el caso de las películas compuestas de carbono metal, el efecto de estos



parámetros sobre las características de las películas debe investigarse en detalle y ajustarse correctamente para obtener las microestructura y propiedades deseadas.

Los sistemas de depósito híbridos que combinan CVD asistido por plasma y procesos de sputtering son muy atractivos. Estos sistemas permiten la independencia entre la generación del plasma y el depósito por erosión. Como resultado, se pueden controlar y ajustar la energía de los iones que impactan sobre la superficie y la razón iones a especies neutras de manera independiente de la generación del plasma[26, 27].

Recientemente, las películas compuestas de C/Me se han depositado por técnicas híbridas combinando microondas DECR (Distribución de resonancia electrón ciclotrón), CVD asistido por plasma y sputtering de un blanco metálico a partir de mezclas de argón e hidrocarburos [24].

Las películas compuestas de C/Me combinan alta dureza, ductilidad y tenacidad, las cuales son reconocidas por ser de interés para aplicaciones que requieren de resistencia al desgaste y/o bajo coeficiente de fricción [28]. En películas compuestas de C/Me que contienen Cu o Ag, metales no (generalmente) reactivos con el carbono, la interfase cristal-carbono puede ser abrupta con esfuerzos interatómicos débiles. Bajo estas condiciones, la deformación en las fronteras de grano o en las interfases metal/carbono se facilitan cuando se les aplica un esfuerzo, dándole ductilidad y tenacidad al material compuesto. En otras palabras, el comportamiento tribológico y las propiedades de fricción de estas películas compuestas de metal/carbono, C/Cu y C/Ag, pueden ser muy distintas de aquellas de los carburos que forman las películas compuestas de metal /carbono [24].

## 1.7 **Sputtering**

El Sputtering es un proceso físico en el que se produce la vaporización de los átomos de un material mediante el bombardeo de éste por iones energéticos. Este proceso se debe principalmente al intercambio de momento, entre los iones y los átomos del material, debido a colisiones (Figura 1.11). Se puede pensar en el proceso como una partida de billar a nivel atómico, con los iones (bola blanca) golpeando una agrupación de átomos densamente empaquetados (bolas de billar). Aunque la primera colisión empuja a los átomos hacia dentro en la agrupación, colisiones posteriores entre los átomos dan como resultado que algunos de los átomos cerca de la superficie sean expulsados. El número de átomos expulsados de la

superficie por cada ion incidente es la eficiencia de erosión ("sputter yield"), y es una medida importante de la eficiencia del proceso. Algunos factores que influyen en este parámetro, son la energía de los iones incidentes, las masas de los iones y de los átomos del blanco y la energía de enlace de los átomos del sólido [29].

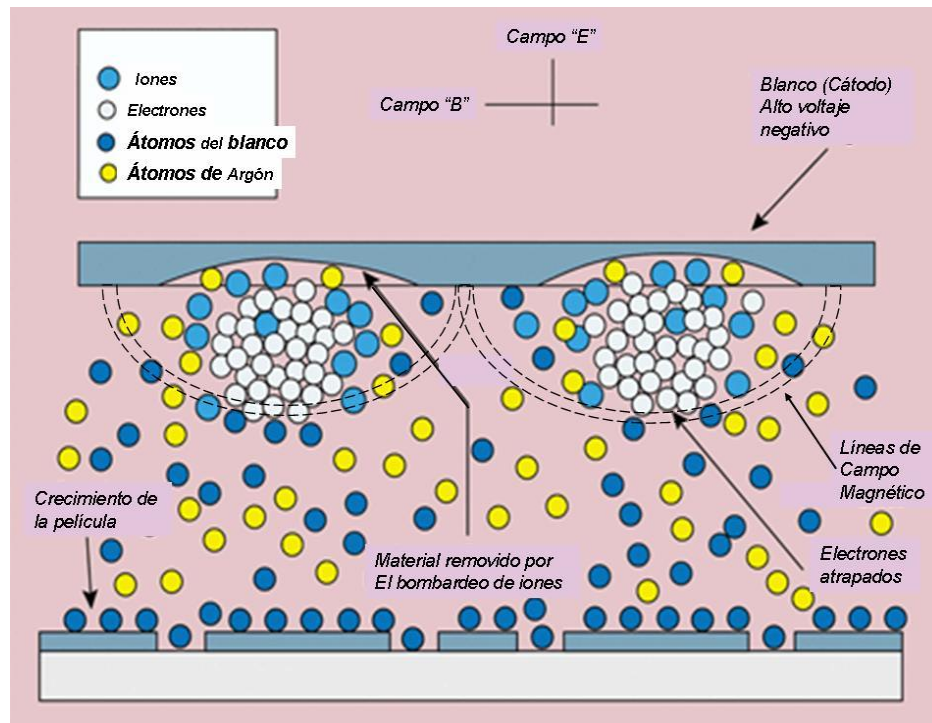


Fig. 1.11 Proceso de Sputtering.

Los iones para el proceso de sputtering se obtienen de un plasma que se genera en el interior de una cámara de vacío. En la práctica se utiliza una variedad de técnicas para modificar las propiedades del plasma, entre ellas está el uso de una corriente alterna de radiofrecuencia, el uso de campos magnéticos y la aplicación de un potencial de polarización al blanco. Los átomos pulverizados, son expulsados a la fase gaseosa, los cuales no están en su estado de equilibrio termodinámico. Por tanto, tienden a condensarse de vuelta a su estado sólido al chocar con cualquier superficie en la cámara de sputtering. Esto tiene como resultado el depósito del material pulverizado en todas las superficies de la cámara[30].

Este fenómeno se usa de forma extensiva en la industria de los semiconductores, para depositar películas finas de diversos materiales sobre obleas de silicio. Se puede usar también para aplicar capas finas sobre cristal para aplicaciones ópticas. De este modo el uso de la técnica de

sputtering para depositar películas finas sobre un sustrato es de gran importancia en varias ramas de la industria actual.

Una ventaja importante del sputtering como técnica de depósito es que las películas depositadas tienen la misma concentración que el material del blanco. Esto puede parecer sorprendente, ya que el rendimiento del sputtering depende del peso atómico de las especies involucradas. Por tanto, uno esperaría que uno de los componentes de la aleación se deposite más rápido que otros, llevando a un cambio de la concentración de la película resultante. A pesar de que es cierto que los componentes se pulverizan a velocidades diferentes, al tratarse de un fenómeno superficial, la vaporización de una especie de forma preferente enriquece la superficie con átomos de las restantes, lo que compensa de forma efectiva la diferencia de velocidades de abrasión. Así, las películas depositadas tienen aproximadamente la misma composición que el blanco. Esto contrasta con las técnicas de evaporación, en la que un componente se evapora a menudo de forma preferencial, con el resultado de una película depositada con una composición distinta al material fuente [30].

Otra aplicación de sputtering es la erosión del material blanco. Un ejemplo ocurre en la espectroscopia de masas de iones secundarios, donde el blanco se pulveriza a velocidad constante. A medida que esto ocurre, la concentración e identidad de los átomos evaporados se determina por espectroscopia de masas. De este modo, se puede determinar la composición del material investigado e identificar concentraciones extremadamente bajas de impurezas. Además, como la pulverización va atacando a capas cada vez más profundas, es posible obtener un perfil de concentración en función de la profundidad.

Las características de la técnica son:

- Versatilidad
- Posibilidad de evaporar cualquier tipo de material
- Deposición de mezclas y aleaciones manteniendo la composición del blanco
- Deposición a baja temperatura
- Posibilidad de depositar materiales de alto punto de fusión

El método de depósito de películas delgadas por medio de la técnica de sputtering se resume en el siguiente gráfico (Figura 1.12).

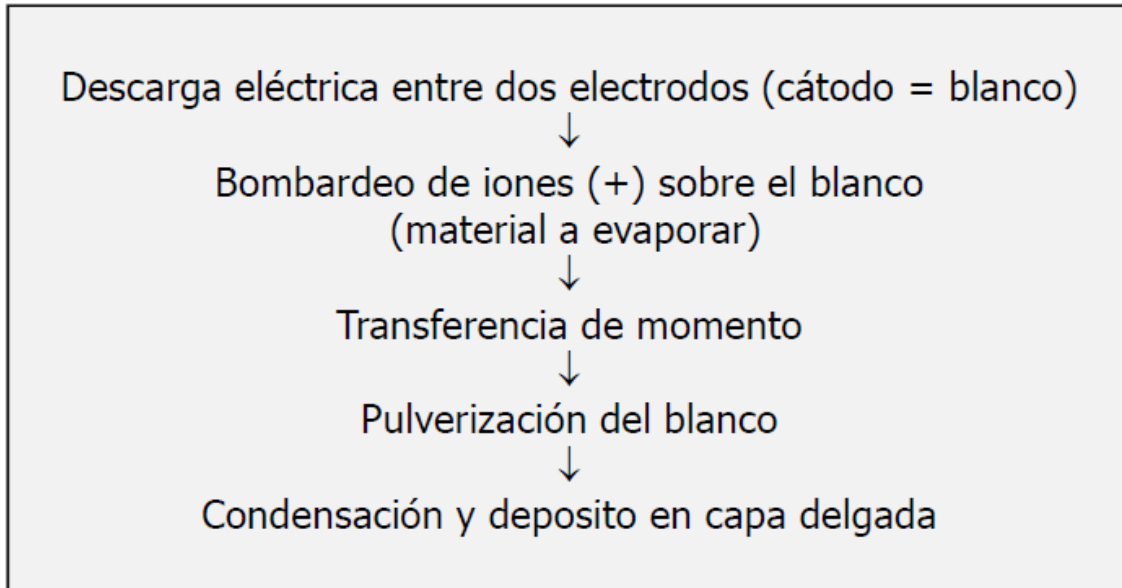


Fig. 1.12 Proceso de depósito de películas delgadas por medio de la técnica de Sputtering.

### 1.7.1 Definición de Plasma

Un plasma se puede definir como: “Un gas cuasineutro de cargas y partículas neutras que consiste de una colección de electrones de carga negativa e iones de carga positiva, moviéndose libremente, los cuales exhiben un comportamiento colectivo”. Irving Langmuir llamó a este estado de la materia “PLASMA” [31].

Tal gas existe en el interior de las estrellas y atmósferas, nebulosas gaseosas y la mayoría del hidrógeno interestelar es plasma. En nuestro propio vecindario espacial, inmediatamente en la atmósfera terrestre, uno encuentra plasma comprimiendo los cinturones de Van Allen de radiación y el viento solar. En nuestra vida diaria encontramos algunos plasmas, como por ejemplo: el destello de un relámpago, el brillo tenue de la aurora boreal, el gas que se conduce en una lámpara fluorescente o en una señal neón y la pequeña cantidad de ionización en los gases expulsados por un cohete[32]. De lo anterior, los plasmas se dividen en plasmas de altas temperaturas y de bajas temperaturas. Estos últimos son los que se utilizan en un laboratorio para el depósito de recubrimientos en forma de películas delgadas.

### 1.7.2 Magnetron Sputtering

Para incrementar la tasa de erosión del material a depositar, se coloca un anillo magnético detrás del blanco, el cual tiene por objetivo concentrar el plasma alrededor de éste. El proceso de magnetron sputtering está basado en que los electrones son capturados alrededor de las líneas del campo formando trayectorias cicloidales. El aumento en la trayectoria recorrida por los electrones, da lugar a una mayor ionización del plasma en la zona cercana al blanco, esto permite a su vez trabajar a presiones menores con respecto a un sputtering convencional. (Figura 1.11).

La densidad de electrones al igual que el número de iones generado, es mayor donde el campo magnético **B** es paralelo a la superficie del sustrato, dando lugar a una eficiencia de erosión mayor en una pequeña zona, llamada race track.

El bombardeo de un blanco no conductor con iones positivos debe llevarnos a una carga de la superficie, y en consecuencia a un apantallamiento del campo eléctrico. Entonces, el sputtering se restringe a materiales conductores como metales o semiconductores dopados [33], a menos que se utilicen fuentes de campo eléctrico alternas.

### 1.7.3 Sputter Yield o Eficiencia de Erosión

Cuando un ion, típicamente de  $Ar^+$ , impacta en el cátodo que opera con voltajes entre 300-700 V, el proceso de sputtering está dominado por colisiones. La eficiencia de erosión o sputter yield se define como el número de átomos del blanco eyectados por cantidad de iones incidentes. En la siguiente tabla (tabla 1.3) se observan los valores calculados de sputter yield de algunos materiales utilizando iones de Ar [34].

<i>Ag</i>	<i>2.16</i>	<i>C</i>	<i>0.05</i>	<i>Mo</i>	<i>0.53</i>	<i>Ta</i>	<i>0.43</i>
<i>Al</i>	<i>0.73</i>	<i>Cr</i>	<i>0.60</i>	<i>Ni</i>	<i>0.65</i>	<i>Ti</i>	<i>0.38</i>
<i>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	<i>0.15</i>	<i>Cu</i>	<i>1.00</i>	<i>Si</i>	<i>0.39</i>	<i>Zr</i>	<i>0.65</i>
<i>Au</i>	<i>1.76</i>	<i>Mg</i>	<i>0.26</i>	<i>SiO<sub>2</sub></i>	<i>0.45</i>	<i>W</i>	<i>0.39</i>

Tabla 1.3 Sputter Yield o eficiencia de erosión de algunos materiales importantes.

El sputter yield depende de la energía de los iones del gas y el material del que consiste el blanco utilizado. En la figura 1.13 se puede observar el comportamiento de la eficiencia de erosión del carbono y la plata con respecto a la energía de bombardeo de los iones de Ar en eV, calculados de acuerdo al modelo de Matsunami et al. [35]. Los cálculos pueden realizarse en línea a través de la página:

<http://eaps4.iap.tuwien.ac.at/www/surface/script/sputteryield.html>.

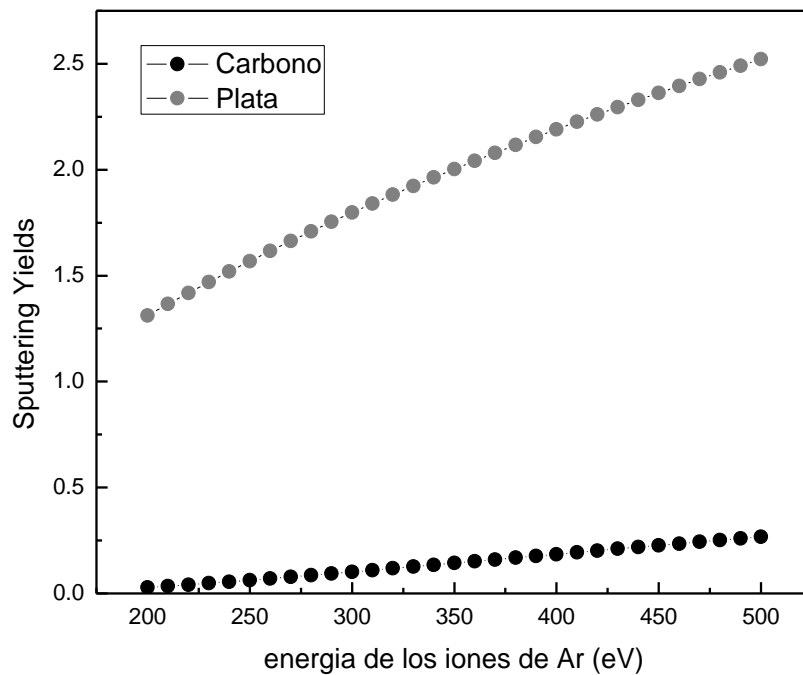


Fig. 1.13 Sputter Yield o eficiencia de erosión de carbono y plata.

Para calcular aproximadamente la cantidad de plata porcentual incorporada a la película de carbono con el sistema propuesto en éste trabajo, se utilizó la ecuación 1.1. En esta ecuación se utilizan el área efectiva de cada uno de los materiales (Ag y C) utilizados como blanco y sus respectivas eficiencias de erosión ( $S_{py}$ ).

$$\% Ag = \frac{\text{Área Ag} \times S_{py} Ag}{(\text{Área C})(S_{py} C) + (\text{Área Ag})(S_{py} Ag)}, \quad (1.1)$$

#### 1.7.4 Los parámetros del Sputtering

La corriente aplicada al blanco,  $I_{sp}$  del sputtering determina principalmente la tasa de depósito. El voltaje aplicado determina la energía máxima, con lo cual las partículas erosionadas pueden escapar del blanco.

La presión  $P$  en la cámara de sputtering determina el camino libre medio,  $\lambda$  y controla cuantas colisiones suceden entre las partículas en su camino del blanco al sustrato. Junto con la distancia blanco-sustrato, esto puede influir en la porosidad y en la cristalinidad de las películas.

Por medio de una mezcla de gases se puede controlar la composición de las películas; si se utiliza un blanco metálico y un gas neutro se obtiene un material de la misma composición del blanco, sin embargo al utilizar un gas reactivo, como oxígeno o nitrógeno se pueden formar compuestos.

La temperatura del sustrato puede tener un fuerte impacto en el comportamiento del crecimiento de las películas respecto a la cristalinidad o densidad de las muestras. Usualmente el sustrato y la superficie del blanco se colocan paralelos uno con respecto al otro.

# Capítulo 2

## 2 Técnicas de caracterización de las películas

### 2.1 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

Un microscopio, es un instrumento diseñado para observar los detalles más finos de un objeto. El microscopio debe cumplir tres tareas: producir una imagen ampliada del objeto (magnificación), separar los detalles en la imagen (resolución), y hacer visibles los detalles al ojo, cámara o cualquier otro dispositivo de captura de imágenes (contraste). En la microscopia electrónica de barrido (MEB,), un haz de electrones barre la superficie de la muestra, para formar la imagen de la superficie.

#### 2.1.1 Interacción entre el haz de electrones y la muestra

Cuando un haz de electrones llega a la superficie de una muestra, algunos electrones pueden penetrar dentro de ésta. La profundidad de esta penetración depende directamente del número atómico de los constituyentes del espécimen. Los electrones pierden su energía cinética al irse introduciendo dentro de la muestra. En la zona de penetración, un cierto número de interacciones entre los electrones del haz y los átomos de la muestra tiene lugar. Y, como una consecuencia, en esta zona, se emiten varios tipos de señales (Figura. 2.1):

- ❖ *Electrones Auger.*
- ❖ *Electrones secundarios.*
- ❖ *Electrones retrodispersados.*
- ❖ *Rayos-x*
- ❖ *Electrones transmitidos*

**Electrones Auger:** Este tipo de electrones son emitidos en un proceso de des-excitación del átomo. Estos electrones tiene típicamente valores de baja energía y, entonces, éstos pueden escapar únicamente de la muestra desde la superficie (desde una profundidad entre 0.5 y 2 nm). Estos no dan información acerca de las partes más externas de la muestra. Sin embargo, la energía de este tipo de electrones es característica del átomo que lo emite. Así, estos electrones proporcionan la información de composición del espécimen.



***Electrones secundarios:*** Estos electrones se originan a partir de los impactos entre electrones incidentes de alta energía y los átomos del espécimen. Si la energía de los electrones es suficientemente grande, los electrones de los átomos en la muestra tendrán suficiente energía para ser desprendidos. Estos son los llamados electrones secundarios, los cuales tienen energías entre 0-50 eV. Los electrones secundarios dan información acerca de la densidad de la muestra y la topografía superficial. Sin embargo, toda la información obtenida de los electrones secundarios está restringida a la profundidad de penetración de 10 nm.

***Electrones retrodispersados:*** Estos electrones provienen de electrones del haz primario que han sufrido colisiones elásticas con los átomos de la muestra cambiando su trayectoria casi 180 grados. Dado que su energía es prácticamente igual a la energía del haz incidente pueden provenir de profundidades mayores en el volumen de interacción que los electrones secundarios. Se detectan con un detector especial y la información (cantidad de electrones en una zona) dada por ellos depende del número atómico de los elementos de la superficie y de la topografía. Así, por ejemplo el brillo de una imagen formada por electrones retrodispersados será mayor en las áreas donde se encuentren los elementos más pesados o de mayor número atómico

***Rayos-x: Análisis de la energía dispersada de rayos-x (EDX):*** Cuando un electrón incidente golpea un átomo de la muestra induce la emisión de otro electrón proveniente de capas internas, el hueco correspondiente es inmediatamente ocupado por un tercer electrón localizado inicialmente en una capa electrónica más externa. Como consecuencia, se emite una radiación con energía correspondiente a la diferencia de energía entre los niveles involucrados. Dicha radiación tiene longitudes de onda en el intervalo de los rayos-x y lo más importante es que dicha longitud de onda es característica de los átomos que componen la muestra. Así, el espectro resultante; número de cuentas (fotones emitidos) vs. Energía, es utilizado para identificar a los elementos constituyentes y obtener la composición química del material. Este proceso es usualmente denotado como *análisis de energía dispersiva de rayos-x (EDX)*. Este proceso se lleva a cabo eligiendo las regiones de la muestra para ser escaneadas, de este modo además del espectro de rayos-x, así, es posible obtener la distribución de estos elementos en la superficie, ésta técnica es comúnmente conocida como mapeo de rayos-x. Entonces, las

regiones con altas densidades de este elemento se mostrarán brillantes en la imagen, mientras la ausencia de este elemento resultara en un área oscura.

**Electrones transmitidos:** Cuando la profundidad de penetración del haz electrónico incidente es más grande que el espesor de la muestra, algunos electrones serán capaces de atravesar esta, i.e. serán transmitidos. Estos electrones pueden ser detectados para obtener una imagen bidimensional de la estructura interna de la muestra. Aunque un detector para electrones transmitidos puede incorporarse a un microscopio electrónico de barrido (STEM), los microscopios electrónicos de transmisión son usados con más frecuencia para este propósito.

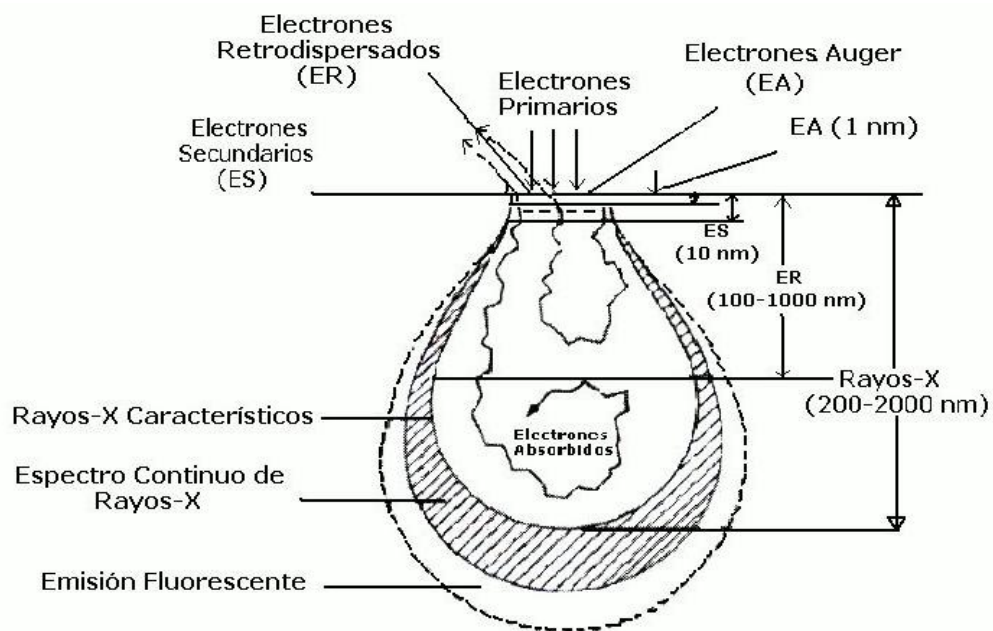


Fig. 2.1 Radiaciones y tipos de electrones emitidos en la zona de interacción.

Los principales componentes de un microscopio electrónico de barrido son:

- ❖ Filamento
- ❖ Sistema de lentes electromagnéticas y diafragmas
- ❖ Cámara para las muestras
- ❖ Sistema generador de barrido
- ❖ Detectores

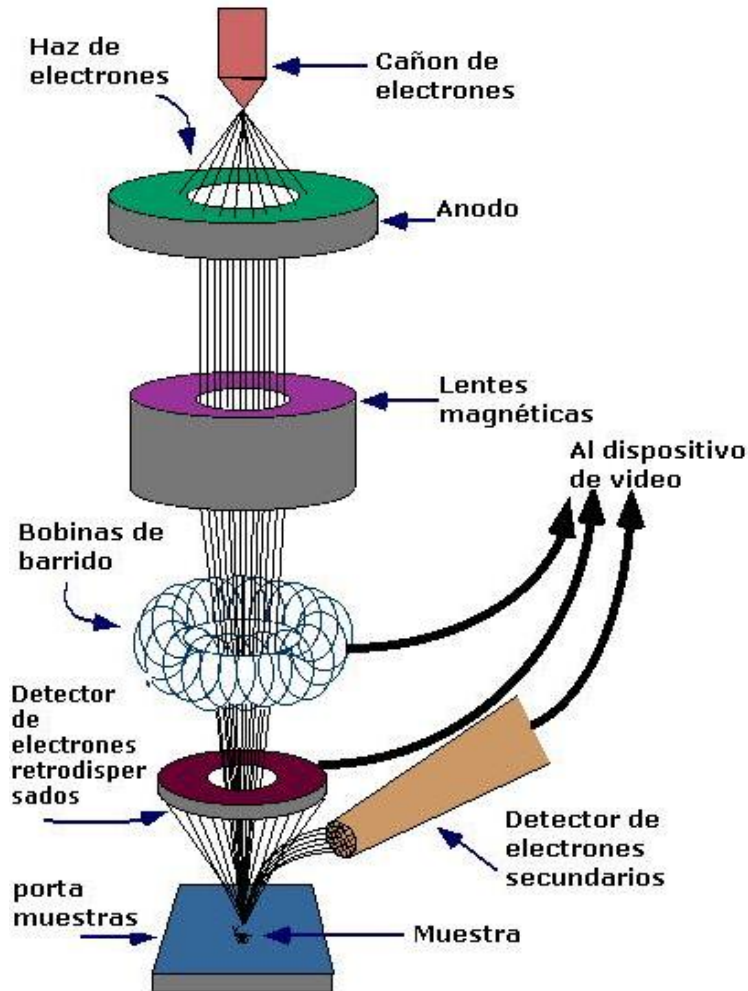


Fig. 2.2 Esquema de los principales componentes de un microscopio electrónico de barrido.

Cuando el filamento (generalmente un alambre de tungsteno) es calentado, se produce un haz de electrones, los cuales son acelerados al aplicar un voltaje entre el cátodo y el ánodo, con energías entre 1 y 30 kV. (Figura 2.2). Los electrones tienen una carga neta y pueden ser desviados al aplicarles campos eléctricos y magnéticos y, entonces, el diámetro del haz puede reducirse significativamente al utilizar un sistema de lentes electromagnéticas. Además, el haz puede refinarse y homogeneizarse más por medio de varios diafragmas metálicos. Además, las lentes electromagnéticas también contribuyen en la aceleración de las partículas y, así, estos pueden influenciar la nitidez de la imagen resultante.

En la cámara del MEB se tiene: el porta muestras con mecanismo mecánico para desplazar la muestra a lo largo de las tres direcciones espaciales (x, y, z) y, también, varios detectores de

diferentes tipos de radiación que emergen de la muestra (rayos-x, electrones secundarios, electrones retro dispersados, etc.).

A fin de escanear la muestra sistemáticamente, existen dos espirales electromagnéticas, localizadas entre las lentes electromagnéticas que producen las oscilaciones de campo magnético, a lo largo de las direcciones X y Y. Esto permite un control preciso de la velocidad de barrido.

Las imágenes y el análisis EDX para este trabajo, se adquirieron en un equipo Cambridge Leica Stereoscan 440, el microscopio y sus diferentes detectores se puede observar en la figura 2.3.



Fig. 2.3 Microscopio Electrónico de Barrido Cambridge Leica Stereoscan 440.

## 2.2 ***Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM)***

El TEM demostró ser valioso en el reconocimiento de la estructura de los materiales. Por ejemplo, los defectos cristalinos conocidos como dislocaciones, los cuales fueron predichos por primera vez por los teóricos, para describir el hecho de que los metales se deforman bajo

fuerzas pequeñas calculadas para arreglos atómicos en cristales perfectos, estos fueron observados por primera vez en el aluminio.

Con un TEM moderno es posible observar imágenes de planos atómicos o columnas de átomos. Aunque los TEM's más modernos utilizan un voltaje de aceleración de los electrones entre 100 kV y 300 kV, algunos instrumentos de alto voltaje (HVEMs) se han construido con voltajes de aceleración de 3MV.

### 2.2.1 Microscopio Electrónico de Transmisión y Barrido (STEM)

En este microscopio se hace un barrido superficial del haz electrónico sobre la muestra, pero al contrario de recolectar a los electrones secundarios como sucede en el SEM, se recolectan a los electrones transmitidos, lo cual además implica el adelgazamiento previo de las muestras para permitir la transmisión de los electrones.

Debido a la competencia con un TEM tradicional en términos de su resolución espacial, los electrones deben enfocarse dentro de una punta de dimensiones sub-nanométricas. Para este propósito, la fuente de electrones que se utiliza comúnmente en el MEB (y TEM), debe remplazarse por una fuente de emisión de campo, en la cual los electrones son liberados desde una punta muy aguda de tungsteno al aplicarle un campo eléctrico intenso. El cañón de emisión de campo requiere de un vacío ultra alto (UHV), lo cual significa que se requieren presiones cercanas a los  $10^{-8}$  Pa. Después de cinco años de desarrollo, este tipo de instrumentos produjo las primeras imágenes nunca antes vistas de átomos sencillos, visibles como puntos brillantes sobre un fondo oscuro.

La resolución a escala atómica también se encuentra disponible en el TEM convencional. Un espécimen cristalino se puede orientar para que su columna atómica se encuentre paralela al haz incidente de electrones, a esto se le conoce como columnas de átomos. Originalmente se pensó que tales imágenes podrían revelar la estructura dentro de cada átomo, pero tal interpretación es cuestionable. De hecho, la estructura interna del átomo se puede deducir al analizar la distribución angular de dispersión de las partículas cargadas (como se hizo por primera vez con las partículas alfa, por Ernest Rutherford sin la necesidad de formar una imagen directa[36]).

Para este trabajo, las imágenes de campo oscuro y campo claro de las películas se obtuvieron en un equipo JEM-2200FS+STEM Cs corrector, el cual se puede ver en la figura 2.4.



Fig. 2.4 Microscopio Electrónico de Transmisión JEM-2200FS+STEM Cs corrector.

### 2.3 ***Difracción de Rayos-X (XRD)***

Si uno asume que el haz incidente de rayos-x es perfectamente monocromático y colimado (con una longitud de onda  $\lambda$  simple), y se hace un ángulo incidente  $\theta$  con respecto a los planos reticulares del cristal, se puede demostrar que la siguiente condición se cumple:

$$n \lambda = 2d \sin \theta, \quad (2.1)$$

Así  $n$  es el orden de reflexión y  $d$  es la distancia interplanar de una familia de planos cristalográficos, los rayos-x estarán en fase completamente, y en consecuencia se obtendrán interferencias constructivas (Ecuación 2.1). Esta condición es conocida como la *ley de Bragg*, y se utiliza, para determinar la posición angular de los picos de XRD para cada familia de planos. La ley de Bragg asume que el cristal es ideal (sin defectos estructurales) y el haz incidente es perfectamente monocromático y colimado. Estas condiciones nunca se cumplen por completo. Además, usualmente, los materiales se encuentran compuestos de varios granos, con diferente

orientación y con una cierta cantidad de defectos. Cada uno de estos granos es llamado un cristalito. El tamaño de estos cristalitos, y los micro esfuerzos presentes en éstos, pueden obtenerse del espectro XRD, contribuyendo ambos efectos en el ancho de los picos de difracción [37, 38]. El procedimiento más frecuente para evaluar estos efectos es considerar que los picos pueden ajustarse usando una función pseudo-Voigt, la cual es una combinación lineal de una curva gaussiana y una lorentziana ( o Cauchy) [39]. Usando este formalismo, el tamaño del cristalito puede deducirse a partir de la contribución de Cauchy al ancho completo del pico de difracción,  $\beta_{fc}$ , como sigue:

$$d_{hkl} = \frac{\lambda}{\beta_{fc} \cos \theta_B}, \quad (2.2)$$

donde  $\theta_B$  es la posición angular del pico (medido en radianes) y  $\lambda$  es la longitud de onda (medida en Å). El valor de  $d_{hkl}$  representa el dominio de difracción coherente y se mide también en Å. La ecuación 2.2 es comúnmente conocida como la formula de Scherrer [40, 41].

Cuando una muestra de polvo, compuesta de varias fases, es analizada por difracción de rayos-x, cada fase genera su propio patrón de difracción. La intensidad relativa de varios picos en el patrón depende de la concentración relativa de las diferentes fases. La fase de identificación se puede obtener al compararse con la base de datos de los archivos de *difracción de polvos* [42].

En general, un difractómetro de polvos está compuesto de las siguientes partes [37]:

- ❖ Generador de rayos-x
- ❖ Monocromador
- ❖ Rejillas de entrada
- ❖ Rejillas divergentes
- ❖ Muestra
- ❖ Rejillas de salida
- ❖ Rejillas receptoras
- ❖ Detector

El generador de rayos-x está basado en el impacto de electrones incidentes (producidos por un filamento) sobre los átomos del metal, el cual resulta en la emisión de electrones del metal, dejando un gran número de huecos dentro de las capas electrónicas internas. Estos huecos son

ocupados inmediatamente por electrones que provienen de las capas externas y el exceso de energía es liberado como radiación de rayos-x, cuya energía depende de la diferencia de energías entre los niveles de energía de los electrones y, así, se tienen sus valores discretos.

El monocromador es un dispositivo que permite filtrar la radiación lo más posible, eliminando las longitudes de onda no deseadas.

El generador de rayos-x emite radiación en todas las direcciones. Las rejillas de entrada Soller se utilizan para obtener un haz paralelo y colimado. Éstas se complementan por varias hojas metálicas finas, muy cercanas una de otra y se localizan paralelas al plano circular de difracción. Las rejillas de divergencia, que se localizan enfrente y detrás de las rejillas Soller, evitan la divergencia de los rayos-x en un ángulo que varía usualmente entre  $(1/30^\circ)$  y  $4^\circ$ .

La muestra en general necesita ser plana, así los rayos-x se pueden enfocar bien sobre la superficie de la muestra.

Existen varios tipos de detectores: gas, Geiger, semiconductores, etc. Los detectores son calibrados para contar el número de fotones por segundo, por lo que las intensidades son relativas a cada equipo en específico.

En la figura 2.5 se puede observar un esquema de un difractómetro de rayos-X con configuración Bragg-Bretano y las partes principales que lo componen, las cuales se mencionaron anteriormente [43].

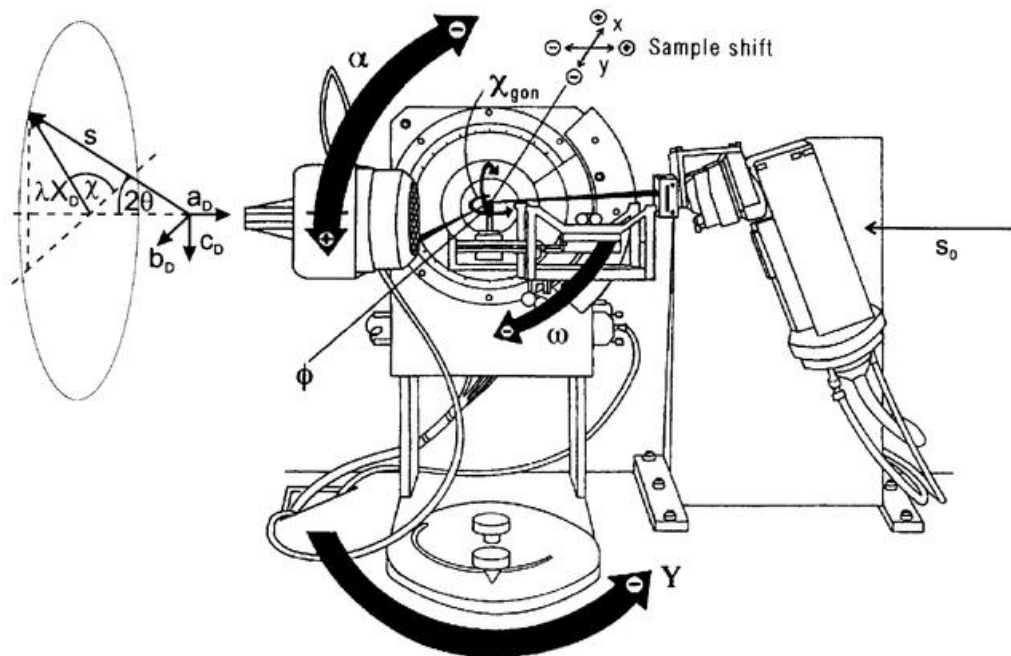


Fig. 2.5 Esquema de un difractómetro de rayos-x Bragg-Bretano.



Los datos de rayos x de este trabajo, se obtuvieron en un difractómetro marca Rigaku, modelo: 2 200. Se utilizó un ánodo de cobre para la primera serie de depósitos y se corrieron por un lapso de 2 horas cada muestra. Para la segunda serie de depósitos se obtuvieron los datos en un difractómetro marca Siemens modelo: Kristalloflex 810, igual con ánodo de cobre (Figura 2.6).



Fig. 2.6 Difractómetro Siemens Kristalloflex 810.

La utilización de esta técnica para el análisis de nuestras películas nos ayudará para encontrar en el espectro correspondiente los picos atribuibles a la plata cristalina de acuerdo con la tarjeta (PDF 4-0783), la cual corresponde a la plata con estructura fcc. También esperamos observar la señal correspondiente al carbono amorfo, la cual es una señal ancha centrada alrededor de la posición de la señal principal de difracción del grafito (PDF 26-1079). Esta tarjeta muestra la señal más intensa en la posición 26.6 en  $2\theta$ .

## 2.4 ***Espectroscopia Raman***

La espectroscopia Raman es una técnica espectroscópica utilizada en física de la materia condensada y química para estudiar los modos de vibración, rotación y otros modos de baja frecuencia en un sistema. Este estudio depende de la dispersión inelástica, o dispersión Raman de la luz monocromática, usualmente se utiliza un láser en el visible, infra rojo cercano o ultravioleta cercano. La luz láser interactúa con los fonones del sistema, dando como resultado que la energía de los fotones del láser sean dispersados a energías menores o mayores de la

radiación incidente. El corrimiento en la energía nos da información acerca de los modos de vibración del sistema y por lo tanto del tipo de enlaces químicos involucrados..

El efecto Raman sucede cuando la luz impacta sobre una molécula e interactúa con la nube de electrones de los enlaces de la molécula. El fotón incidente excita uno de los electrones dentro de un estado virtual. Por el efecto Raman espontáneo, la molécula es excitada desde su estado base a un estado de energía virtual, y se relaja dentro de un estado excitado vibracional, el cual genera dispersión Stokes Raman. Si la molécula ya se encontraba en un estado de energía vibracional elevado, la dispersión Raman es llamada entonces dispersión anti-Stokes Raman [44] (Figura 2.7).

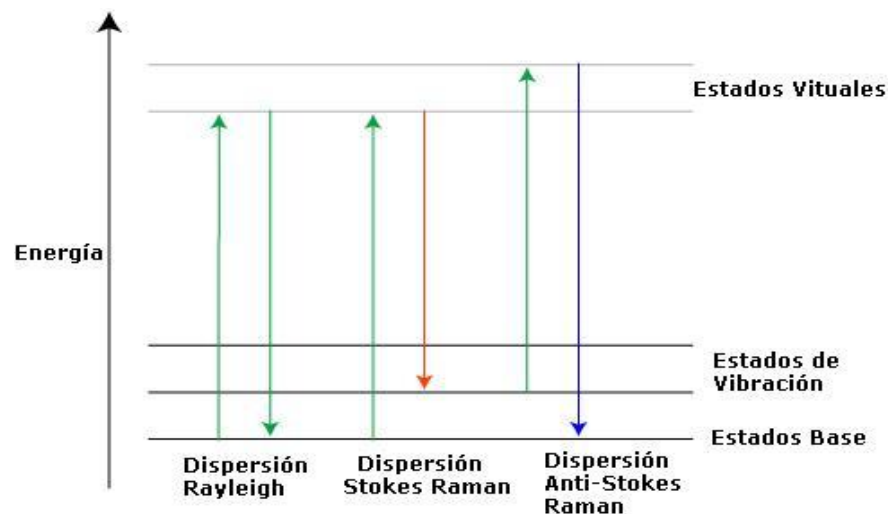


Fig. 2.7 Transiciones de energía de excitación de una molécula.

Un cambio en la polarización molecular, o en la cantidad de deformación de la nube de electrones, con respecto a la coordenada vibracional es requerida por la molécula para exhibir el efecto Raman. La cantidad de cambio en la polarización determinará la intensidad de la dispersión Raman, por lo que el efecto Raman es igual al nivel vibracional en el que esté involucrada la molécula. En la figura 2.8 se muestra un esquema de un sistema Raman. Un espectrómetro Raman consiste de cinco partes principales, las cuales se describen a continuación:

- ❖ Fuente de excitación, o fuente de luz, actualmente se utiliza por lo general un láser
- ❖ Un sistema de iluminación de la muestra y un sistema colector de la luz dispersada
- ❖ Un porta muestras

- ♣ Un monocromador o espectrógrafo
- ♣ Un sistema de detección, el cual consiste de un detector, un amplificador y un dispositivo de salida

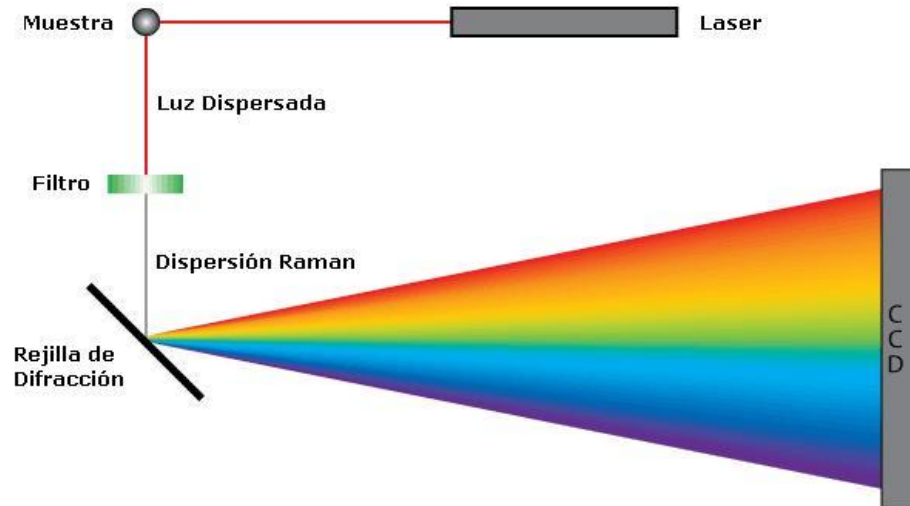


Fig. 2.8 Esquema de un sistema Raman.

- Los láseres de onda continua son las fuentes de excitación ideales para utilizarse en la espectroscopia Raman. Esto se debe principalmente a las características del láser, como son su línea única del haz, que puede proporcionar energías de 1-2 W de potencia, el haz láser es altamente monocromático y puede tener diámetros de 1 a 2 mm, los cuales se pueden reducir a  $\sim 0.1$  mm en diámetro utilizando un sistema de lentes simple. Por lo tanto todo el flujo del haz se puede enfocar sobre una muestra, así se pueden estudiar muestras con áreas de  $\sim 2\mu\text{m}$  de diámetro.
- La dispersión Raman es inherentemente débil, el haz láser debe de estar debidamente enfocado sobre la muestra, y la dispersión de la radiación debidamente colectada. El enfoque del láser sobre la muestra puede hacerse de manera precisa debido al pequeño diámetro del haz ( $\sim 1$  mm).
- Los equipos de espectroscopia Raman tienen un porta muestras con pinzas, o platina, para poder colocar y sujetar la muestra, estos sistemas permiten observar en distintas

áreas, ya que cuentan con tornillos micrométricos de desplazamiento, tanto en la dirección X como en la dirección Y.

- d) El monocromador es un elemento óptico que se utiliza para aislar los diferentes componentes espectrales de un haz de luz. Analiza la luz emitida o dispersada después de algún tipo de excitación.
- e) El detector, genera una señal eléctrica (una corriente o un voltaje), la cual es proporcional a la intensidad del haz que se mide. La relación entre la intensidad incidente y la respuesta eléctrica depende en gran medida de la energía del fotón del haz incidente, por lo que un cambio en una magnitud física ocurre como resultado de un efecto cuántico inducido debido a la absorción de los fotones[44].

Los datos de espectroscopia Raman de este trabajo, se obtuvieron en un Micro Raman HR-800 HJY con un laser de He-Ne en 633 nm con un filtro D2 y una rejilla de 600 l/mm. (Figura 2.9).

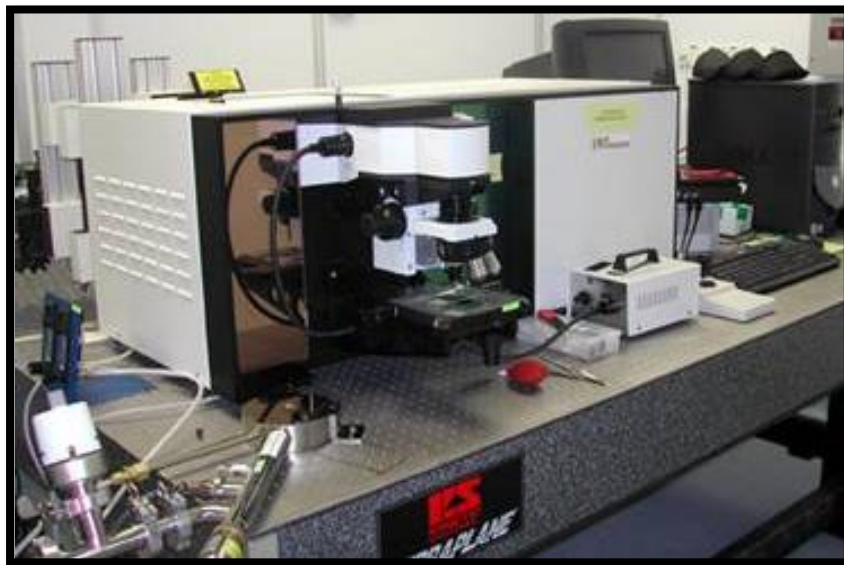


Fig. 2.9 Sistema Raman Micro Raman HR-800 HJY.

El espectro Raman de primer orden de grafitos policristalinos consiste de dos picos. El primero se localiza en  $1580-1590\text{ cm}^{-1}$  (pico G), este se origina a partir de las vibraciones de red en el plano de los anillos tipo grafito. El segundo pico se localiza alrededor de  $1350\text{ cm}^{-1}$  (pico D) y solamente sucede en grafitos con cristales de tamaño pequeño. Este modo de desorden inducido corresponde a un pico en la densidad de estados de vibración del grafito y se observa cuando el

tamaño del cristal es suficientemente pequeño, así entonces las reglas de selección son relajadas para permitir a los fonones con vectores de onda distintos de cero contribuir en el espectro Raman.

En el caso de las películas de carbono amorfo, se obtienen un espectro similar con una señal alrededor de los  $1580 \text{ cm}^{-1}$  (G) y otro alrededor de los  $1350 \text{ cm}^{-1}$  (D). El pico G corresponde a las vibraciones de enlaces  $\text{sp}^2$  C=C, mientras que el pico D, a diferencia del grafito, corresponde al ordenamiento de los sitios  $\text{sp}^2$  en estructuras de varios anillos hexagonales. La vibración asociada es un modo de “respiración” de los anillos. De modo que mientras mayor intensidad se obtenga en esta señal, se infiere que hay un mayor ordenamiento de los sitios  $\text{sp}^2$  en la película de a-C, y en consecuencia ésta se encuentra en un estado más ordenado (aunque aún amorfo) [45]. El espectro de Raman de carbono amorfo ha sido estudiado en gran profundidad, y aunque también se tienen varias interpretaciones dentro de la literatura, la más aceptada es la descrita anteriormente, y propuesta por Ferrari-Robertson. Es importante remarcar que, en los espectros Raman en el visible, toda la señal corresponde únicamente a sitios  $\text{sp}^2$ , ya que la probabilidad de excitar sitios  $\text{sp}^3$  es unas 2000 veces menor. De modo que aún en una película con 80% de enlaces tipo  $\text{sp}^3$ , el espectro Raman sigue reflejando solamente información referente a los sitios  $\text{sp}^2$ .

Para analizar el espectro Raman de forma cuantitativa se utilizó un ajuste que consiste en una combinación de señales Lorentziana (pico G) y una función asimétrica para el pico D, llamada Breit-Wigner-Fano (BWF). Esta curva de ajuste se describe con la siguiente ecuación (Ecuación 2.3):

$$I(\omega) = \frac{I_0 \Gamma^2 (\omega - \omega_0)^2 / Q \Gamma^2}{1 + [2(\omega - \omega_0) / \Gamma]^2} \quad (2.3)$$

Donde  $I(\omega)$  es la intensidad en función de la frecuencia,  $I_0$  es el máximo en la intensidad del pico,  $\omega_0$  y  $\Gamma$  son la posición del pico y el ancho a la mitad de la altura del pico (FWHM), respectivamente, y  $Q$  es el coeficiente de acoplamiento BWF[46].

Es importante notar que la ecuación (2.3) describe una curva lorentziana con un grado de asimetría medido por  $Q$ . Así, para las películas con un contenido  $\text{sp}^2$  bajo, la curva BWF es completamente simétrica (i.e. con un valor de  $Q$  alto), y la posición aparente de la curva BWF, obtenida a partir de una inspección visual de los datos, es similar a la que se obtiene del ajuste.

Sin embargo, para películas con un alto contenido  $sp^2$ , la curva BWF es altamente asimétrica, y entonces la posición aparente del pico es mucho menor que la que se obtiene a partir del ajuste [46].

La respuesta Raman de carbono desordenado depende fundamentalmente del ordenamiento de los sitios  $sp^2$ , e indirectamente de la fracción de los sitios  $sp^3$ . Dos características principales dominan el espectro:

1. El pico G alrededor de  $1580-1600\text{ cm}^{-1}$  usualmente se asigna a la zona central de los fonones de la estructura del grafito, solamente se relaciona al movimiento relativo de los átomos de C  $sp^2$ .
2. El pico D alrededor de  $1350\text{ cm}^{-1}$ , el cual corresponde al modo respiratorio de anillos aromáticos, los cuales están prohibidos en un grafito perfecto[47].

El comportamiento de estas características con la microestructura de las capas de carbono es descrita por Ferrari y Robertson [45].

En el análisis de las películas depositadas, esperamos encontrar variaciones entre la intensidad relativa de los picos G y D, así como en su posición debido a la incorporación de la plata. La plata, como el resto de los materiales metálicos, no tienen una señal característica en Raman debido a que la energía del láser es totalmente absorbida por los electrones libres del metal y no hay luz dispersada.

## 2.5 **Microscopia de Fuera Atómica (AFM)**

En la microscopia de fuerza atómica, la fuerza entre la punta y la superficie de la muestra es muy pequeña, usualmente es menor a  $10^{-9}\text{ N}$ . El sistema de detección no mide la fuerza directamente. Este es el sentido de la deflexión del micro cantiléver. Los sistemas de detección para monitorear la deflexión caen dentro de varias categorías. El primer dispositivo introducido por Binnig [48] fue el de una punta túnel colocada sobre la superficie metalizada del cantiléver. Este es un sistema sensible donde un cambio en el espacio de  $1\text{ \AA}$ , entre la punta y el cantiléver, cambia la corriente de túnel por un orden de magnitud. Mide directamente deflexiones más pequeñas a  $0.01\text{ \AA}$ . Sistemas posteriores se basaron en técnicas ópticas. El interferómetro es el más sensible de los métodos ópticos, pero es algo más complicado que el método del haz

reflejado. En este sistema, un haz óptico es reflejado por la superficie de un espejo en la parte trasera del cantiléver hacia un foto-detector. En este arreglo una pequeña deflexión del cantiléver desviará el haz reflejado y cambiará la posición del haz sobre el foto-detector. Un tercer sistema óptico se introdujo en el cantiléver como uno de los espejos en la cavidad de un diodo láser. El movimiento del cantiléver tiene un fuerte efecto sobre la salida del láser, y este es explotado como un detector de movimiento. La figura 2.10 muestra los componentes principales de un AFM.

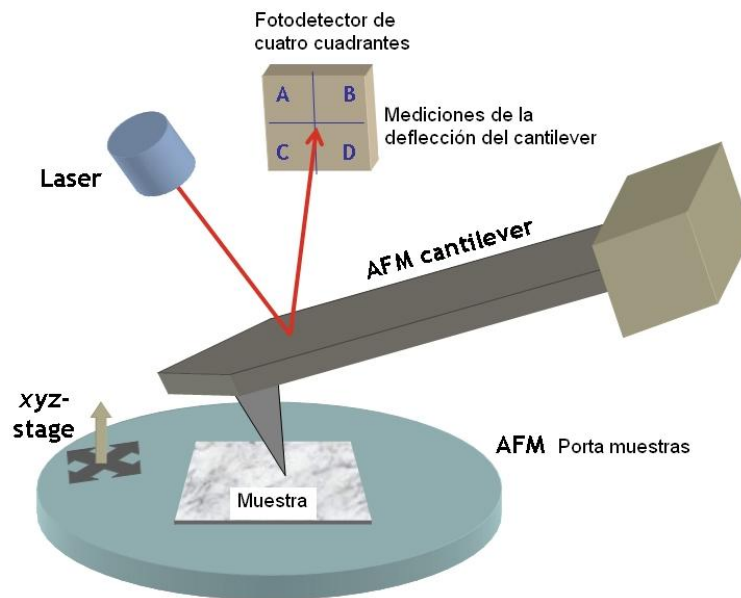


Fig. 2.10 Diagrama de los componentes principales de un AFM.

De acuerdo a la interacción de la punta y la superficie de la muestra, el AFM se puede clasificar como repulsivo o modo contacto, y atractivo o modo no-contacto. Ahora el modo tapping (golpeteo), muestra un futuro prometedor en la obtención de imágenes de escala nanométrica.

### 2.5.1 Operación del AFM

El principio de operación del AFM es muy simple. Una punta atómicamente aguda es barrida sobre una superficie con un mecanismo de reacción que permite barridos, que mantienen la punta con una fuerza constante (para obtener información de altura), o altura (para obtener información de fuerza) sobre la superficie de la muestra. Las puntas están hechas típicamente de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  o Si, y se extienden por debajo desde el extremo de un cantiléver. La cabeza

nanoscópica del AFM emplea un sistema de detección óptico en el cual la punta está pegada a la cara inferior de un cantiléver reflectivo. Un diodo láser se enfoca en la parte trasera del cantiléver reflectivo. Como la punta barre la superficie de la muestra, moviéndose de arriba a abajo con el contorno de la superficie, el rayo láser se desvía al diodo, el cual se encuentra fuera del cantiléver y pegado dentro de un fotodiodo dual. El foto detector mide la diferencia en la intensidad de luz entre la parte superior e inferior del foto detector, y esto lo convierte a voltaje. Retroalimentándose desde la diferencia de señales del fotodiodo, a través del software desde la computadora, lo que permite a la punta mantener una altura constante o una fuerza constante sobre la muestra. En el modo de fuerza constante, el transductor piezoeléctrico monitorea en tiempo real los cambios en altura. En el modo de altura constante, la fuerza de deflexión sobre la muestra es registrada. El último modo de operación requiere parámetros de calibración del barrido de la punta, para insertarse en la sensibilidad de la cabeza del AFM durante la calibración de fuerza del microscopio.

El principal propósito de este instrumento es el de medir cuantitativamente la rugosidad superficial, con un valor nominal de 5 nm lateralmente y de 0.01nm de resolución vertical, sobre todos los tipos de muestras. Dependiendo del diseño del AFM, los barridos son utilizados para observar tanto la muestra bajo el cantiléver como el cantiléver sobre la muestra. Al barrer en ambos sentidos, se mide la altura local de la muestra. Los mapas topográficos tridimensionales de la superficie se construyen graficando la altura local de la muestra contra la posición de la punta (Figura 2.11).

La rugosidad se define como la medición de la textura de una superficie. Se cuantifica por una desviación vertical de una superficie real a partir de su forma ideal. Si las desviaciones son grandes, se trata de una superficie rugosa, si se trata de desviaciones pequeñas, la superficie es suave.

La rugosidad se puede calcular sobre una superficie o desde un perfil. Los parámetros de rugosidad de un perfil más comunes son ( $Ra$ ,  $Rq$ ,...). Los parámetros de rugosidad de área son ( $Sa$ ,  $Sq$ ,...), brindando más valores significativos.

Cada uno de los parámetros de rugosidad se calcula, utilizando una fórmula que describe la superficie. En nuestro caso utilizaremos el parámetro de rugosidad de área  $Sa$  que es la media aritmética para una superficie 3D. Este parámetro lo describe la ecuación 2.4.



$$Sa = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |y_i|, \quad (2.4)$$

Esta ecuación describe la media aritmética de los valores absolutos de las mediciones entre las partes más altas y las más bajas de la muestra analizada[49].

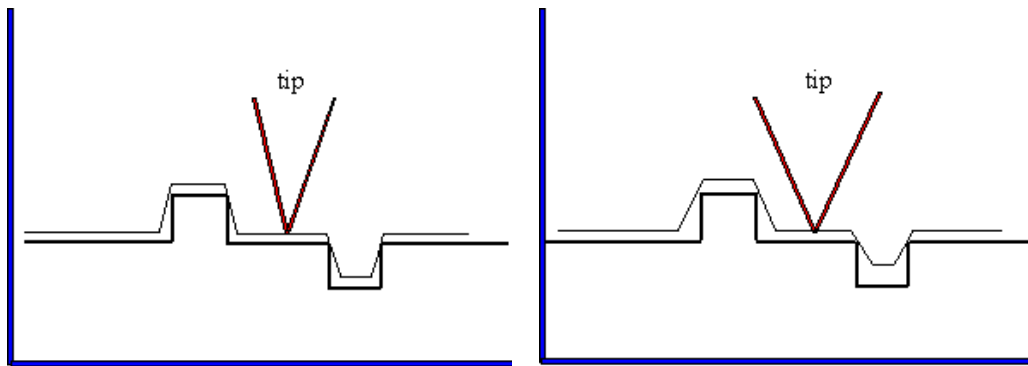


Fig. 2.11 Detalle de la resolución lateral del recorrido sobre una muestra de la punta del AFM de diferente tamaño.

El concepto de resolución en AFM es diferente al de los microscopios basados en radiación, debido a que las imágenes que se obtienen del AFM, son imágenes de la superficie analizada en tres dimensiones. La capacidad de distinguir dos puntos separados sobre una imagen es el estándar por el cual la resolución lateral es usualmente definida. Esto es claramente una distinción importante entre imágenes de resolución por ondas ópticas y técnicas de barrido con punta. (Figura 2.12) El primero está limitado por la difracción, y el segundo por la geometría inapropiada de las puntas y la geometría de la muestra. Por lo que, muchos autores han visto que el radio de curvatura de la punta del cantilever, influye de manera importante en la capacidad de resolución del AFM.

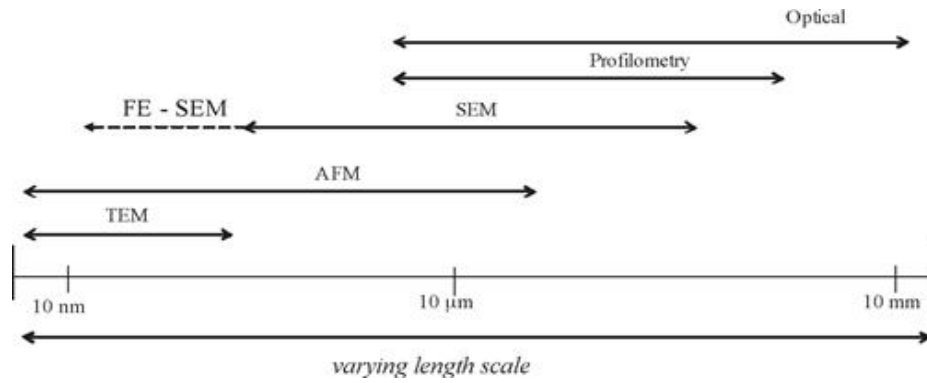


Fig. 2.12 Comparación de la escala de longitudes de varios tipos de perfiles e instrumentos de imágenes.

Un AFM posee características de resolución en las dimensiones de algunos nanómetros, con intervalos de barrido de unos cientos de micras.

Para este trabajo, los datos de Microscopia de Fuerza Atómica se obtuvieron en un AFM marca Jeol, modelo: JSPM-4210. (Figura 2.13).



Fig. 2.13 AFM Jeol JSPM-4210.

## 2.6 Perfilometría

### 2.6.1 Definición de la técnica

La perfilometría es una técnica de medición que se utiliza para medir el perfil de un objeto. En esta técnica se utiliza una punta de diamante o un piezoeléctrico, el cual se pone en contacto con la superficie de la muestra, midiendo las variaciones superficiales en función de la posición de la punta[50]. (Figura 2.14). La perfilometría superficial se utiliza para medir el espesor de películas delgadas.

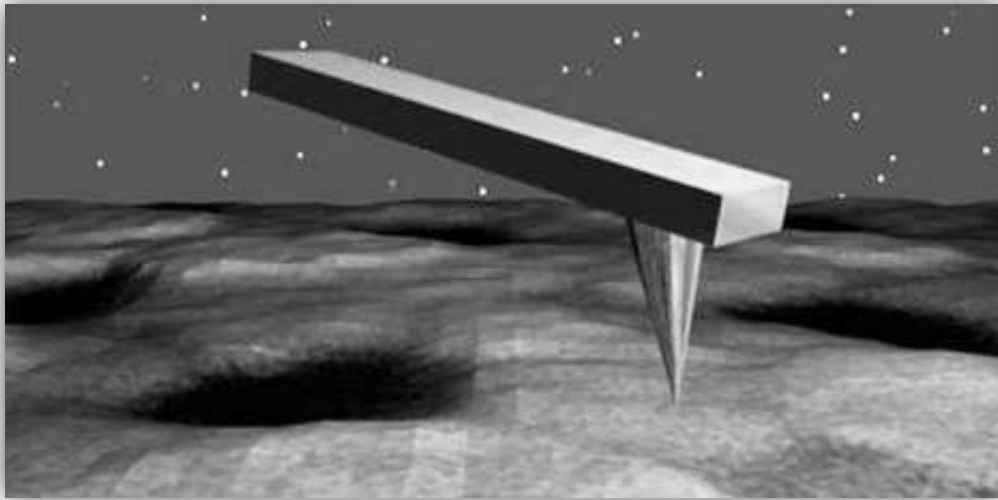


Fig. 2.14 Representación de un cantiléver recorriendo una muestra.

El perfilometro de punta mide el desplazamiento de una punta sobre la superficie de una muestra. Los desplazamientos de la punta son linealmente proporcionales a las alturas de la superficie, lo cual permite la medición del perfil. Por lo tanto, la perfilometría mide el espesor de un material como puede ser un recubrimiento o una película delgada.

En nuestro caso, esta técnica, la utilizamos para conocer el espesor de la película depositada, conociendo este valor se calculó la tasa de depósito o cantidad de material depositado por unidad de tiempo (segundos).

### 2.6.2 Perfilometro de contacto

El perfilometro de contacto funciona con una punta de diamante, la cual se desplaza verticalmente en contacto con la muestra y entonces se mueve lateralmente a través de la

muestra a lo largo de una distancia y fuerza de contacto específicas. Un perfilometro puede medir, variaciones superficiales pequeñas, al desplazar la punta verticalmente como una función de la posición. Un perfilometro típico puede hacer mediciones a partir de 10 nm y hasta 1 mm. La posición de la altura de la punta de diamante, genera una señal análoga, la cual es convertida en una señal digital almacenada, analizada y mostrada. El radio de la punta de diamante va desde los 20 nm, hasta las 25  $\mu\text{m}$ , y la resolución horizontal está controlada por la señal de barrido y la señal del muestreo de datos [50]. Para llevar a cabo la medición de los espesores de las películas obtenidas en este trabajo, se utilizó un perfilometro Dektak II, el cual se observa en la figura 2.15.



Fig. 2.15 Perfilometro Dektak II.

Las principales características de la adquisición de datos del Dektak II se observan en la tabla 2.1.

<i>Toma de imágenes</i>	<i>Rango Máximo Vertical</i>	<i>Resolución Vertical</i>	<i>Resolución Lateral</i>	<i>Método</i>	<i>Campo de Visión</i>	<i>Velocidad de adquisición de datos</i>
<i>2D</i>	<i>150 micras</i>	<i>1 nm</i>	<i>50 nm</i>	<i>Contact Stylus</i>	<i>50 micras-1 cm</i>	<i>Rápido y Lento</i>

Tabla 2.1 Características de la adquisición de datos del Perfilometro Dektak II.

## 2.7 Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)

La espectroscopia de Fotoelectrones emitidos por Rayos X (XPS, por sus siglas en inglés, X-Ray Photoelectron Spectroscopy) es una técnica semi-cuantitativa que habitualmente se utiliza para estimar la estequiometría (con un error del 10% aproximadamente), estado químico y la estructura electrónica de los elementos que se encuentran en la superficie de un material. Los espectros de XPS son obtenidos cuando una muestra es irradiada por rayos X (habitualmente el ánodo puede ser de Al o Mg) al tiempo que se mide la energía cinética y el número de electrones que escapan de la superficie del material analizado. Para una medición de XPS se requieren condiciones de ultra-alto vacío debido a que a presiones mayores la tasa de adsorción de contaminación sobre la muestra puede ser del orden de varias monocapas atómicas por segundo, impidiendo la medición de la superficie que realmente se quiere analizar[51].

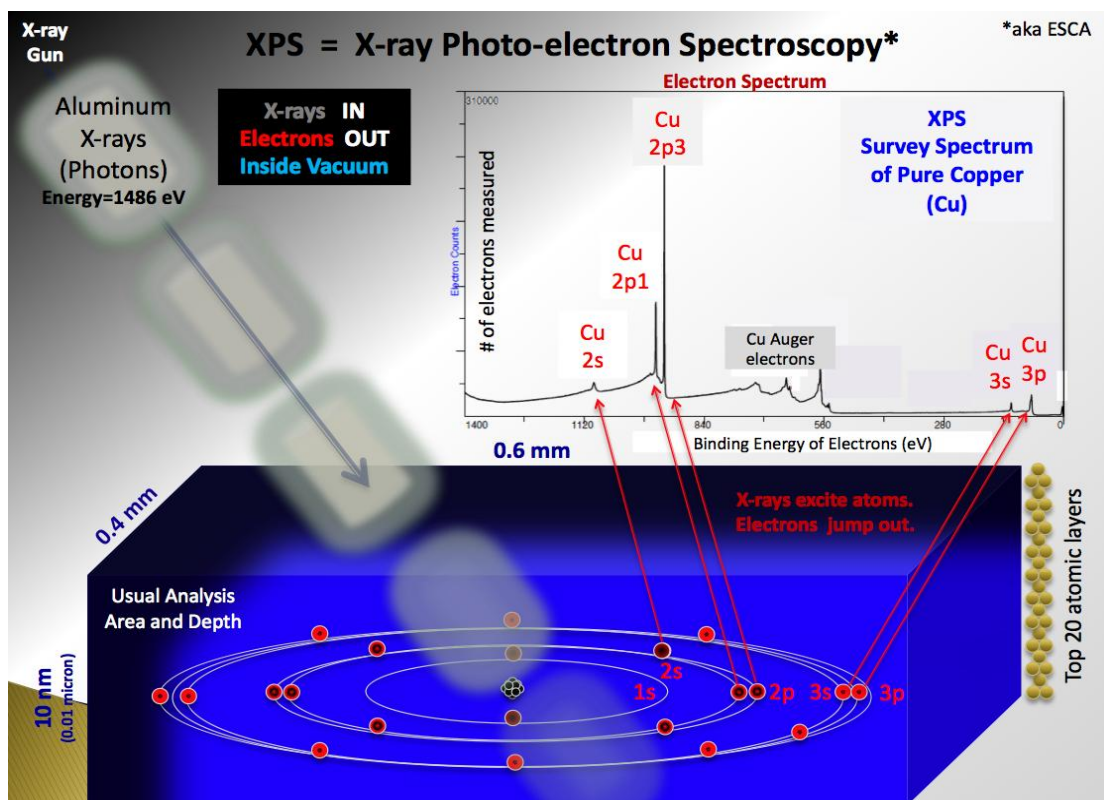


Fig. 2.16 Esquema del funcionamiento de un XPS [52].

En la figura 2.16 se muestra un esquema del funcionamiento de un sistema XPS. Para las mediciones de XPS se utilizó un sistema de ultra alto vacío (UHV) de VG Microtech Multilab ESCA2000, con un detector analizador CLAM4 MCD. Se utilizó una fuente de rayos X de Al  $K_{\alpha}$  ( $h\nu= 1453.6$  eV) a 16 mA de intensidad de haz, con ánodo polarizado a 11.5 kV. El espectro XPS se obtuvo a  $55^{\circ}$  respecto de la normal a la superficie con un paso de energía constante  $E_0=50$  eV y  $E_0=20$  eV barrido completo y espectros de alta resolución respectivamente. La posición de energía de enlace se calibró con el orbital Au  $4f_{7/2}$  en la posición de 84.00 eV y Ag  $3d_{5/2}$  en 368.20 eV con una resolución (FWHM) de 1.02 eV.

# Capítulo 3

## 3 Procedimiento experimental del depósito de las películas de a-C/Ag

### 3.1 Sistema de depósito

Para el depósito de las películas de a-C y a-C/Ag se utilizó un Magnetron Sputtering, cuyo esquema se muestra en la figura 3.1. Se utilizaron sustratos de silicio (Si) y vidrio, los cuales se sometieron a un proceso de limpieza para eliminar polvo, grasa o algún otro tipo de residuo contaminante, para que así la película tuviera una mejor adherencia al momento de llevarse a cabo el depósito.

El sistema de depósito consiste de una cámara de alto vacío, un magnetrón, una fuente de poder, un sistema de enfriamiento, una entrada de gases y un sistema de rotación. La cámara en donde se llevaron a cabo los depósitos de las películas se limpio previamente y se dejó en condiciones de alto vacío ( $5 \times 10^{-6}$  torr), previo a realizar los depósitos. Los detalles y condiciones de depósito se mencionan a continuación en la sección 3.4.

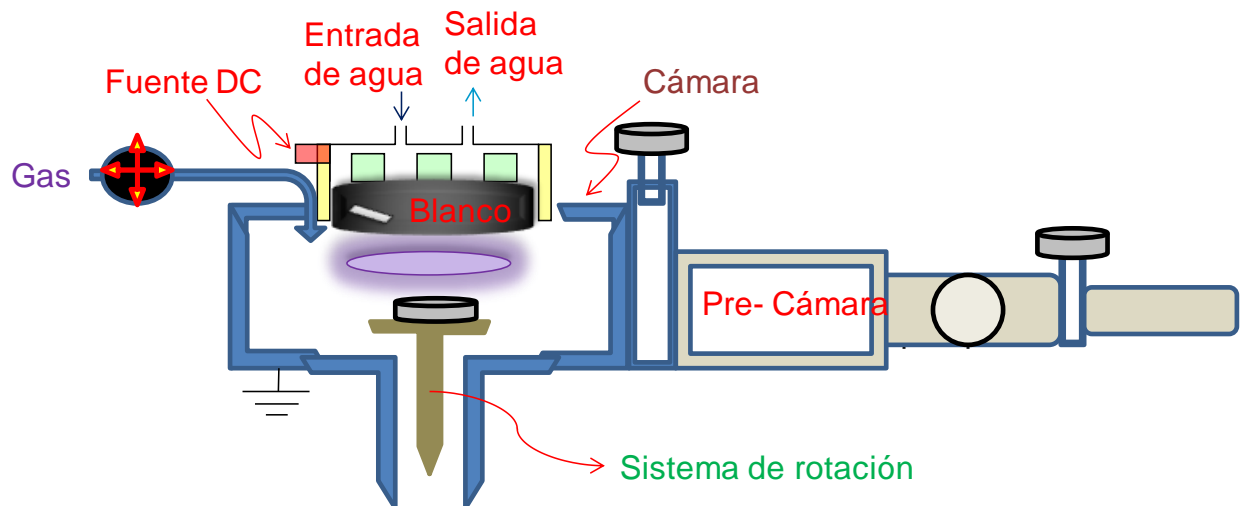


Fig. 3.1 Esquema del sistema de co-sputtering

### 3.2 **Preparación de los sustratos**

Los sustratos utilizados para el depósito de las películas fueron de Si (1,1,1) y vidrio (glass corning). Antes de introducir los sustratos en la cámara de depósito se sometieron a un proceso de limpieza, para lo cual se eligieron las piezas de Si y vidrio de aproximadamente 1x1 cm, para que fueran recubiertas con la película. Para la preparación de las muestras, primero, se limpiaron los vasos de precipitados de 200 ml con agua y jabón, luego se colocaron los sustratos dentro de los vasos distribuidos de manera homogénea, en un vaso las piezas de Si y en otro las de vidrio, el primer solvente utilizado para la limpieza se los sustratos, fue acetona. Los vasos se colocaron en el ultrasonido por 20 min. Pasado este tiempo, se sacaron del vaso y se secaron con aire tomando cada pieza con unas pinzas. Después, se colocaron dentro de los vasos y se utilizó isopropanol como segundo solvente de lavado. Y por último, se repitió la operación con agua destilada (Figura 3.2). Ya secos y lavados, los sustratos se colocaron en cajas pequeñas de plástico, separando los sustratos con papel fieltro dependiendo de su tamaño, esto con el fin de evitar que se rayaran.

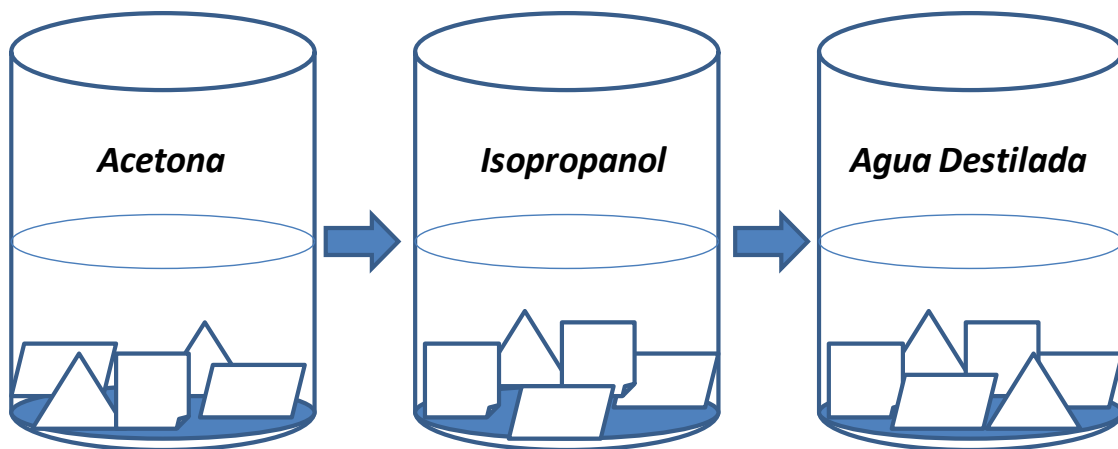


Fig. 3.2 Proceso de limpieza de los sustratos.

### 3.3 **Preparación de la cámara de Sputtering**

Para llevar a cabo el depósito de las películas, se preparó la cámara de magnetron sputtering, cuya imagen se puede observar en la figura 3.3. Al blanco de grafito se le adhirió una tira de plata con pintura de plata, para tener un sistema de co-sputtering y poder realizar los depósitos de aC-Ag, el blanco se puede observar en la figura 3.4.



Utilizando las áreas de los blancos correspondientes (Ag:  $44.18 \text{ cm}^2$  y C:  $1.17 \text{ cm}^2$ ) y sus eficiencias de erosión (figura 1.17), se calculó la cantidad de plata (at%) que se incorporaría en las películas de manera teórica utilizando la ecuación 1.1. El resultado para energías de los iones de Ar entre 350 y 450 eV (ya que el voltaje de la fuente variaba entre 350-450 Volts con las potencias de trabajo) es de 20- 27 at%.

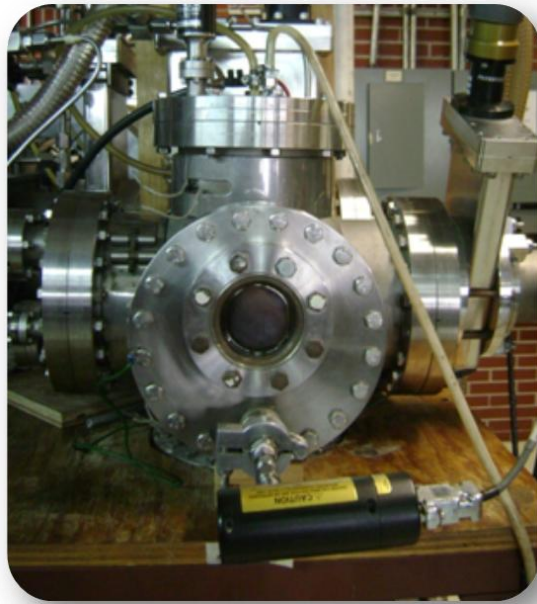


Fig 3.3. Sistema de Depósito de Magnetron Sputtering

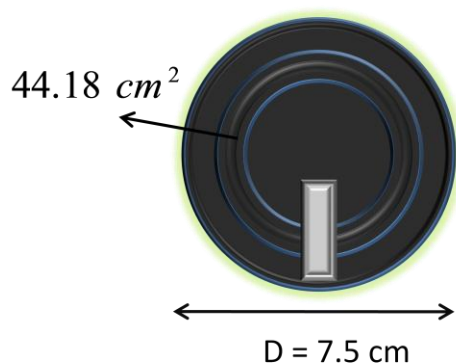


Fig. 3.4. Blanco de grafito con tira de plata.

Se limpió el interior de la cámara con acetona en todas sus paredes y la ventana de visión, después se aplicó, aire a presión para secar y expulsar residuos de gasa y/o algún material sólido ajeno dentro de la cámara.

Para llevar a cabo los depósitos, se introdujo un motor eléctrico de 24V (Figura 3.5), sobre el cual se adaptó una platina para el porta-sustratos, y así, poder realizar los depósitos con la idea de obtener películas homogéneas. Por lo que, en la parte inferior de la cámara se colocó el motor en el poste elevador, éste se conectó a una fuente de poder, que permitió regular el voltaje aplicado y, en consecuencia, el número de revoluciones aplicadas al portasustratos. De esta manera se controlaron las revoluciones (80 rpm), que se aplicaron durante los depósitos de las películas.

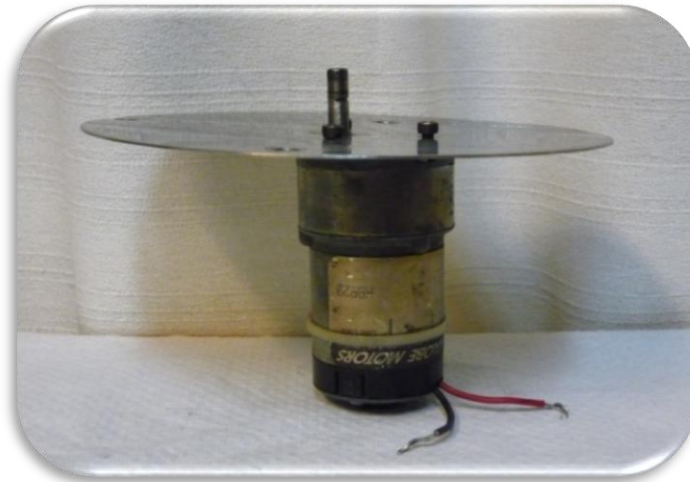


Fig. 3.5 Motor eléctrico con platina.

Ya con la cámara limpia y con el motor colocado en su lugar, los sustratos limpios se adhirieron a un porta muestras con cinta de carbono, como se muestra en la figura 3.6 y se introdujeron dentro de la cámara en el lugar adaptado en el motor, se aseguraron con una tuerca, enseguida se colocó el anillo centrador con su o-ring debidamente engrasado con grasa de vacío y se colocó la tapa de la cámara, asegurándose de que ajustara bien en su lugar para evitar alguna fuga. Para comenzar con el vacío primario, se abre la compuerta de la pre cámara y la llave de paso que conecta a la bomba mecánica y se gira la llave de la mecánica para permitir la extracción del aire de la cámara, dejando el tiempo suficiente hasta que el medidor de presión primario (Gauge Controller) registró 80 mtorr, al llegar a esta presión, se cerró la llave de paso y la compuerta de la pre cámara y se abrió la compuerta que conecta a la turbo

molecular, con lo cual después de unas 4 horas se obtuvieron presiones base de  $5 \times 10^{-6}$  Torr. Ésta presión se mide con el Ion Gauge, ya que el medidor de presión utilizado para el vacío primario queda fuera del intervalo de medición para medir presiones más bajas. Al llegar a dicha presión se comienza con los procedimientos para depositar las películas.

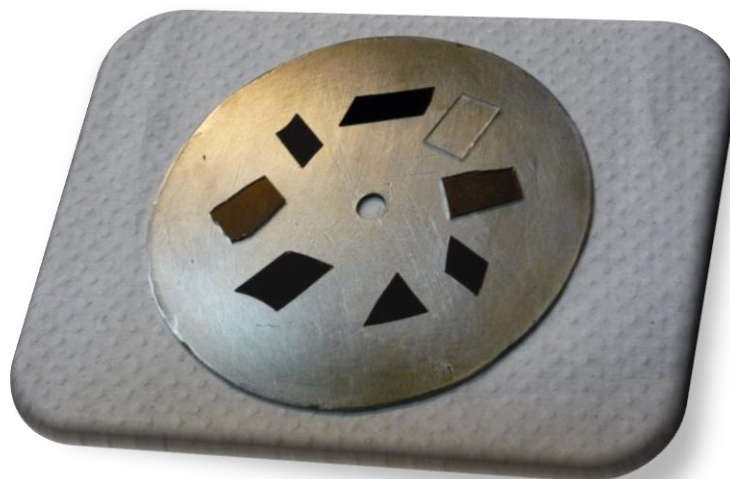


Fig. 3.6 Sustratos colocados en la platina.

### 3.4 ***Deposito de las películas***

El depósito de las películas de carbono amorfo-plata se llevó a cabo en dos series de experimentos. La primera serie de depósitos se llevó a cabo modificando la potencia; 40, 100 y 250 W. La distancia blanco-sustrato se cambio en tres valores diferentes para cada una de las potencias antes mencionadas. A su vez el tiempo de depósito se ajusto de acuerdo a la potencia, según se describe en la tabla 3.1, donde además se etiqueta cada muestra manteniendo en el nombre la potencia de trabajo. La finalidad de esta primera serie era identificar el intervalo de potencias y distancia que fuesen más apropiadas para el objetivo del trabajo de obtener nanopartículas de plata en la matriz de carbono amorfo. Para llevar a cabo el depósito de las películas, se verificaron las condiciones de vacío y se introdujo el gas Ar calibrándose en 10 sccm como flujo constante, ya teniendo el gas listo, se abrió la llave del agua que se encarga de enfriar el blanco, la presión de la cámara se llevó hasta 20 mtorr, dicha presión y flujo de gas fueron variables constantes para todos los depósitos. Se programó la fuente para la potencia que se aplicaría a las distintas condiciones de depósito. Ya teniendo la presión, el flujo de gas y la potencia listas, se colocaron las muestras del porta-sustratos a la distancia apropiada y se

encendió el plasma. Entre las muestras y el blanco, se encuentra una protección llamada obturador, éste se deja por unos minutos antes de que el plasma incida directamente sobre los sustratos. Se pone a rotar el porta sustratos, se retira el obturador y se pone en funcionamiento el cronometro, para así controlar el tiempo de depósito (Figura 3.7). Utilizando las mismas condiciones de la tabla 3.1, se realizaron depósitos de carbono amorfo utilizando un blanco de grafito sin colocar plata. El objetivo de estos depósitos era lograr separar los cambios debidos a las condiciones de depósitos (potencia y distancia) de aquellos, como consecuencia de la introducción de la plata en el material, detalle que es importante para entender los cambios en los espectros de Raman.

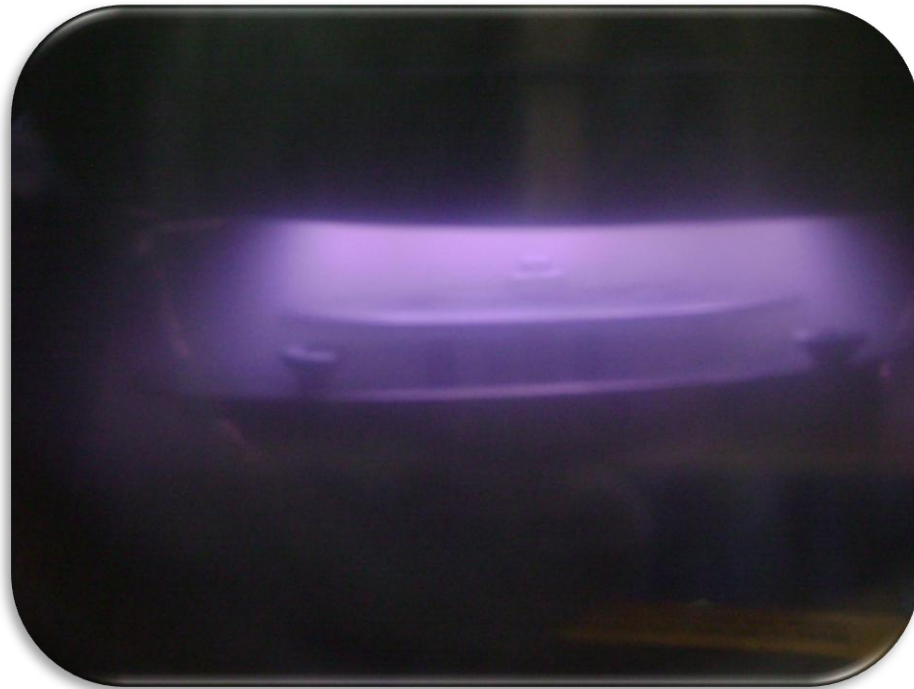


Fig. 3.7 Porta sustratos rotando dentro de la cámara.

<i>Nombre de la muestra</i>	<i>Potencia (W)</i>	<i>Distancia blanco-sustrato (mm)</i>	<i>Tiempo de depósito (m)</i>
40d1	40	40	30
40d2	40	34	20
40d3	40	28	10
100d1	100	40	30
100d2	100	34	20
100d3	100	28	10
250d1	250	40	30
250d2	250	34	20
250d3	250	28	10

Tabla 3.1 Condiciones de Depósito de la primera serie.

Después de caracterizar las películas de las primera serie, el objetivo de la segunda serie era determinar la reproducibilidad, pero solo con los parámetros de potencia y distancia que produjeran películas con las características deseadas. Como podrá verse a continuación, este intervalo correspondía a potencias entre 40 y 100 W y distancia blanco-substrato de 28 mm. De modo que en la segunda serie se realizaron depósitos a 40, 60, 80, 100 y 120 W, a 28 mm de distancia y conservando las condiciones de presión y flujo de gas igual que en la primera serie. Nuevamente la tabla 3.2 etiqueta las muestras de acuerdo a las condiciones de depósito utilizadas.

<i>Nombre de la muestra</i>	<i>Potencia</i>	<i>Condiciones Constantes de Depósito</i>
40d3	40 W	<i>Presión de Depósito 20 mtorr Flujo de gas Ar: 10 sccm Distancia del blanco al substrato (28 mm) Tiempo de depósito. 10 min</i>
60d3	60 W	
80d3	80 W	
100d3	100W	
120d3	120W	

Tabla 3.2 Condiciones de Depósito de la segunda vuelta de depósitos.

## Capítulo 4

### 4 Resultados y Análisis

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos a través de las diferentes técnicas de caracterización. Dichas técnicas, se aplicaron a las dos series de experimentos, sin embargo, la segunda serie se caracterizó con un poco más de detalle. Esto se llevo a cabo con el fin de ampliar y corroborar algunos de los resultados obtenidos a partir de la caracterización previa de la primera serie de depósitos

#### 4.1 Caracterización de la primera serie de depósitos

##### 4.1.1 Perfilometría

La perfilometría se utilizó para obtener los espesores o cantidad de material depositado. Esto se hizo dejando un escalón entre el sustrato y el material depositado, de este modo el perfilometro mide la diferencia entre la superficie del sustrato y la película depositada. Con los espesores medidos y el tiempo de depósito, se estimó la tasa de depósito de las películas para cada una de las condiciones dadas a cada depósito, estos datos que se muestran en la tabla 4.1

<i>Nombre de la muestra</i>	<i>40d1</i>	<i>40d2</i>	<i>40d3</i>	<i>100d1</i>	<i>100d2</i>	<i>100d3</i>	<i>250d1</i>	<i>250d2</i>	<i>250d3</i>
<i>Espesor (nm)</i>	<i>220.5</i>	<i>166</i>	<i>100.6</i>	<i>417.3</i>	<i>357.7</i>	<i>220.6</i>	<i>638.8</i>	<i>432</i>	<i>230.4</i>
<i>Tasa de Depósito (nm/s)</i>	<i>0.122</i>	<i>0.138</i>	<i>0.167</i>	<i>0.232</i>	<i>0.298</i>	<i>0.367</i>	<i>0.355</i>	<i>0.36</i>	<i>0.384</i>

Tabla. 4.1 Espesores y tasas de depósito de cada una de las muestras.

La figura 4.1 muestra los cambios en la tasa de depósito para cada distancia de depósito en función de la potencia, donde se observa una tendencia a la saturación para altas potencias. Este efecto será explicado más adelante en el capítulo de discusión de resultados.

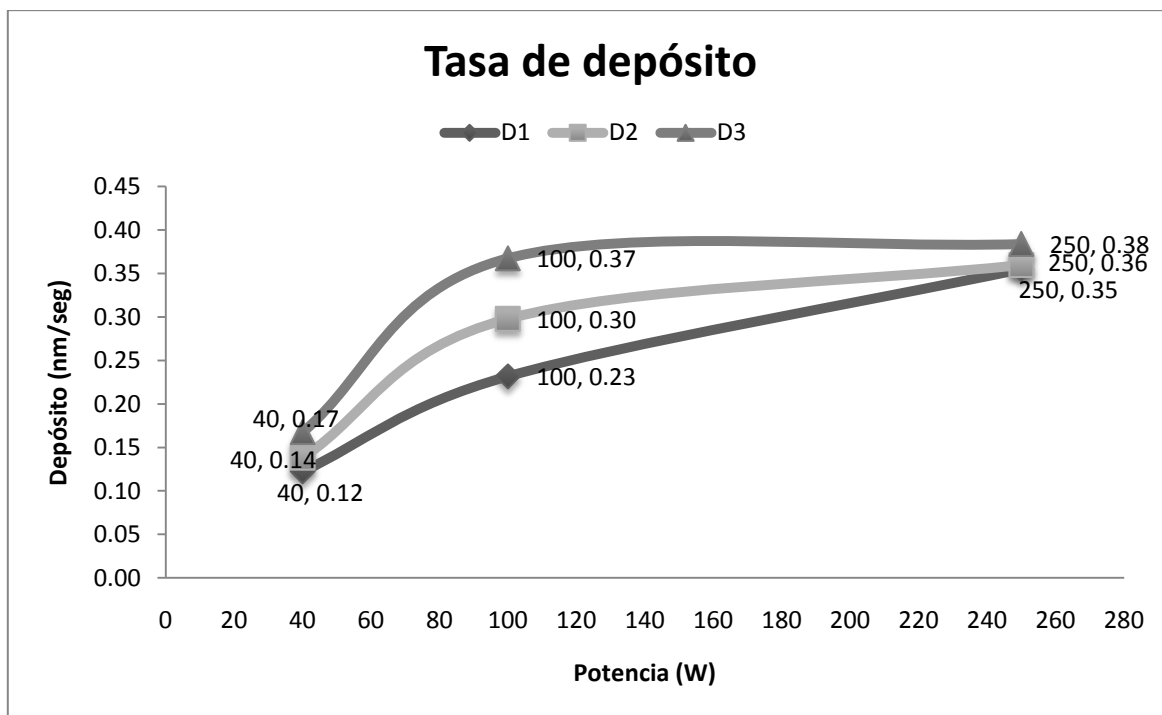


Fig. 4.1 Tasa de depósito para las condiciones potencia y distancia blanco-sustrato.

#### 4.1.2 Análisis químico o EDX

El análisis químico o EDX nos permitió conocer de forma aproximada la composición química en porcentaje atómico de cada una de las películas depositadas. Esto se realizó con el fin de conocer principalmente el porcentaje de plata incorporado en las películas con respecto al carbono, aunque también esta técnica detecta elementos del sustrato dado que la penetración de los rayos-X ( $\sim 2 \mu\text{m}$ ) excede el espesor de las muestras. En la figura 4.2, se muestra el espectro correspondiente a las muestras de 40W y 100W, en la que se puede observar únicamente las señales del carbono alrededor de los 0.25 KeV, silicio en 1.8 KeV y plata en 3 KeV. Aunque la señal del C está muy cercana y posiblemente traslapada con oxígeno, hecho que limita el análisis de composición utilizando esta técnica para muestras con elementos ligeros. En este

caso utilizamos EDX para determinar de manera aproximada los cambios en el contenido de plata debido a los diferentes parámetros de depósitos.

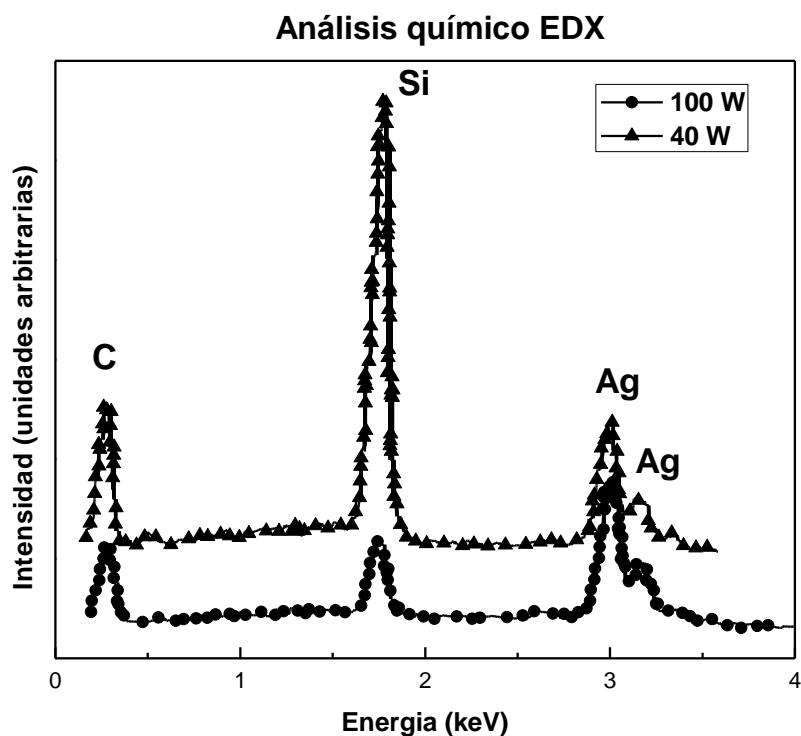


Fig. 4.2 EDX o espectro del análisis químico de la muestras de 40W y 100W.

La cantidad de plata incorporada en cada una de las muestras se reporta en la tabla 4.2, en la cual se puede observar la composición de la película en porcentaje atómico, calculada utilizando solamente las señales de carbono y plata.

<i>Nombre de la muestra</i>	<i>40d1</i>	<i>40d2</i>	<i>40d3</i>	<i>100d1</i>	<i>100d2</i>	<i>100d3</i>	<i>250d1</i>	<i>250d2</i>	<i>250d3</i>
<i>Ag (at %)</i>	<i>21.6</i>	<i>17.3</i>	<i>5.16</i>	<i>29</i>	<i>17.7</i>	<i>8.9</i>	<i>7.13</i>	<i>3.4</i>	<i>2.37</i>

Tabla 4.2. Composición de plata para cada muestra en porcentaje atómico con respecto al carbono.



A su vez, las variaciones en el contenido de plata en función de la distancia y la potencia se encuentran graficados en la figura 4.3. En esta figura se observa que hay un máximo en la concentración de plata para la potencia de 100 W en las tres distancias de depósito. El efecto de la distancia, es en general que al aumentar la distancia blanco-substrato se incrementa la concentración de plata. La razón del decremento en la concentración de Ag a altas potencias parece ser debido a que la tira de plata se recubrió con carbono a los pocos segundos de iniciado el depósito. De modo que el área efectiva expuesta de la plata disminuyó, pero la película de carbono creció a espesores esperados de acuerdo a la potencia y la distancia.

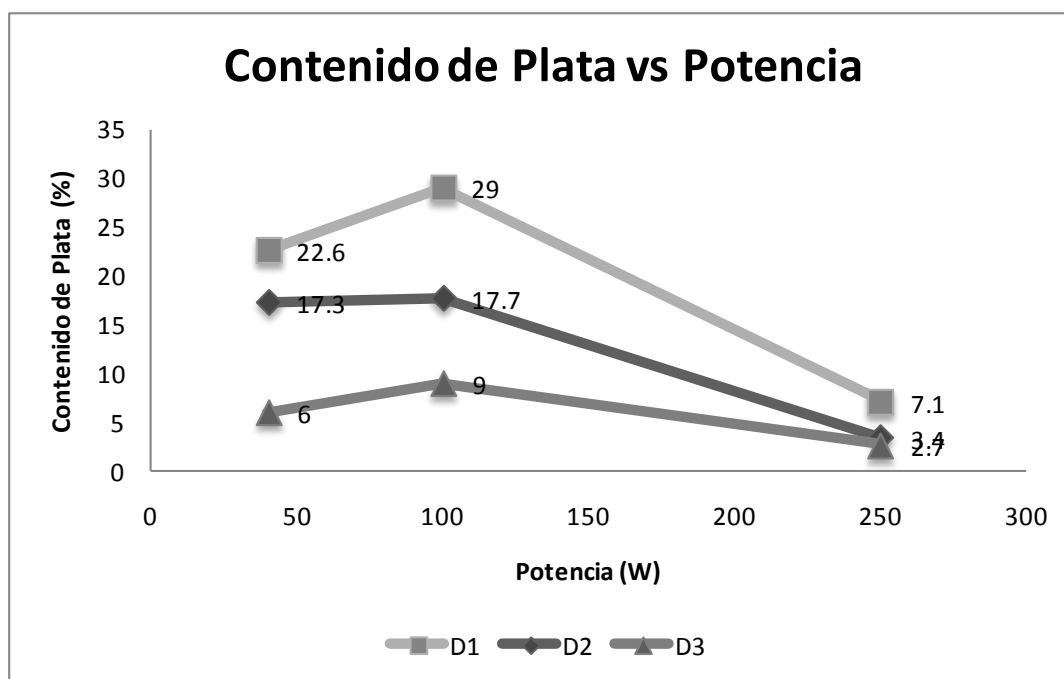


Fig. 4.3 Contenido de plata depositado en cada una de las películas a diferentes potencias.

#### 4.1.3 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

La figura 4.4 muestra las micrografías obtenidas en el microscopio electrónico de barrido, en la cual se puede observar la morfología de la superficie de las películas obtenidas bajo diferentes condiciones de depósito. También se puede observar la escala de referencia, la cual ayuda a conocer los tamaños posibles de las estructuras que se observan en la superficie de las películas. Estas imágenes se obtuvieron por medio de electrones retrodispersados, por lo tanto la plata se va a mostrar con un contraste claro dentro de la matriz oscura de carbono. La intensidad de emisión de los electrones retrodispersados depende del número atómico medio de los

átomos de la muestra, así los átomos más pesados producen mayor cantidad de electrones retrodispersados (manchas claras en las imágenes). Una imagen originada por los electrones retrodispersados revela diferencias en la composición química por diferencias de contraste.

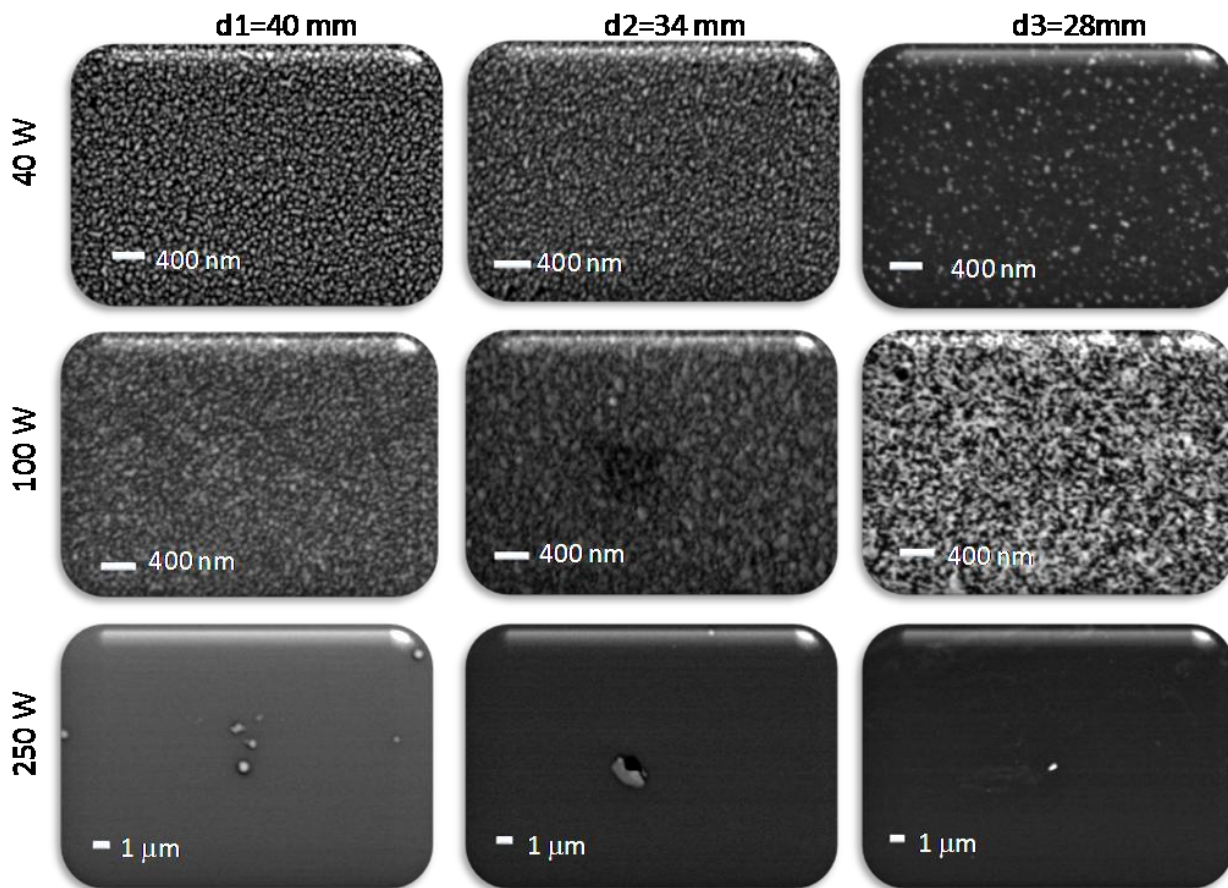


Fig. 4.4 Micrografías de las muestras con sus diferentes condiciones de depósito.

Se puede observar que para las muestras de 40-100 W la plata se segregaba en la matriz de carbono, formando nano estructuras o cúmulos. Para las muestras de 40W se puede ver como la distancia afectó en la distribución de la plata en la superficie, haciendo dicha distribución más homogénea y disgregada al acercar los sustratos al blanco.

Para las muestras de 100W se observan estructuras irregulares y altas concentraciones de plata en el análisis de EDX, sobre todo considerando que el valor teórico esperado de plata incorporada fuese del orden de entre 20-27 at% (sección 3.3). Para las muestras de 100d1 se tuvo 29 at% de plata, para la muestra 100d2 se tuvo 17.7 at% y para la muestra 100d3 se tuvo 9 at%. Valores reportados en la tabla 4.2.

Al contrario en las muestras depositadas a 250W no logran observarse partículas de plata (aún mirando las imágenes a menor o mayor amplificación), lo cual tiene sentido ya que la concentración medida de plata en estas muestras estaba entre 2-6 at%, dos a tres veces menor que en las otras muestras.

Vale la pena mencionar que, aunque las imágenes de la figura 4.4 parecen sugerir que las partículas de plata, observadas como manchas blancas, se encuentran en la superficie de la película, en realidad la plata podría estar embebida dentro de la matriz de carbono, debido a que la profundidad de análisis con electrones retrodispersados es mucho mayor que la de electrones secundarios. En la figura 4.5 se observa la muestra 100d2, analizada con electrones retrodispersados (a) y secundarios (b); donde se puede ver que las zonas de contraste claro en (a), es decir plata, corresponden prácticamente igual a las zonas de contraste claro en (b) que corresponden a las zonas más altas, lo que sugiere que en efecto la morfología superior está formada por cúmulos, que bien podrían ser de la plata.

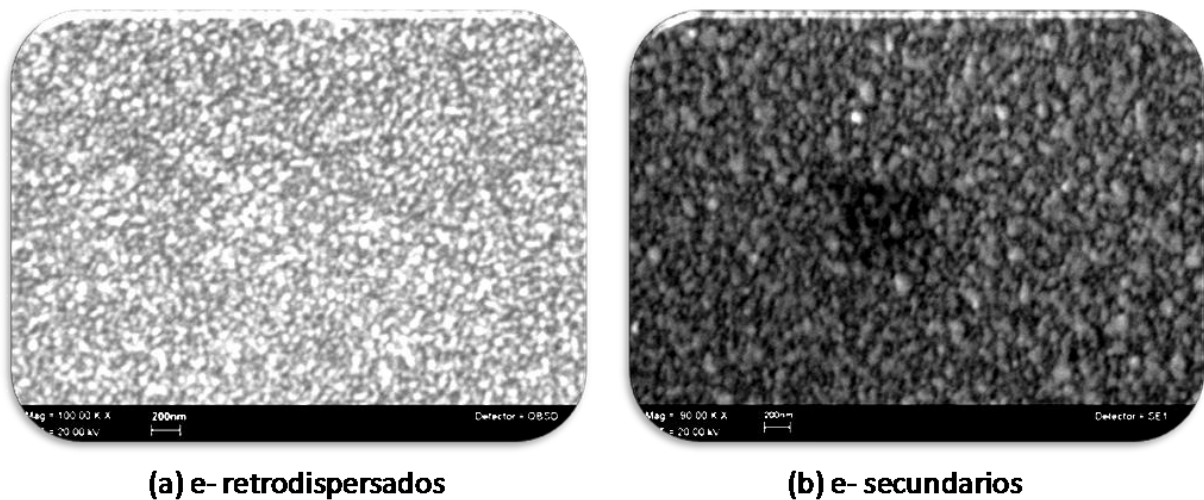


Fig. 4.5 Micrografía de la muestra 100d2.

En la tabla 4.3 se observan los datos referentes a los tamaños de partícula o cumulo de granos, estos se obtuvieron con ayuda del procesador de imágenes Image J 1.4. También se obtuvieron las áreas promedio que ocupan los cúmulos dentro del área total de la micrografía.

<i>Nombre de la muestra</i>	<i>aC-Ag-40d1</i>	<i>aC-Ag-40d2</i>	<i>aC-Ag-40d3</i>	<i>aC-Ag-100d1</i>	<i>aC-Ag-100d2</i>	<i>aC-Ag-100d3</i>	<i>aC-Ag-250d1</i>	<i>aC-Ag-250d2</i>	<i>aC-Ag-250d3</i>
<i>Tamaño de partícula (nm)</i>	9.2	6.0	4.2	4.2	2.8	29.3	60.2	57.8	76.8
<i>Fracción de área (%)</i>	41.1	43.3	11.3	44.0	53.6	49.8	9.9	13.9	3.4

Tabla 4.3. Composición de plata para cada muestra en porcentaje atómico con respecto al carbono.

La figura 4.6 muestra la fracción de área (%) ocupada por la plata y el contenido de plata (at%) para las potencias de 40W y 100 W. Se puede observar en la muestra de 100W que la fracción de área es independiente en relación a la concentración de plata incorporada. La muestra de 40W, muestra un aumento de la fracción de área para las bajas concentraciones de plata, aunque parece saturarse en valores más altos. Es importante notar que la fracción de área es mayor en 100W en relación a 40W.

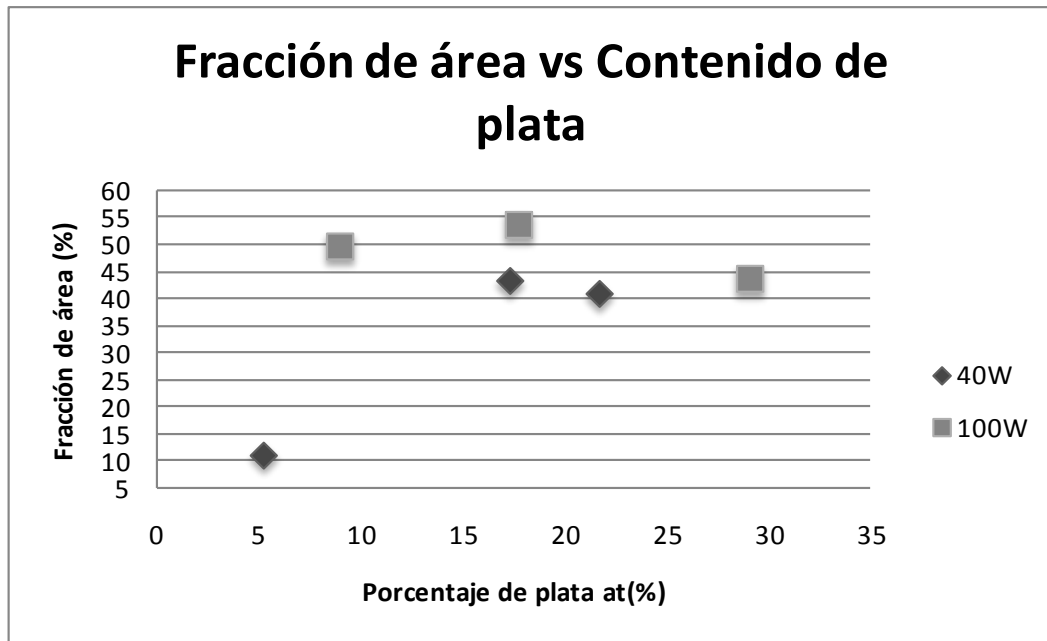


Fig. 4.6 .Fracción de área vs Contenido de plata

#### 4.1.4 Difracción de Rayos X (XRD)

La difracción de rayos se utilizó para obtener el difractograma correspondiente a cada una de las muestras, bajo las diferentes condiciones de depósito. Los espectros en la figura 4.7 muestran claramente la señal correspondiente a la difracción de la plata ( $38.1^\circ$ ,  $44.28^\circ$  y  $64.4^\circ$ ), así como un pico ancho cercano a los 22 grados que se ha identificado como la matriz de carbono amorfo. Esta señal muestra un corrimiento con respecto al grafito debido seguramente a las deformaciones de las distancias interatómicas típicas de los materiales amorfos. Además en la muestras 40d1, 40d2, 40d3 y 100d3 aparece una señal muy delgada, cuya posición coincide con una estructura tipo fullereno del carbono. Cada espectro de la figura 4.7 contiene el dato de tamaño de grano cristalino de la plata calculado a partir del pico principal de mayor energía (111), y utilizando la ecuación de Scherrer.

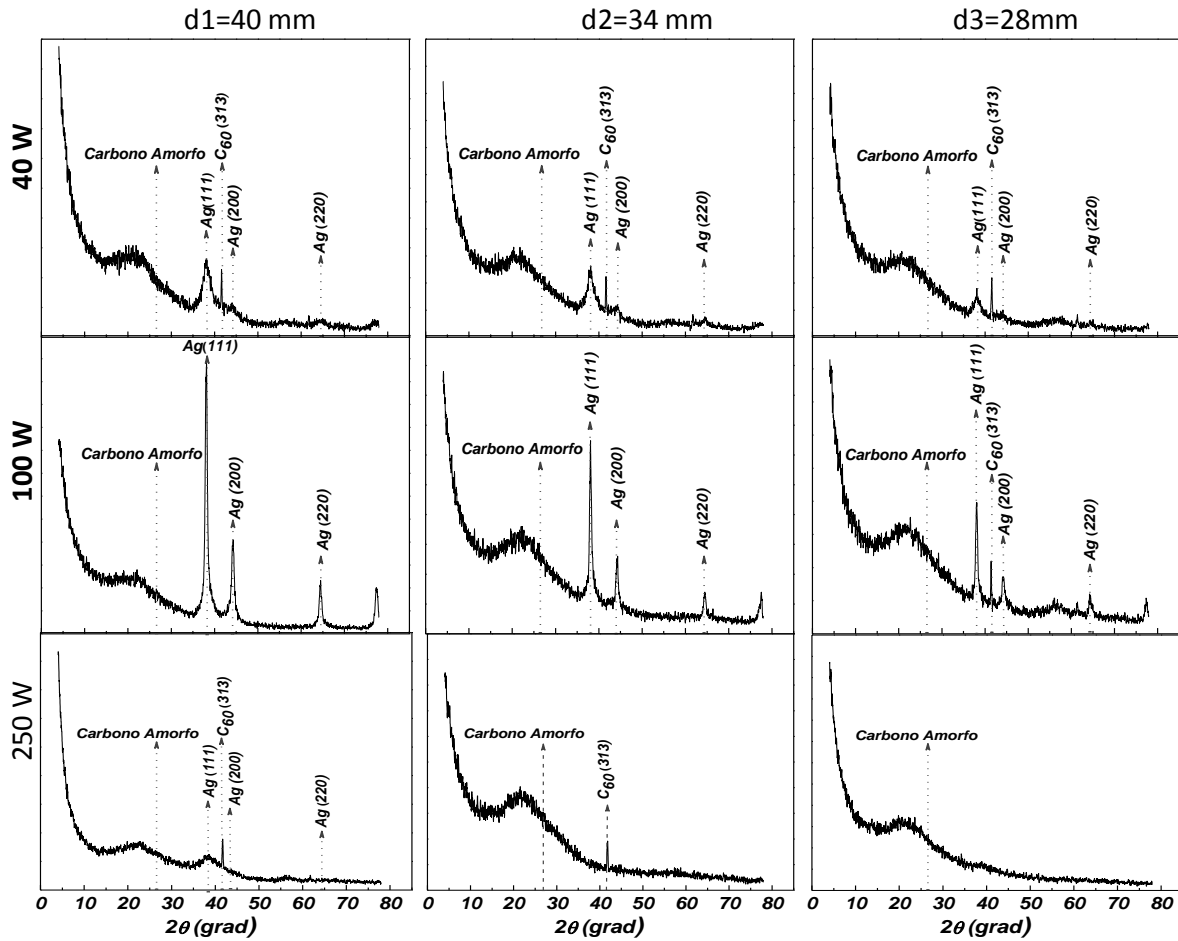


Fig. 4.7 Difractogramas de las distintas películas con sus diferentes condiciones de depósito.

En la figura 4.8, se observa la influencia de la potencia sobre el tamaño de grano de la plata cristalina. Para las muestras de 40W se observan tamaños de grano regulares, mientras que para las de 100W se tuvieron tamaños bastante grandes, alcanzando los 30 nm, y para las de 250 solamente se pudo calcular para la película 250d1, con un tamaño de grano pequeño de aproximadamente 2 nm.

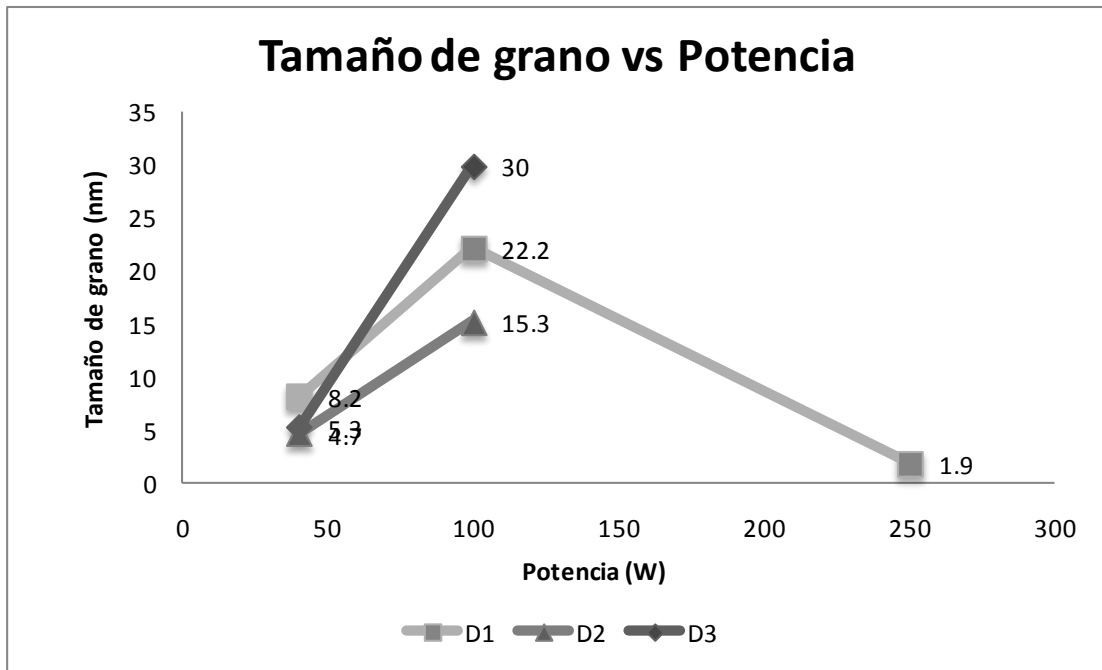


Fig. 4.8 Grafica del tamaño de grano de la plata en fase cristalina para el pico principal en el plano (111) para cada una de las potencias.

#### 4.1.5 Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman es una herramienta no destructiva que se utiliza en la caracterización de carbono amorfo, cristalino y nanocristalino. El espectro Raman de carbono amorfo muestra típicamente dos modos bastante definidos, el pico G alrededor de  $1580-1600\text{ cm}^{-1}$ , y el pico D alrededor de  $1350\text{ cm}^{-1}$ . La dispersión Raman se utilizó para investigar la distribución de las estructuras de  $sp^2$  en a-C. En el Raman visible se tiene más sensibilidad para los sitios  $sp^2$ , ya que los fotones del visible excitan preferentemente los estados  $\pi$ . En el estudio y análisis de estas películas se utilizó un Raman con láser de He-Ne en  $633\text{ nm}$ , con un filtro D2 y una rejilla de  $600\text{ l/mm}$ .

Las figuras 4.9, 4.10 y 4.11 muestran el espectro de las películas de a-C:Ag y de la matriz de carbono, i. e. de películas de carbono depositadas antes de colocar la plata sobre el blanco, utilizando las mismas condiciones de depósito descritas en la tabla 3.1. Se puede apreciar que al introducirse la plata hay una mayor definición de los picos D y G en comparación con muestras de a-C sin plata. En las muestras de alta potencia no se observa una gran diferencia entre los espectros, lo cual puede estar relacionado con la baja concentración de plata medida.

Por el contrario, en las muestras con mayor contenido de plata (100d1: 29 at% y 100d2: 17.7 at%) no se logró observar el espectro del carbono. La razón de esto parece estar asociada a la segregación de la plata hacia la superficie de la muestra, fenómeno observado con MEB y con el hecho de que estas muestras a simple vista se podía observar una reflectancia metálica. Como se mencionó anteriormente los metales no presentan dispersión Raman y al estar la zona superficial de la película totalmente cubierta de plata, no se obtiene la señal correspondiente al espectro de carbono.

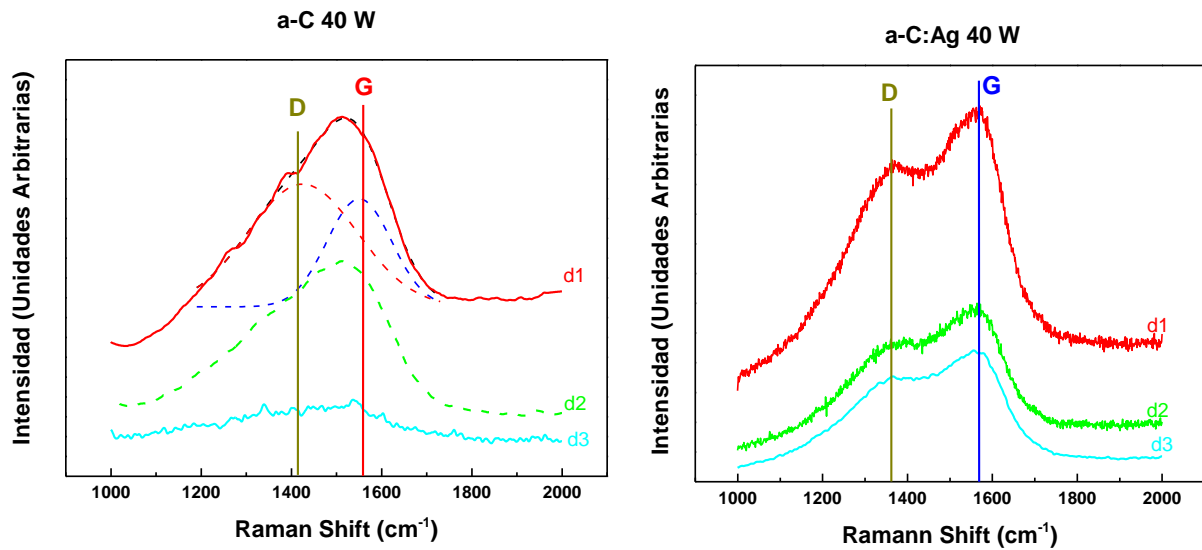


Fig. 4.9 Espectroscopia Raman de las muestras de 40W de a-C y a-C/Plata.

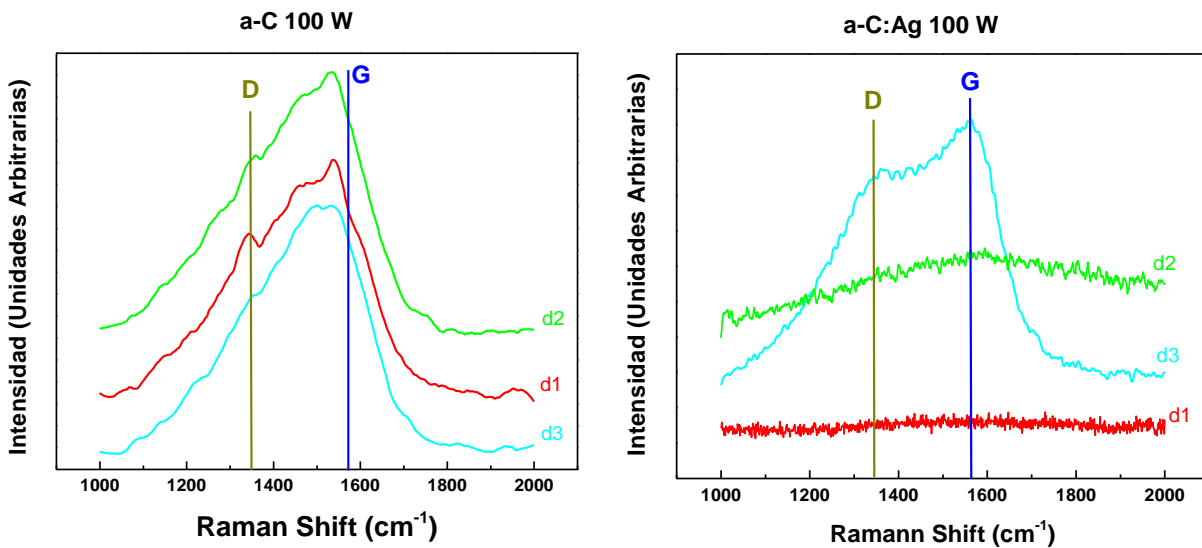


Fig.4.10 Espectroscopia Raman de las muestras de 100W de a-C y a-C/Plata.



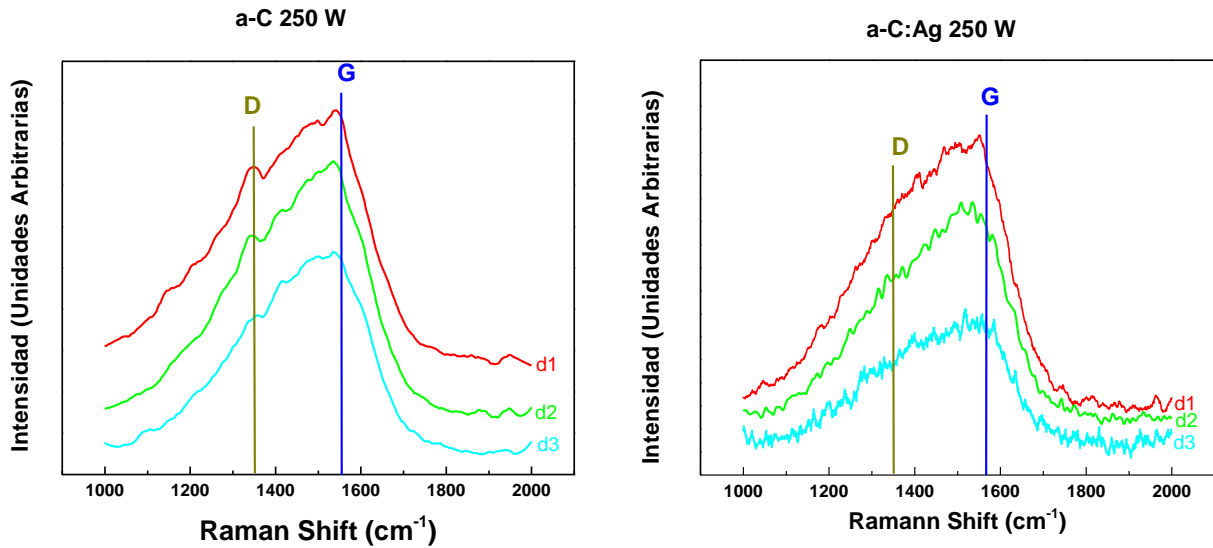


Fig. 4.11 Espectroscopia Raman de las muestras de 250W de a-C y a-C/Plata.

En las películas de carbono puro se tiene el espectro clásico del carbono amorfo, el cual es un pico bastante ancho como se pueden observar en las figuras anteriores. En ellas se observa el cambio en el pico ahora en dos picos, los cuales se pueden distinguir claramente los picos D y G debido a la inclusión de la plata.

La banda G representa los enlaces CC  $sp^2$  conocidos como enlaces tipo grafito y la presencia del pico D indica la formación de anillos aromáticos en la fase  $sp^2$ . La relación  $I(D)/I(G)$  muestra el tamaño de los cúmulos aromáticos dentro del carbono desordenado.

El espectro típico de Raman no se observó para las muestras con potencias de 100W y con una cantidad de plata grande en %, de donde suponemos que el metal absorbió la señal Raman. El espectro se analizó utilizando una deconvolución de Lorentz para el pico G y un ajuste Breit-Wigner-Fano para el pico G. Los análisis se realizaron con ayuda del software Origin 8.0. Para potencias fijas, la incorporación de la plata dio como resultado un aumento en la proporción de las intensidades  $I(D)/I(G)$ , el adelgazamiento del pico G. Estas características implican el incremento de los cúmulos de los enlaces  $sp^2$  dentro de la matriz de carbono amorfo (Figura 4.12).

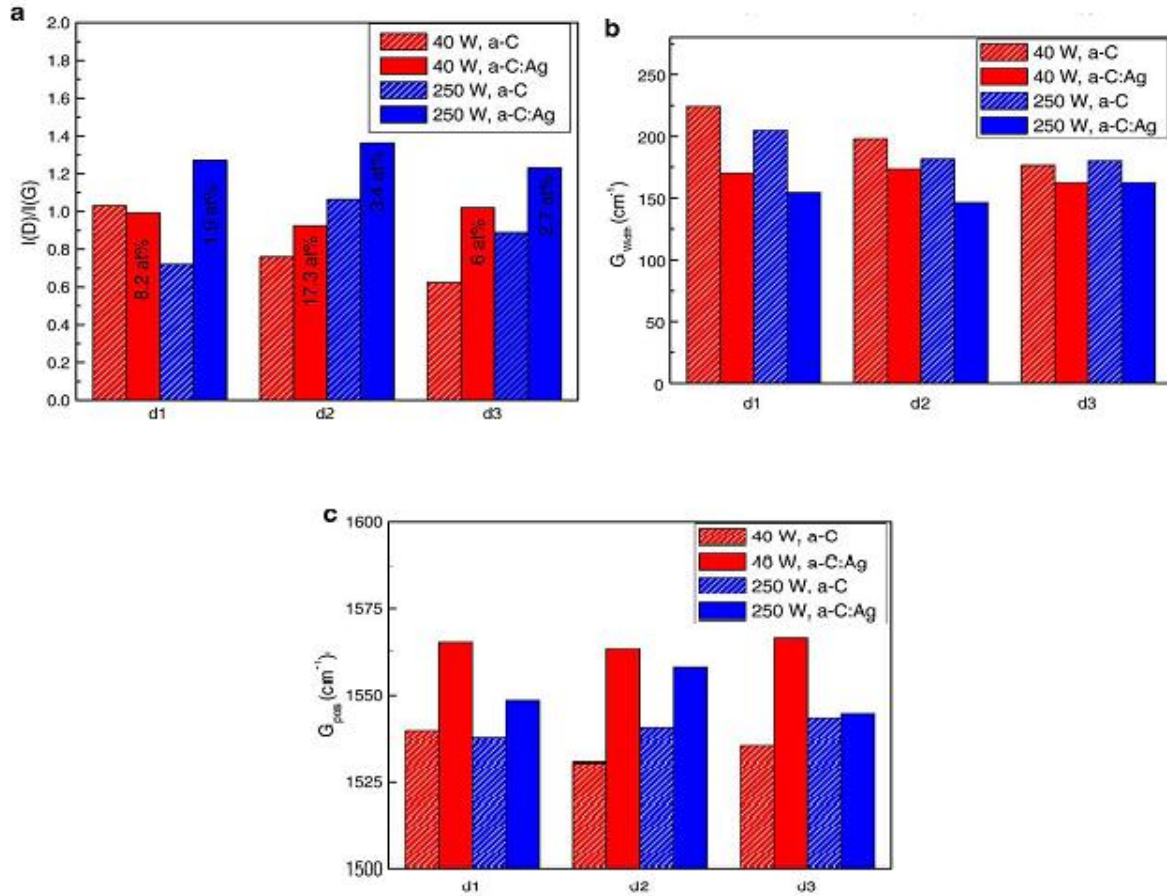


Fig. 4.12 Parámetros obtenidos a partir del ajuste BWF del espectro Raman, que reflejan los enlaces característicos y estructura de la película. (a) Relación  $I(D)/I(G)$ , (b) ancho del pico G y (c) posición del pico G.

#### 4.1.6 Microscopia de Fuerza Atómica (AFM)

La figura 4.13 presenta las imágenes de AFM (2D y 3D) para las tres muestras depositadas a 40W. La morfología en los tres casos consiste de aglomerados de forma irregular, cuya altura máxima se encuentra entre 40-56 nm.

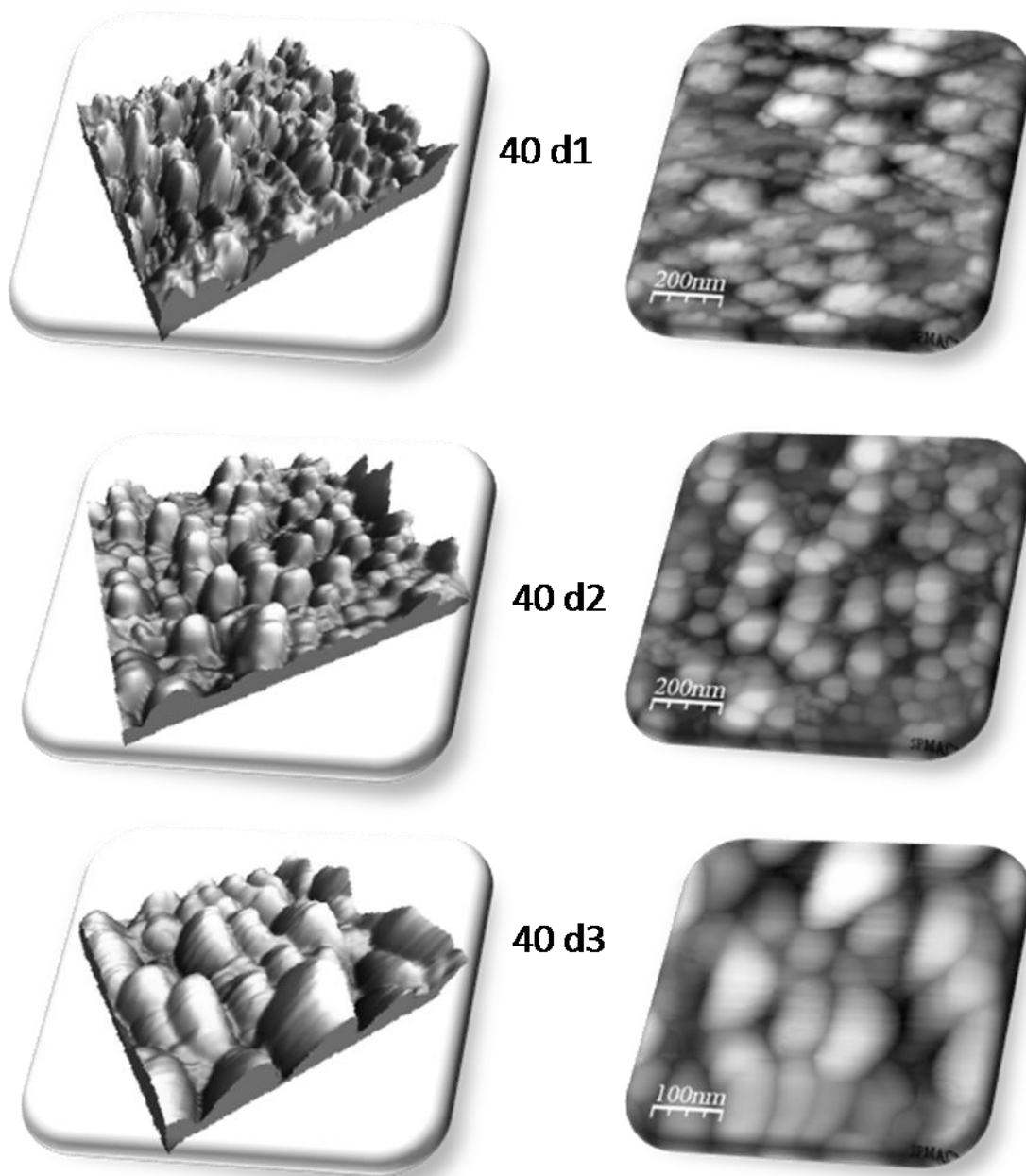


Fig. 4.13 Imagen de AFM en donde se observa la topología de las películas depositadas a 40W.

Las imágenes de AFM de las muestras de 100W presentaron topologías con formas menos esféricas en relación a las de 40W y con alturas de 20nm en promedio. Para las muestras de 250W, las topologías que se observaron fueron de aglomerados muy irregulares y de alturas de entre 22 y 52 nm de altura. Una característica importante que se puede obtener de la

caracterización de materiales en un AFM es el de la rugosidad del material, por lo que se presentan las rugosidades calculadas para la primera serie de depósitos (Tabla 4.4).

<i>Nombre de la muestra</i>	<i>40d1</i>	<i>40d2</i>	<i>40d3</i>	<i>100d1</i>	<i>100d2</i>	<i>100d3</i>	<i>250d1</i>	<i>250d2</i>	<i>250d3</i>
<i>Altura del punto más alto Z (nm)</i>	<i>55.8</i>	<i>54.2</i>	<i>43.8</i>	<i>21.7</i>	<i>20.3</i>	<i>19.7</i>	<i>52.4</i>	<i>51.3</i>	<i>22.3</i>
<i>Rugosidad Sa (nm)</i>	<i>20.8</i>	<i>18.9</i>	<i>17.9</i>	<i>8.4</i>	<i>10.4</i>	<i>9.3</i>	<i>24.3</i>	<i>17.7</i>	<i>10.3</i>

Tabla. 4.4 Rugosidades de las muestras de la primera serie.

## 4.2 Segunda serie de Depósitos

### 4.2.1 Perfilometria

En la tabla 4.5, se muestran los espesores y tasas de depósito correspondientes a la segunda serie de depósitos. Las tasas de depósito se obtuvieron dividiendo los espesores obtenidos por perfilometría y se dividieron entre el tiempo de depósito dado en segundos.

Nombre de la muestra	40W	60W	80W	100W	120W
Espesor (nm)	63.5	82.8	127.4	128.4	120.3
Tasa de Depósito (nm/s)	0.11	0.13	0.17	0.17	0.15

Tabla. 4.5 Espesores y tasa de depósito-Segunda serie.

En la figura 4.14 se muestra la grafica del efecto de la potencia sobre la tasa de depósito a distancia constante para los depósitos de la segunda serie.

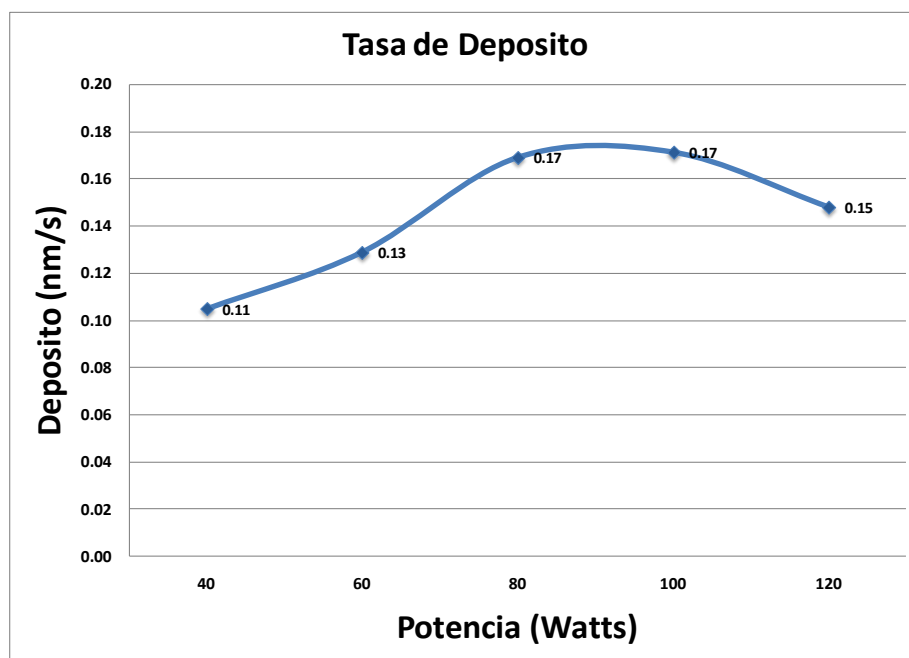


Figura. 4.14 Efecto de la potencia en las tasas de depósito.

#### 4.2.2 Análisis Químico y composición elemental EDX y XPS

El análisis químico o EDX nos permitió conocer la composición química en porcentaje atómico de cada una de las películas depositadas. Esto se realizó con el fin de conocer principalmente el porcentaje de plata contenido en las películas con respecto al carbono, aunque también esta técnica detecta elementos del sustrato, dado que la penetración de los rayos-X ( $\sim 2 \mu\text{m}$ ) excede el espesor de las muestras. La figura 4.15 muestra el espectro de EDX, obtenido para la muestra de 100W. Sin embargo, los valores medidos (Tabla 4.6) no presentan ningún cambio respecto a la potencia.

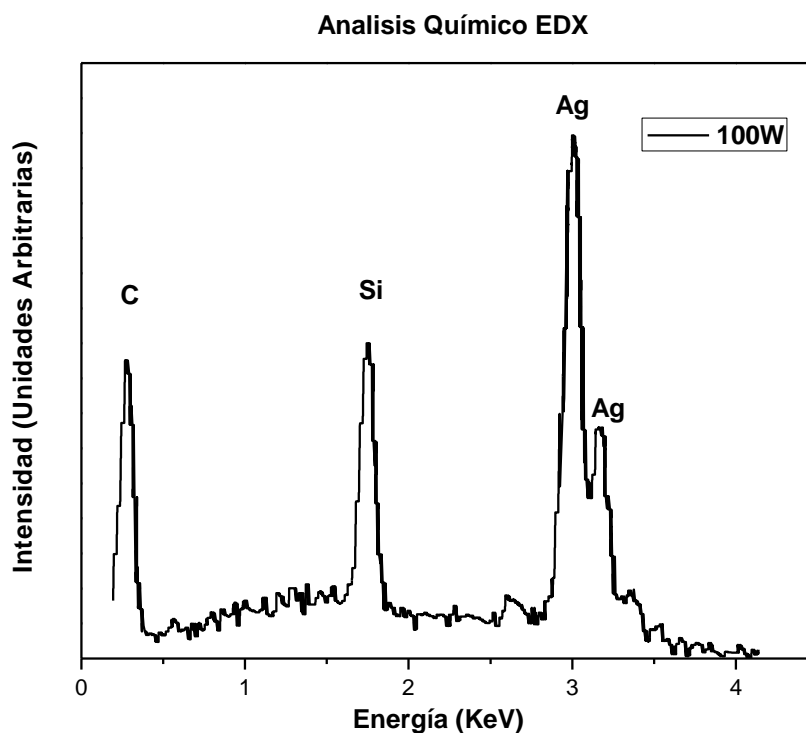


Figura. 4.15 EDX o composición química de la muestra 100W.

También se utilizó XPS para medir las concentraciones de plata, aunque debido a la acumulación de la plata en la superficie, los resultados tampoco son los más representativos como se puede ver en la tabla 4.6

Nombre de la muestra	40W	60W	80W	100W	120W
EDX: Ag (at %)	10.3	9.2	10.2	9.2	10.9
XPS: Ag (at %)		4.6	32.6	38	68.8

Tabla. 4.6 Contenido de plata en porcentaje atómico de la segunda serie

La técnica de XPS como se comentó anteriormente, se limita a analizar espesores de 1-10nm por lo que si la plata se encuentra en la superficie, ésta será el elemento predominante. Para corroborar esto se tomó un perfil de profundidad, donde se analizó la composición al ir erosionando las capas superficiales.

En la figura 4.16, se muestra el perfil de la muestra 120W, donde puede observarse que la concentración de plata en la superficie es muy alta (90 at%), pero disminuye rápidamente y en el volumen de la película su concentración solo alcanza alrededor del 20 at%. Estos valores son aproximados ya que para obtener los perfiles no se utilizaron muestras de referencias para calibrar, pero claramente muestran la acumulación de la plata hacia la superficie.

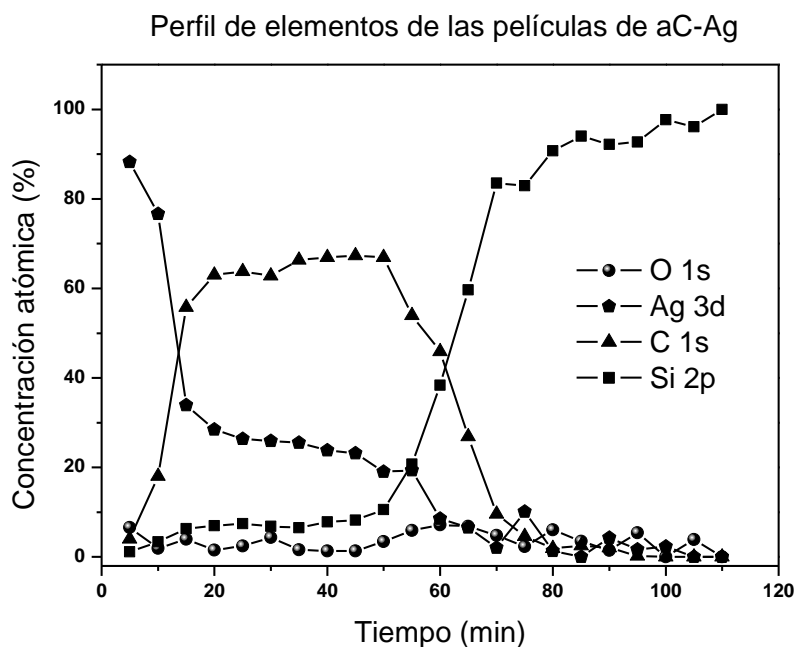


Figura. 4.16 Perfil de composición de elementos de las películas de a-C: Ag.

### 4.2.3 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

La figura 4.17 muestra la imagen de MEB utilizando electrones secundarios de las 5 muestras de la segunda serie. En este caso es bastante obvio observar una especie de crecimiento en islas que coalescen al aumentar la potencia.

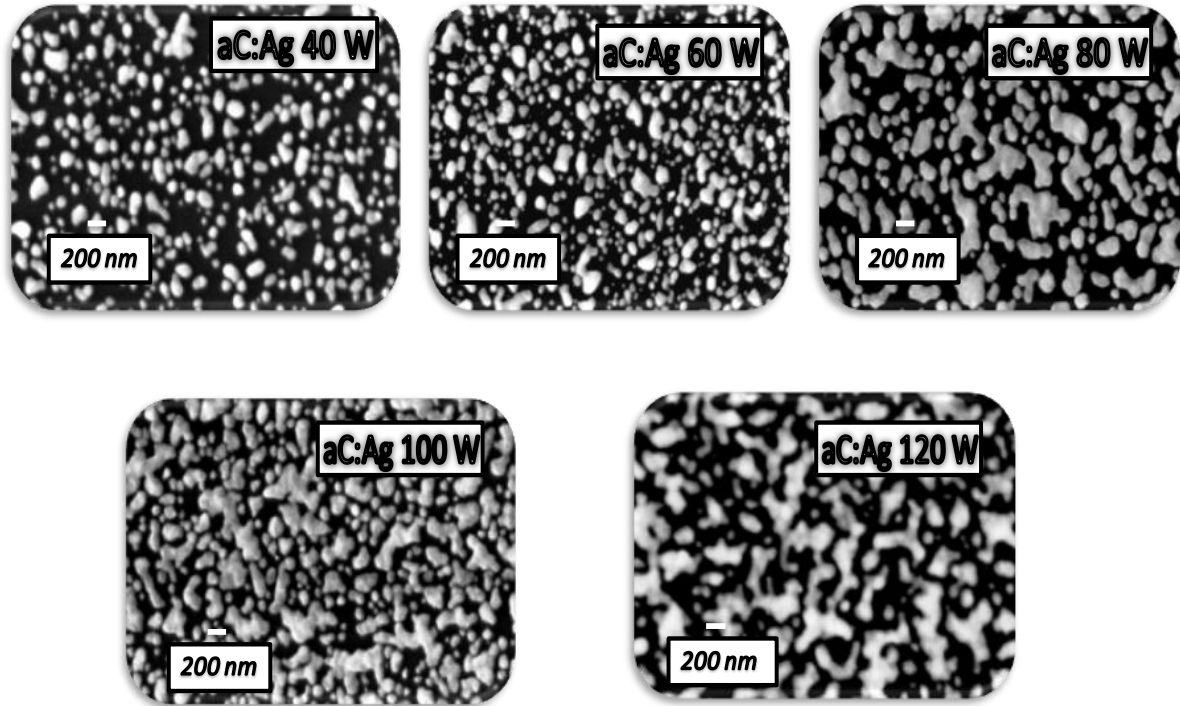


Fig. 4.17 Micrografías de las muestras de la segunda serie de depósitos, en las que se observan las diferentes morfologías superficiales, yendo de pequeños gránulos hasta grandes conglomerados de plata sobre la superficie.

De manera similar a la serie anterior con electrones retrodispersados, las imágenes sugieren que las estructuras blancuzcas de los espectros son principalmente de plata, incluso al tomar espectros de reflectancia se puede observar que está se asemeja a la plata pura a medida que aumenta la potencia (Figura 4.18).



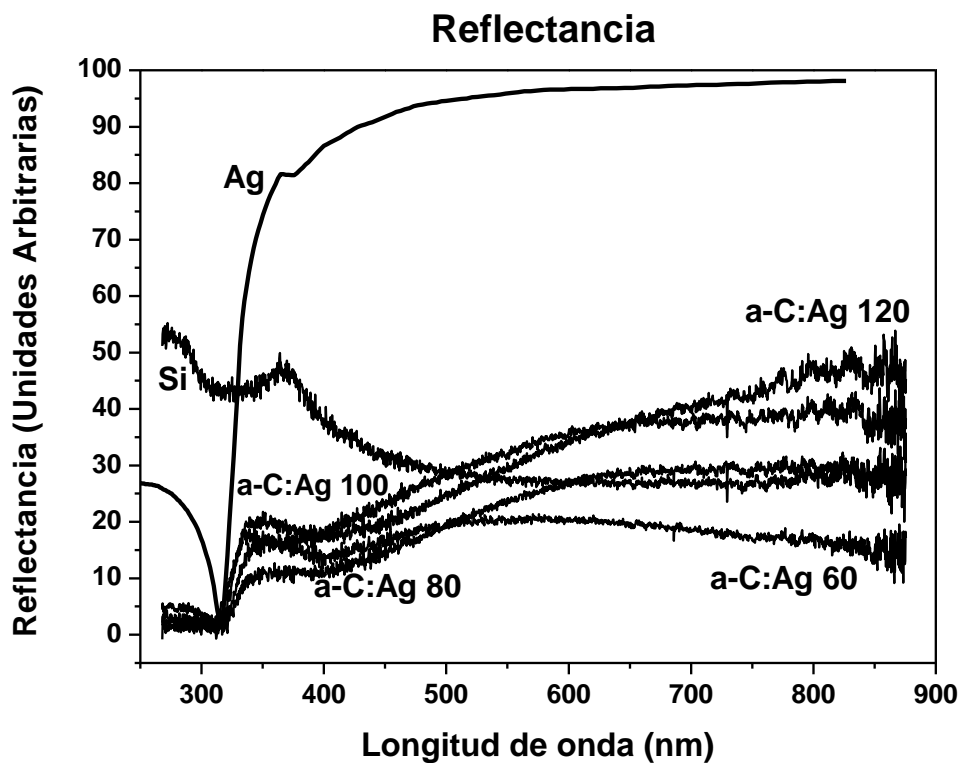


Fig. 4.18 Espectro de Reflectancia de las muestras de a-C:Ag 60, 80, 100, 120 y del sustrato de silicio.

En la tabla 4.7 se observan los datos referentes a los tamaños de partícula promedio, los cuales se obtuvieron utilizando el procesador de imágenes Image J 1.4. También se obtuvieron las áreas promedio que ocupan los cúmulos dentro del área total de la micrografía.

<i>Nombre de la muestra</i>	<i>40D3</i>	<i>60D3</i>	<i>80D3</i>	<i>100D3</i>	<i>120D3</i>
<i>Tamaño de partícula promedio (nm)</i>	30.3	18.7	25.6	26.8	64.8
<i>Fracción de área (%)</i>	31.3	34.2	42.1	46.9	55.2

Tabla 4.7. Composición de plata para cada muestra en porcentaje atómico con respecto al carbono.

La figura 4.19 muestra la fracción de área en relación con la potencia aplicada a cada uno de los depósitos. Se puede ver claramente que dicha fracción de área depende de manera directa de la potencia aplicada, esto es que al ir aumentando la potencia, la fracción de plata del área total también aumenta. Sin embargo la cantidad de plata medidas por EDX en porcentaje atómico para esta segunda serie se mantiene alrededor del 10% para todas las potencias.

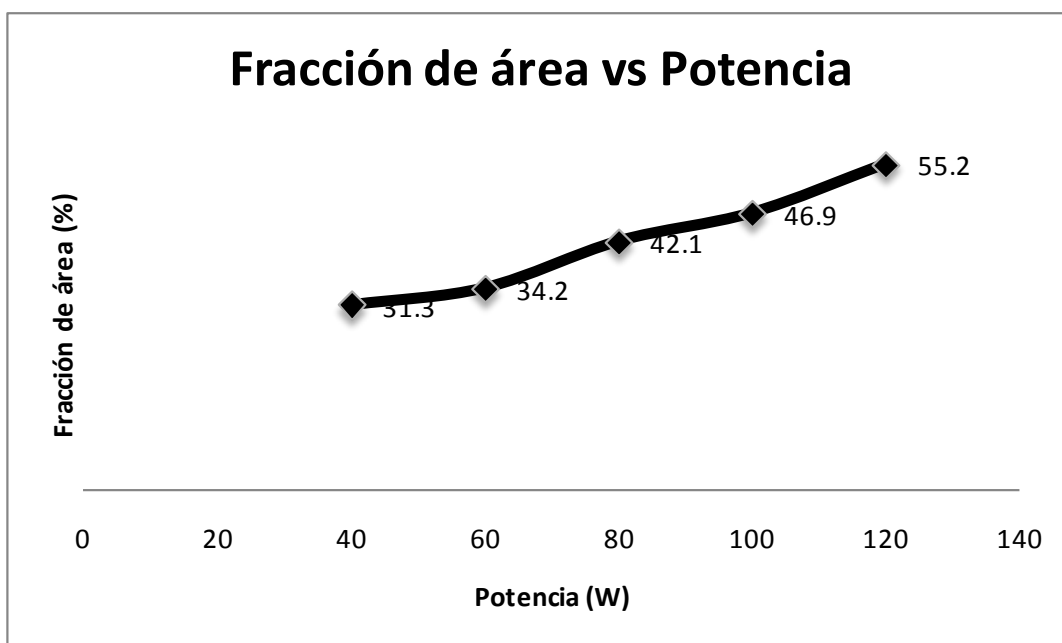


Fig. 4.19 Tendencia de la fracción de área con respecto a la potencia de las muestras de a-C:Ag 40W, 60W, 80W, 100W, 120W.

#### 4.2.4 Microscopia Electrónica de Transmisión y Barrido (STEM)

La microscopia electrónica de transmisión fue una herramienta muy importante para poder corroborar la existencia y distribución de las nanopartículas de plata dentro de la matriz de carbono, así como de su aglomeración sobre la superficie (Figuras 4.20 y 4.21). Las micrografías mostradas corresponden a las muestras de 60W y 80W, las cuales fueron de gran importancia para verificar que sí se había obtenido plata de tamaño nanométrico en la matriz de carbono. En la micrografía 4.20a se puede observar el sustrato, la película y los aglomerados de plata sobre la película de 60W, la micrografía 4.20b muestra las mismas características de la película en campo claro. Las micrografías 4.20c (campo oscuro) y 4.20d (campo claro) muestran las películas de carbono con las inserciones de plata en una región determinada, en la

cual se observan las partículas de plata de alrededor de 2-5nm. Las micrografías 4.20e y 4.20f muestran con mayor detalle las partículas de plata insertadas en la matriz de carbono, con un tamaño de partícula de 2-5nm.

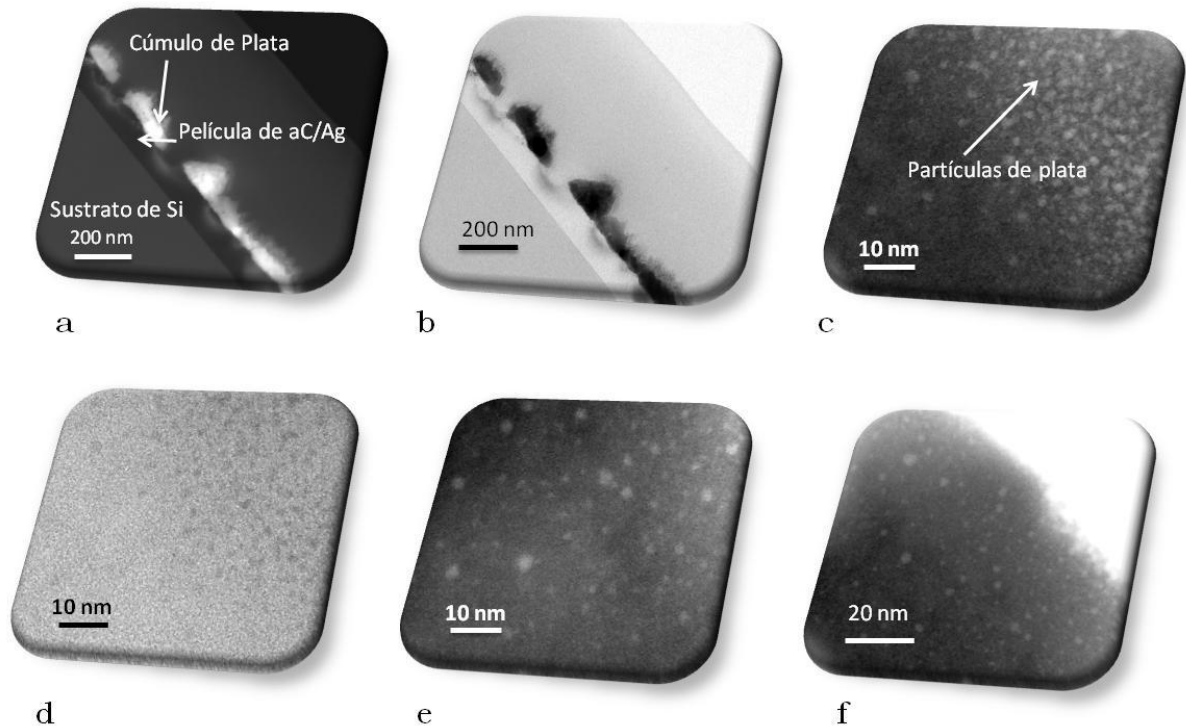


Fig. 4.20 Imágenes de STEM de la muestra 60W en la cual se pueden apreciar las nanopartículas de plata en la matriz de carbono.

En la micrografía 4.21a se puede observar el sustrato, la película y los aglomerados de plata sobre la película de 80W, la micrografía 4.21b muestra las mismas características de la película en campo claro. Las micrografías 4.21c (campo oscuro) y 4.21d (campo claro) muestran las películas de carbono con las inserciones de plata en una región determinada, en la cual se observan las partículas de plata de alrededor de 2-5nm. Las micrografías 4.21e y 4.21f muestran a las partículas de plata en conglomerados cercanos a la superficie de la película, debido al efecto de migración del material insertado, en este caso el de la plata.

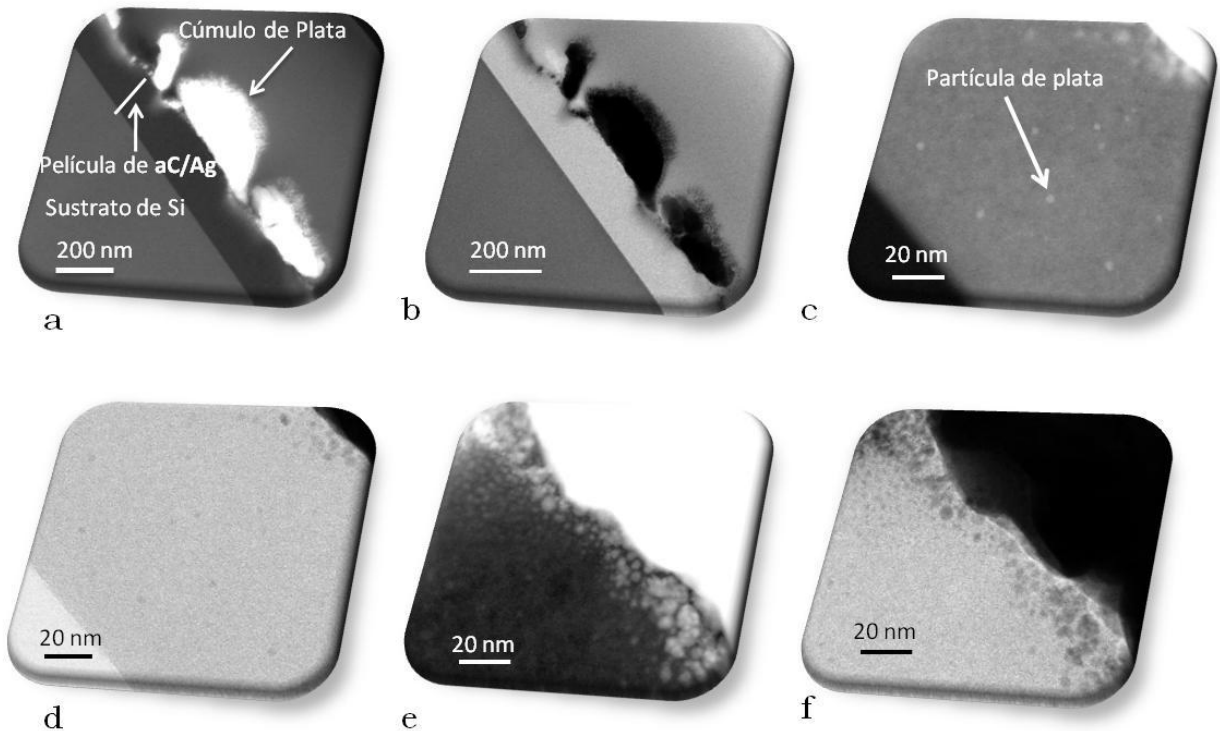


Fig. 4.21 Imágenes de STEM de la muestra 80W en la cual se pueden apreciar las nanopartículas de plata en la matriz de carbono.

Las micrografías de STEM muestran una segregación importante de plata sobre la superficie de las películas, mientras que dentro de la matriz de carbono las partículas de plata se encontraban disgregadas y distribuidas. En las imágenes tomadas, tanto en campo claro como en campo oscuro se puede apreciar las diferentes estructuras y condiciones en las que se pueden diferenciar la plata en la superficie y las nanopartículas dentro de la película. Las partículas de plata embebidas en la matriz tienen tamaños alrededor de los 5 nm en promedio, ya que se pueden observar algunas de unos 8-10nm y otras de unos 2-3nm, tomando como relación de medida la barra de escala de las imágenes. Mientras que las partículas superficiales son de mucho mayor tamaño, aunque mirándolas a detalle están conformadas por partículas más pequeñas aglomeradas entre sí (Figuras 4.20 y 4.21).

#### 4.2.5 Difracción de Rayos-X (XRD)

La difracción de rayos se utilizó para obtener el difractograma correspondiente a cada una de las muestras, bajo las diferentes condiciones de depósito (Figura 4.22). En las siguientes micrografías no se logra ver el carbono amorfo y solamente se pueden ver los picos principales de la plata.

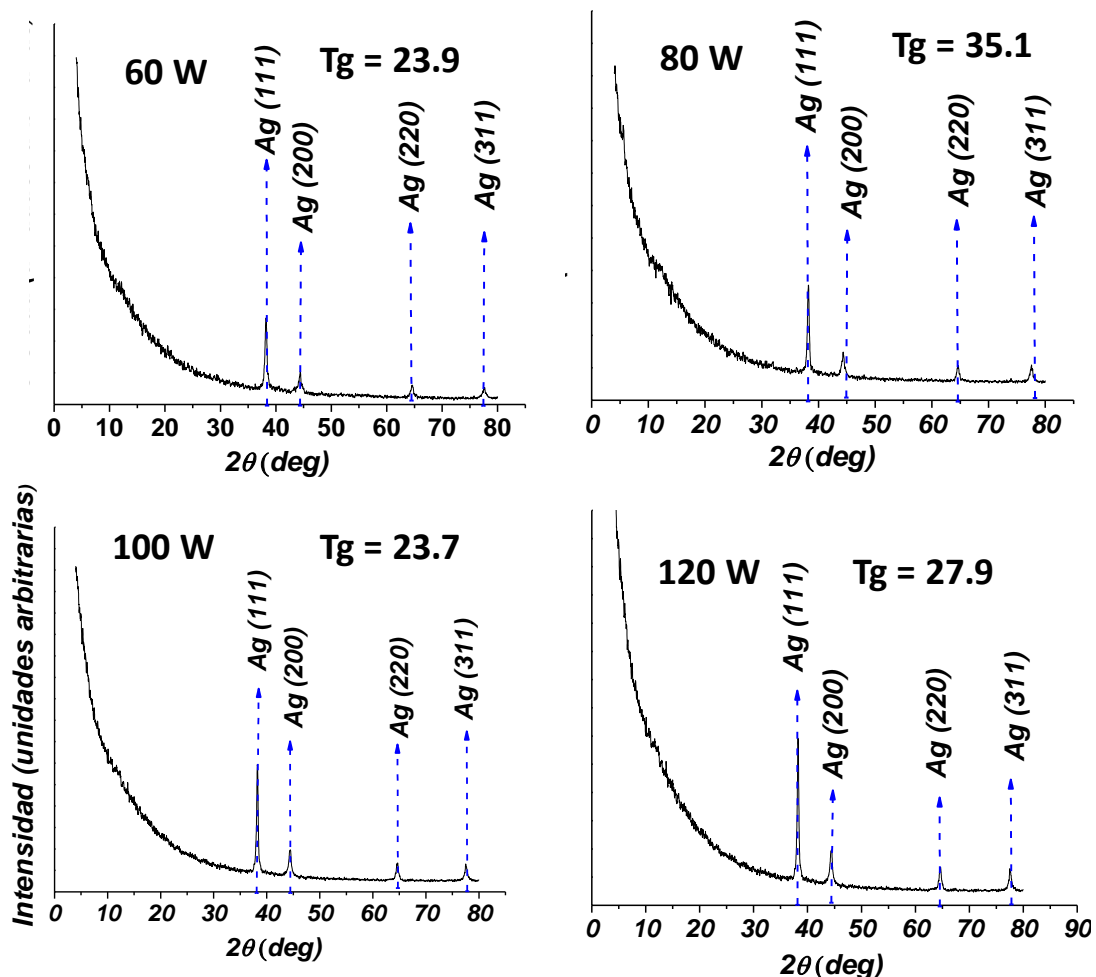


Fig. 4.22 Difractogramas de la segunda serie de depósitos, los cuales muestran los picos principales de la Plata con sus planos de dirección. La muestra a 40 W no logró medirse porque se había dañado.

La figura 4.23 muestra los tamaños de grano calculados usando la ecuación de Scherrer en función de la potencia, donde nuevamente puede observarse que estos permanecen casi constantes, considerando los errores de la medición y del análisis.

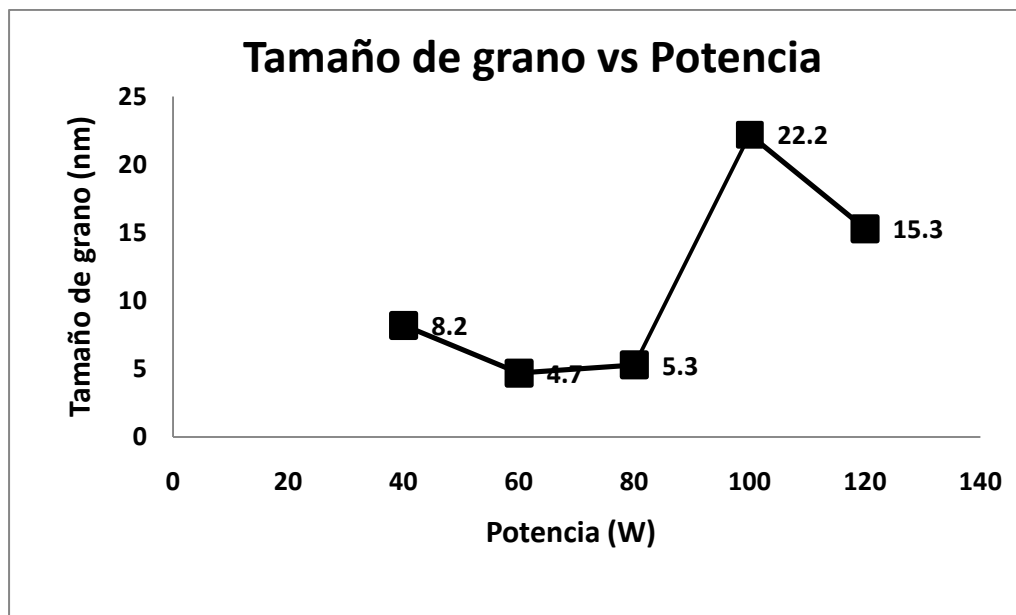


Fig. 4.23 Difractogramas de la segunda serie de depósitos, los cuales muestran los picos principales de la Plata con sus planos de dirección

#### 4.2.6 Espectroscopia Raman

La figura 4.24 muestra los espectros de Raman en el visible para las cinco muestras de a-C:Ag, dichos espectros presentan un comportamiento similar debido a las inclusiones de plata, en cada una de las potencias, por lo que se observan muy similares entre sí.

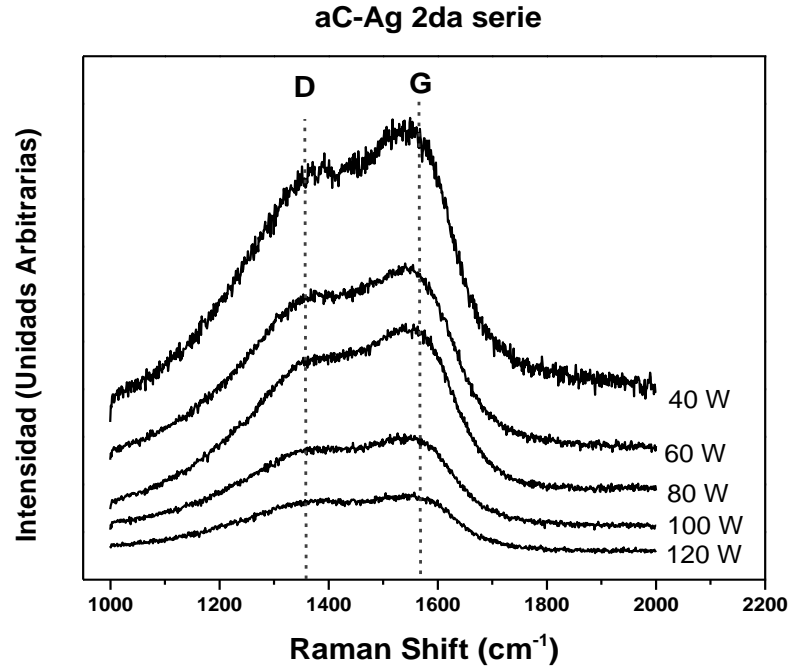


Fig. 4.24 Espectroscopia Raman de las muestras de la segunda serie de depósitos.

La relación de las intensidades  $I(D)/I(G)$  en la segunda serie de depósitos derivada del análisis y del ajuste de las curvas, muestran que éstas se mantienen alrededor de 1, lo cual demuestra que cambios pequeños en la potencia permiten tener un mejor control en las características de la película (Figura 4.25).

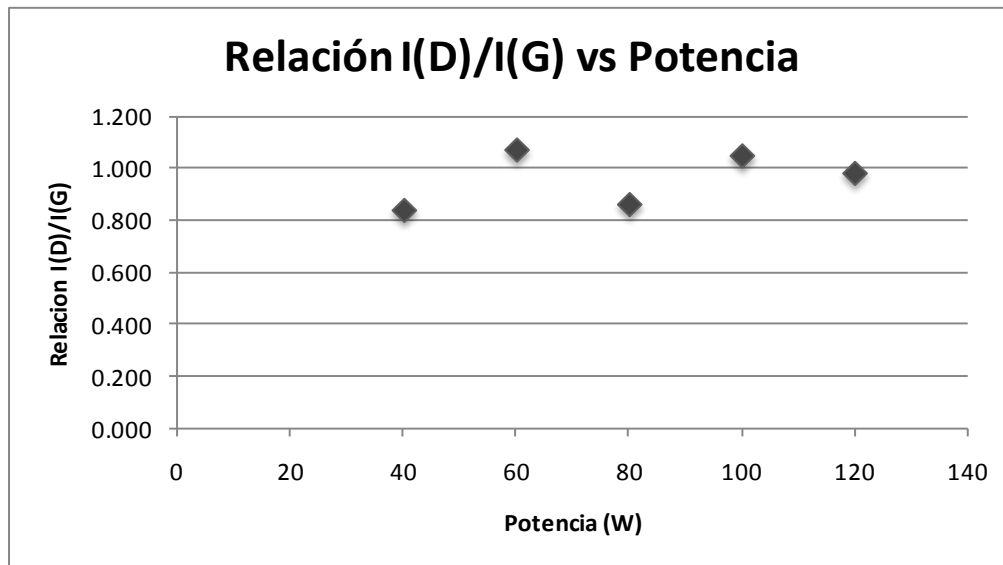


Fig. 4.25 Relación de las intensidades con respecto a la potencia.

#### 4.2.7 Microscopia de Fuerza Atómica (AFM)

Las figuras (4.26-4.30) muestran la morfología superficial de las películas de a-C:Ag en función de la potencia. Nuevamente se observan aglomerados irregulares, cuya altura es mucho mayor que en la serie anterior, variando entre 100-120 nm.

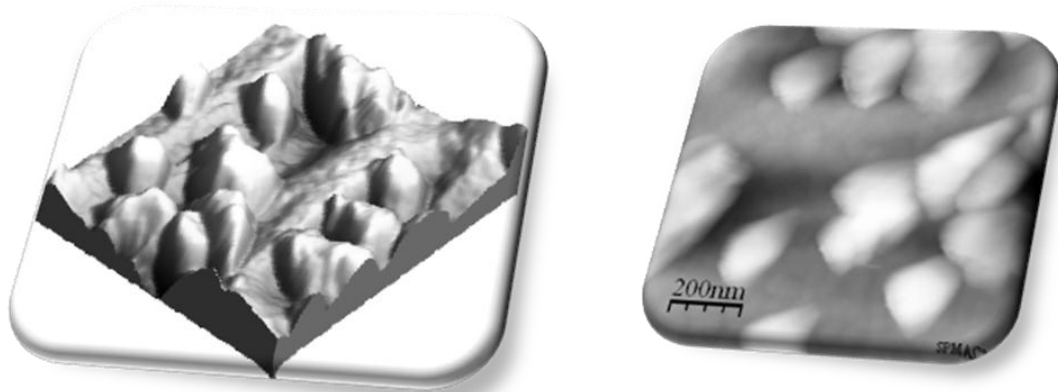


Fig. 4.26 Imagen de AFM en donde se observa la topología de la película 40W.



Fig. 4.27 Imagen de AFM en donde se observa la topología de la película 60W.



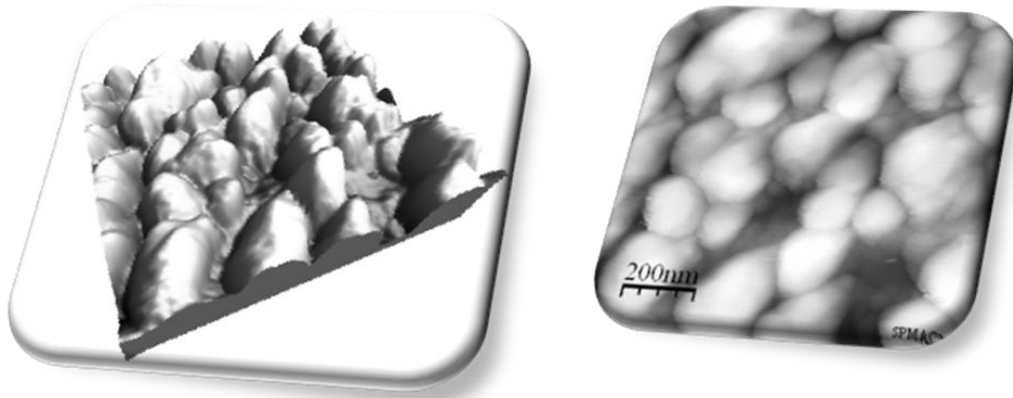


Fig. 4.28 Imagen de AFM en donde se observa la topología de la película 80W.

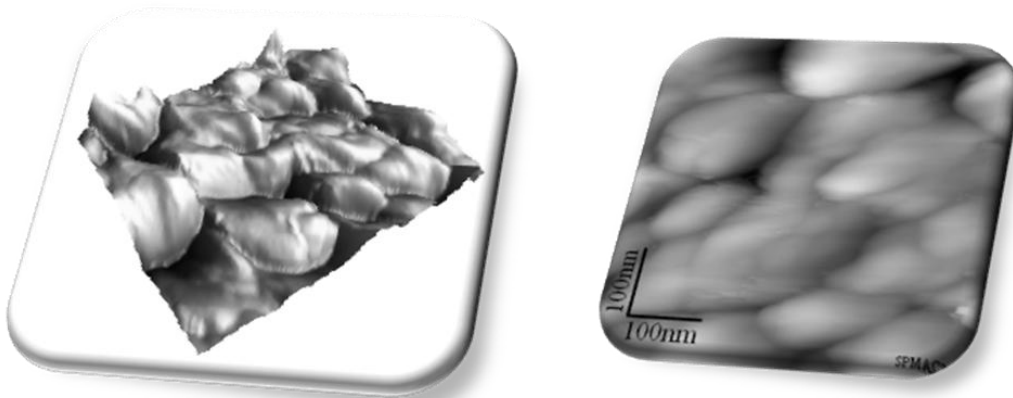


Fig. 4.29 Imagen de AFM en donde se observa la topología de la película 100W.



Fig. 4.30 Imagen de AFM en donde se observa la topología de la película 120W.

La tabla 4.8 muestra las alturas en z de cada una de las muestras de la segunda serie obtenidas por AFM, sus valores encontrados son de alrededor de 100 nm, estos valores son muy similares en todos los depósitos, También se muestran los valores de sus rugosidades de cada una de las películas, los cuales van de los 33 nm hasta los 68 nm, sin ninguna tendencia clara.

<i>Nombre de la muestra</i>	<i>40W</i>	<i>60W</i>	<i>80W</i>	<i>100W</i>	<i>120W</i>
<i>Altura del punto más alto Z (nm)</i>	99.8	100	99.8	110.4	105.3
<i>Rugosidad (nm)</i>	33.1	55.2	67.9	50.6	60.6

Tabla. 4.8 Rugosidades de la segunda serie de depósitos

Las imágenes de AFM de las muestras de la segunda serie de depósitos presentaron topologías con formas irregulares en la muestra 40W, y un tanto dispersadas sobre la superficie del sustrato. En las de 60W, se presentan formas un tanto semi-esféricas de diferentes tamaños en relación a las de 40W, y con alturas de 128.5nm en la de 40W y de 102.2nm en la de 60W. Para las muestras de 80W, las topologías que se observaron fueron de aglomerados muy irregulares y de alturas de 104.4nm de altura. Estas imágenes de AFM corroboran en gran medida las imágenes que se obtuvieron en el microscopio de barrido, esto es que, al ir aumentando la potencia, el material depositado presenta conglomerados de mayor tamaño debido a esta variable. Las rugosidades que se obtuvieron fueron pequeñas comparadas con las de la primera serie. Tanto las alturas como las rugosidades nos muestran que nuestro material depositado es muy suave, por lo que también presenta una baja adherencia al sustrato.

# Capítulo 5

## 5 Discusión

El objetivo del trabajo consistía en depositar una película delgada nanocompuesta, formada por una matriz de carbono con inclusiones nanométricas de plata, uniformemente distribuidas en todo el volumen de la película como se muestra en la figura 5.1.

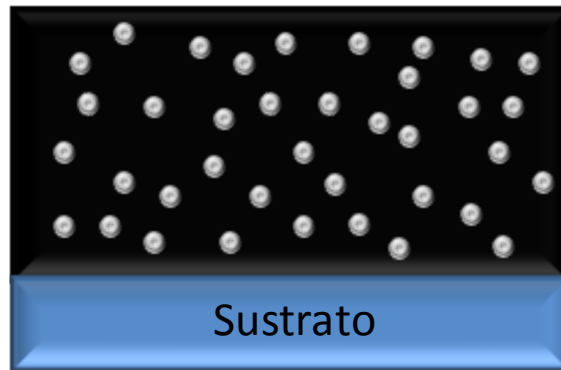


Figura 5.1 Película con inclusiones de plata distribuidas de manera uniforme.

El propósito de encontrar dicha estructura, es la búsqueda de una película biocompatible y con propiedades antimicrobiales. La matriz de carbono amorfo proveía la biocompatibilidad, mientras que la presencia de las Nps de plata proveía las propiedades antimicrobiales.

El lograr una película matriz-huésped, se esperaba fuera posible, debido a la baja miscibilidad entre la plata y el carbono, ya que entre estos no hay compuestos estables. Hay algunos reportes de carburo de plata, ( $C_2Ag_2$  – acetiluro de plata), el cual es un compuesto cristalino inestable, formado solamente con la interacción del acetileno con la plata sólida [53].

El uso de un sistema de co-sputtering, donde se colocara solo una pequeña parte del blanco de plata (2.7% del área total), y el resto de carbono, predecía que la concentración del metal sería suficientemente baja; 20 al 27 at%, dependiendo de las condiciones de depósito. Sin embargo, no hay manera de predecir el tamaño y la distribución de los agregados de plata. Por esta razón se estudiaron diferentes condiciones de depósito, las cuales fueron la

potencia y la distancia blanco-sustrato. Y a su vez se implementó un sistema de rotación del portasustratos para lograr la distribución homogénea de las inclusiones.

La primera serie de depósitos realizados con potencias entre 40 y 250W mostraron que las potencias bajas eran más recomendadas, ya que en el intervalo de 40 a 100 W se obtenía un aumento de la concentración de plata. Mientras que a 250W se observó que la concentración disminuía considerablemente, debido a que el pedazo de plata era recubierto por el carbono al inicio del depósito. Para las muestras a diferentes distancias blanco-sustrato y potencias de 40 y 100 W, se logró obtener la segregación de la plata en la matriz de carbono. Los espectros de Rayos-X mostraron que la plata se obtuvo en fase cristalina y el carbono en fase amorfa. Las imágenes del SEM, así como la apreciación de la reflectividad de la muestra a simple vista, nos indicaban que había una migración de la plata hacia la superficie, donde se formaban cúmulos, cuyo tamaño y distribución variaba de acuerdo a las condiciones de depósito. Por lo que se encontró que el área efectiva ocupada por los cúmulos, o la fracción de área es independiente en relación a la concentración de plata incorporada. Por lo que toca al análisis de espectroscopia Raman se pudo ver que al agregar la plata había una tendencia a la acumulación de sitios  $sp^2$  en la matriz de carbono, es decir dicha matriz era modificada por la presencia de la plata.

A partir de los resultados de este estudio, se puede decir que no hay una dependencia directa de la razón de arribo carbono/Ag (C/Ag) con la nanoestructura de las películas; por lo que se pueden obtener tanto cúmulos de plata embebidos en la matriz de carbono, o bien capas superficiales de plata sobre una matriz de carbono. Para tasas medianas de arribo de plata, los átomos de plata se acomodaron térmicamente sobre el sustrato frío, se difundieron o crecieron formando islas. Estos cúmulos se dieron debido a la reducción de la energía superficial de las islas de plata, conforme se iban cubriendo con el carbono. Esto se puede observar en las muestras de 40 W. Para las muestras de 100 W, la tasa C/Ag se incrementó, por lo que las islas de plata coalescieron formando una capa de plata sobre la superficie y los tamaños de grano de la plata cristalina se hicieron más grandes. Por otro lado, a 250 W la tasa de arribo (C/Ag) disminuyó (no directamente debido al aumento en la potencia, sino al hecho de que la superficie de plata se reducía), dando lugar a que los átomos de plata permanecieran aislados en la matriz de carbono.

La segunda serie se realizó para explorar con mayor cuidado el intervalo de potencias entre 40-120W, haciendo depósitos a 40, 60, 80, 100 y 120 W. Es importante notar que para las muestras de 40 y 100 W, de las cuales hubo depósito en ambas series, las concentraciones de plata son al menos del mismo orden de magnitud (6 - 9 at%), indicando la reproducibilidad de los resultados. Con respecto a la estructura, se obtuvieron los espectros de Rayos-X que indicaron la presencia de la plata cristalina. Además, las muestras se analizaron en sección transversal utilizando microscopia de transmisión electrónica en el modo de barrido. De estas imágenes, en campo claro y campo oscuro, se puede mostrar sin lugar a dudas que la distribución de la plata en la matriz del carbono tenía dos fases; en el volumen de la película se encontraba como pequeñas partículas de 2-5 nm, mientras que en la superficie se formaban cúmulos de hasta 120 nm. Incluso, al observarse las fotografías del SEM de la superficie, puede verse que el efecto de la potencia es promover la coalescencia de los cúmulos, aunque parece ser que no hay cambios significativos en la concentración total de plata. También se encontró que la fracción de área depende de manera directa de la potencia aplicada, esto es que al ir aumentando la potencia, la fracción de plata del área total también aumenta. De el análisis de las caracterizaciones anteriores se encontró una distribución de la plata en dos fases, las mediciones de concentración no resultaron ser sencillas. Al utilizarse XPS, que es una técnica superficial se obtenían en unas muestras concentraciones demasiado altas, que al hacer un perfil en profundidad demostró ser debido a la migración de la plata hacia la superficie. Por el contrario, al utilizar EDX, que analiza todo el volumen, las concentraciones eran muy similares entre sí. Lo cual concuerda con los resultados de Raman, los cuales muestran poca variación en la distribución de los sitios  $sp^2$ , a través de las variaciones en la razón  $I(D)/I(G)$ .

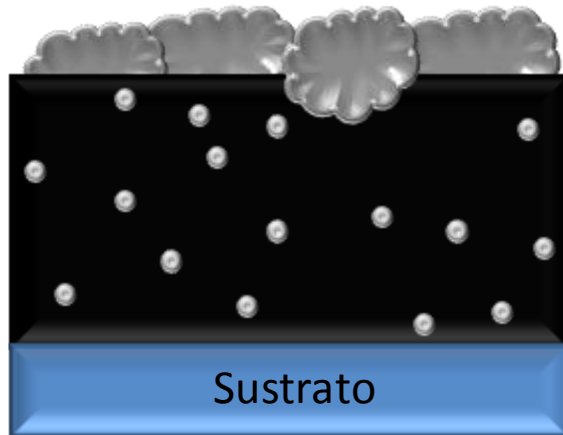


Figura 5.2 Película con inclusiones de plata segregadas en la superficie de la película.

De la literatura se sabe de la coalescencia de la plata y de su migración hacia la superficie formando cúmulos de tamaño importante[54], dicho efecto se observó en nuestras películas, con lo cual se demuestra el mismo efecto de la plata en carbono sin importar la técnica con la cual se hayan depositado.

# Capítulo 6

## 6 Conclusiones

Se obtuvieron las condiciones de depósito que permitieron obtener películas nanocompuestas de carbono amorfo con inclusiones de plata de tamaño nanométrico. Dichos depósitos se llevaron a cabo en dos series, la primera se hizo con el fin conocer el intervalo más conveniente para obtener la película nanocompuesta y la segunda serie se realizó en intervalos más cortos para así, poder conocer los efectos de las condiciones de depósito de una manera más refinada. De la caracterización realizada a estas películas, se puede concluir que:

- Existen dos fases: una es la fase de plata en la superficie de la película y la otra fase está compuesta por carbono amorfo y plata en el interior. Estas dos fases presentan tamaño de grano diferente.
- La técnica de co-sputtering permitió el control de la cantidad de plata incorporada y su segregación como una segunda fase dentro de la matriz, sin embargo no es posible controlar ni predecir la difusión de la plata hacia la superficie de la película.
- La concentración de plata no solo depende del tamaño y área relativa de la tira de plata colocada en el blanco, sino principalmente de la distancia blanco-substrato. Obteniéndose el máximo valor esperado a distancias mayores.
- Pudimos corroborar que la incorporación de la plata modificaba la estructura química de la matriz de carbono, dando lugar a una mayor aglomeración de los sitios  $sp^2$  y por lo tanto un mayor ordenamiento.

# 7 Bibliografía

## Bibliografía

- [1] Sanchez NA. Characterization of diamond-like carbon (DLC) thin films prepared by r.f. magnetron sputtering. *Thin Solid Films* 2000;373:247.
- [2] Robertson J. Diamond-like amorphous carbon. *Mat Sci Eng R* 2002;37:129.
- [3] Rodil SE, Olivares R, Arzate H, Muhl S. Biocompatibility, cytotoxicity and bioactivity of amorphous carbon films. *Top Appl Phys* 2006;100:55.
- [4] Andara M, Agarwal A, Scholvin D, Gerhardt RA, Doraiswamy A, Jin CM, Narayan RJ, Shih CC, Shih CM, Lin SJ, Su YY. Hemocompatibility of diamondlike carbon-metal composite thin films. *Diam Relat Mater* 2006;15:1941.
- [5] Clement JL, Jarrett PS. Antibacterial silver. *Met Based Drugs* 1994;1:467.
- [6] Mathioudakis C, Kopidakis G, Patsalas P, Kelires PC. Disorder and optical properties of amorphous carbon. *Diam Relat Mater* 2007;16:1788.
- [7] Marciano FR, Bonetti LF, Pessoa RS, Marcuzzo JS, Massi M, Santos LV, Trava-Airoldi V. The improvement of DLC film lifetime using silver nanoparticles for use on space devices. *Diamond and Related Materials* 2008;17:1674.
- [8] Takeno T, Hoshi Y, Miki H, Takagi T. Activation energy in metal-containing DLC films with various metals of various concentrations. *Diamond and Related Materials* 2008;17:1669.
- [9] Corbella C, Bertran E, Polo MC, Pascual E, Andujar JL. Structural effects of nanocomposite films of amorphous carbon and metal deposited by pulsed-DC reactive magnetron sputtering. *Diamond and Related Materials* 2007;16:1828.
- [10] Choi HW, Dauskardt RH, Lee SC, Lee KR, Oh KH. Characteristic of silver doped DLC films on surface properties and protein adsorption. *Diamond and Related Materials* 2008;17:252.
- [11] Tay BK, Zhang P. On the properties of nanocomposite amorphous carbon films prepared by off-plane double bend filtered cathodic vacuum arc. *Thin Solid Films* 2002;420:177.
- [12] Pinyol A, Bertran E, Corbella C, Polo MC, Andujar JL. Properties of W/a-C nanometric multilayers produced by RF-pulsed magnetron sputtering. *Diamond and Related Materials* 2002;11:1000.
- [13] Matenoglou G, Evangelakis GA, Kosmidis C, Foulis S, Papadimitriou D, Patsalas P. Pulsed laser deposition of amorphous carbon/silver nanocomposites. *Appl Surf Sci* 2007;253:8155.
- [14] Robertson J. Structural Models of a-C and a-C-H. *Diam Relat Mater* 1995;4:297.
- [15] Corbella C, Echebarria B, Ramirez-Piscina L, Pascual E, Andujar JL, Bertran E. Spontaneous formation of nanometric multilayers of metal-carbon films by up-hill diffusion during growth. *Appl Phys Lett* 2005;87.
- [16] Davis RF. *Diamond films and coatings*. NJ, 1993.
- [17] *Carbon Nanotubes: Properties and Applications*. usa: Taylor and Francis, 2006.
- [18] Ramachandran GN. Crystal Structure of Diamond. *Nature* 1945;156:83.
- [19] Pierson H. *Handbook of carbon, graphite, and fullerenes: properties, processing, an applications*. NJ, 1993.
- [20] <<http://www.oviedo.es/personales/carbon/estructuras/estructuras.htm>>.
- [21] Lifshitz Y. Diamond-like carbon - present status. *Diam Relat Mater* 1999;8:1659.
- [22] Sedlackova K, Czigany Z, Ujvari T, Bertoti I, Grasin R, Kovacs GJ, Radnoczi G. The effect of the carbon matrix on the mechanical properties of nanocomposite films containing nickel nanoparticles. *Nanotechnology* 2007;18.
- [23] Singh V, Jiang JC, Meletis EI. Cr-diamondlike carbon nanocomposite films: Synthesis, characterization and properties. *Thin Solid Films* 2005;489:150.



- [24] Pauleau Y, Thiery E. Deposition and characterization of nanostructured metal/carbon composite films. *Surface & Coatings Technology* 2004;180-81:313.
- [25] Veprek S, Reiprich S. A concept for the design of novel superhard coatings. *Thin Solid Films* 1995;268:64.
- [26] Pauleau Y, Thiery F. Nanostructured copper-carbon composite thin films produced by sputter deposition/microwave plasma-enhanced chemical vapor deposition dual process. *Mater Lett* 2002;56:1053.
- [27] Uglova VV, Anishchik VM, Pauleau Y, Kuleshov AK, Thiery F, Pelletier J, Dub SN, Rusalsky DP. Relations between deposition conditions, microstructure and mechanical properties of amorphous carbon-metal films. *Vacuum* 2003;70:181.
- [28] Chen CC, Hong FCN. Structure and properties of diamond-like carbon nanocomposite films containing copper nanoparticles. *Appl Surf Sci* 2005;242:261.
- [29] <[http://es.wikipedia.org/wiki/Pulverizacion\\_catodica](http://es.wikipedia.org/wiki/Pulverizacion_catodica)>.
- [30] <<http://es.wikipedia.org/wiki/Sputtering>>.
- [31] <http://www.plasmacoalition.org/what.htm>.
- [32] Dendy RO. "Plasma Physics: An Introductory Course": Cambridge University Press, 1993.
- [33] <[http://www.pvd-coatings.co.uk/history-of-pvd-coatings.htm#Physical\\_Vapour\\_Deposition](http://www.pvd-coatings.co.uk/history-of-pvd-coatings.htm#Physical_Vapour_Deposition)>.
- [34] Albella JM, editor Láminas Delgadas y Recubrimientos; Preparación, propiedades y aplicaciones, 2003.
- [35] N.Matsunami YY, Y. Itikawa, N. Itoh, Y. Kazumata, S. Miyagawa, K. Morita, R. Shimizu and H. Tawara. Energy Dependence of the Yields of Ion-Induced Sputtering of Monoatomic Solids. IPPJ-AM-32 1983.
- [36] Egerton RF. *Physical Principles of Electron Microscopy, An Introduction to TEM, SEM, and AEM*, 2005.
- [37] Cullity BD. *Elements of X-Ray Diffraction*, 2001.
- [38] Wollan EO. X-Ray Scattering and Atomic Structure. *Reviews of Modern Physics* 1932;4:205.
- [39] Keijser THd, Langford, J.I., Mittemeijer, E.J. and Vogels, A.B.P. . Use of the Voigt function in a single-line method for the analysis of X-ray diffraction line broadening. *Journal of Applied Crystallography* 1982;15:308.
- [40] Scherrer P. Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen. *Göttinger Nachrichten Gesell* 1918;2:98.
- [41] Patterson AL. The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination. *Physical Review* 1939;56:978.
- [42] PCPDFWIN, JCPDS-ICDD (c), 1997.
- [43] Fargas ACi. Deformation Behaviour and strengthening of bulk metallic glasses and nanocomposites. Departamento de fisica, vol. Ph. D. Bellaterra: Universidad Autonoma de Barcelona, 2007.
- [44] Ferraro JR, Nakamoto, K. *Introductory Raman Spectroscopy*. San Diego CA., 1994.
- [45] Ferrari AC, Robertson J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Phys Rev B* 2000;61:14095.
- [46] Praver S, Nugent KW, Lifshitz Y, Lempert GD, Grossman E, Kulik J, Avigal I, Kalish R. Systematic variation of the Raman spectra of DLC films as a function of sp(2):sp(3) composition. *Diam Relat Mater* 1996;5:433.
- [47] Escribano R, Sloan JJ, Siddique N, Sze N, Dudev T. Raman spectroscopy of carbon-containing particles. *Vib Spectrosc* 2001;26:179.
- [48] Binnig G, Quate CF, Gerber C. Atomic Force Microscope. *Physical Review Letters* 1986;56:930.
- [49] Degarmo EPB, J T.; Kohser, Ronald A. *Materials and Processes in Manufacturing*: Wiley, 2003.

- [50] <http://en.wikipedia.org/wiki/Profilometer>.
- [51] [http://es.wikipedia.org/wiki/Espectroscopia\\_de\\_fotoelectrones\\_emitidos\\_por\\_rayos\\_X](http://es.wikipedia.org/wiki/Espectroscopia_de_fotoelectrones_emitidos_por_rayos_X).
- [52] [http://en.wikipedia.org/wiki/X-ray\\_photoelectron\\_spectroscopy](http://en.wikipedia.org/wiki/X-ray_photoelectron_spectroscopy).
- [53] Karakaya I. T, W.T. The Ag-C (Silver-Carbon) System. Bulletin of Alloy Phase Diagram 1988;9.
- [54] Schwarz F, Thorwarth G, Stritzker B. Synthesis of silver and copper nanoparticle containing a-C:H by ion irradiation of polymers. Solid State Sciences 2009;11:1819.

## Tabla de Ilustraciones

Tabla. 1.1 Tipos de hibridaciones del carbono.....	1
Fig. 1.1 Las tres hibridaciones del carbono.....	2
Tabla. 1.2 Distancias y energías de los enlaces del carbono.....	2
Fig. 1.2 Los alotropos del carbono.....	3
Fig. 1.3 Hibridación $sp^3$ .....	3
Fig. 1.4 Diamante cúbico y Diamante Hexagonal.....	4
Fig. 1.5 Hibridación $sp^3$ .....	5
Fig. 1.6 Estructuras del grafito hexagonal (ABAB) y del grafito romboédrico (ABCA).....	6
Fig. 1.7 Hibridación $sp$ .....	6
Fig. 1.8 Dos de las estructuras propuestas para los carbinos.....	7
Fig. 1.9 Diferentes estructuras obtenidas a partir de la hibridación $sp^2$ .....	8
Fig. 1.10 Carbones y sus diferentes estructuras microscópicas.....	9
Fig. 1.11 Proceso de Sputtering.....	15
Fig. 1.12 Proceso de depósito de películas delgadas por medio de la técnica de Sputtering.....	17
Tabla 1.3 Sputter Yield o eficiencia de erosión de algunos materiales importantes.....	18
Fig. 1.13 Sputter Yield o eficiencia de erosión de carbono y plata.....	19
Fig. 2.1 Radiaciones y tipos de electrones emitidos en la zona de interacción.....	23
Fig. 2.2 Esquema de los principales componentes de un microscopio electrónico de barrido.....	24
Fig. 2.3 Microscopio Electrónico de Barrido Cambridge Leica Stereoscan 440.....	25
Fig. 2.4 Microscopio Electrónico de Transmisión JEM-2200FS+STEM Cs corrector.....	27
Fig. 2.5 Esquema de un difractómetro de rayos-x Bragg-Bretano.....	29
Fig. 2.6 Difractómetro Siemens Kristalloflex 810.....	30

Fig. 2.7 Transiciones de energía de excitación de una molécula. ....	31
Fig. 2.8 Esquema de un sistema Raman. ....	32
Fig. 2.9 Sistema Raman Micro Raman HR-800 HJY.....	33
Fig. 2.10 Diagrama de los componentes principales de un AFM.....	36
Fig. 2.11 Detalle de la resolución lateral del recorrido sobre una muestra de la punta del AFM de diferente tamaño.....	38
Fig. 2.12 Comparación de la escala de longitudes de varios tipos de perfiles e instrumentos de imágenes. ....	39
Fig. 2.13 AFM Jeol JSPM-4210. ....	39
Fig. 2.14 Representación de un cantiléver recorriendo una muestra.....	40
Fig. 2.15 Perfilometro Dektak II.....	41
Tabla 2.1 Características de la adquisición de datos del Perfilometro Dektak II.....	41
Fig. 2.16 Esquema del funcionamiento de un XPS [52]. ....	42
Fig. 3.1 Esquema del sistema de co-sputtering.....	44
Fig. 3.2 Proceso de limpieza de los sustratos. ....	45
Fig 3.3. Sistema de Depósito de Magnetron Sputtering .....	46
Fig. 3.4. Blanco de grafito con tira de plata. ....	46
Fig. 3.5 Motor eléctrico con platina. ....	47
Fig. 3.6 Sustratos colocados en la platina.....	48
Fig. 3.7 Porta sustratos rotando dentro de la cámara.....	49
Tabla 3.1 Condiciones de Depósito de la primera serie. ....	50
Tabla 3.2 Condiciones de Depósito de la segunda vuelta de depósitos. ....	50
Tabla. 4.1 Espesores y tasas de depósito de cada una de las muestras. ....	51
Fig. 4.1 Tasa de depósito para las condiciones potencia y distancia blanco-sustrato. ....	52
Fig. 4.2 EDX o espectro del análisis químico de la muestras de 40W y 100W.....	53

Tabla 4.2. Composición de plata para cada muestra en porcentaje atómico con respecto al carbono.....	53
Fig. 4.3 Contenido de plata depositado en cada una de las películas a diferentes potencias. ....	54
Fig. 4.4 Micrografías de las muestras con sus diferentes condiciones de depósito. ....	55
Fig. 4.5 Micrografía de la muestra 100d2.....	56
Tabla 4.3. Composición de plata para cada muestra en porcentaje atómico con respecto al carbono.....	57
Fig. 4.6 .Fracción de área vs Contenido de plata .....	58
Fig. 4.7 Difractogramas de las distintas películas con sus diferentes condiciones de depósito.....	59
Fig. 4.8 Grafica del tamaño de grano de la plata en fase cristalina para el pico principal en el plano (111) para cada una de las potencias.....	60
Fig. 4.9 Espectroscopia Raman de las muestras de 40W de a-C y a-C/Plata. ....	61
Fig.4.10 Espectroscopia Raman de las muestras de 100W de a-C y a-C/Plata. ....	61
Fig. 4.11 Espectroscopia Raman de las muestras de 250W de a-C y a-C/Plata. ....	62
Fig. 4.12 Parámetros obtenidos a partir del ajuste BWF del espectro Raman, que reflejan los enlaces característicos y estructura de la película. (a) Relación $I(D)/I(G)$ , (b) ancho del pico G y (c) posición del pico G. ....	63
Fig. 4.13 Imagen de AFM en donde se observa la topología de las películas depositadas a 40W.....	64
Tabla. 4.4 Rugosidades de las muestras de la primera serie.....	65
Tabla. 4.5 Espesores y tasa de depósito-Segunda serie. ....	66
Figura. 4.14 Efecto de la potencia en las tasas de depósito.....	66
Figura. 4.15 EDX o composición química de la muestra 100W.....	67
Tabla. 4.6 Contenido de plata en porcentaje atómico de la segunda serie.....	68

Figura. 4.16 Perfil de composición de elementos de las películas de a-C: Ag.....	68
Fig. 4.17 Micrografías de las muestras de la segunda serie de depósitos, en las que se observan las diferentes morfologías superficiales, yendo de pequeños gránulos hasta grandes conglomerados de plata sobre la superficie. ....	69
Fig. 4.18 Espectro de Reflectancia de las muestras de a-C:Ag 60, 80, 100, 120 y del sustrato de silicio. ....	70
Tabla 4.7. Composición de plata para cada muestra en porcentaje atómico con respecto al carbono.....	70
Fig. 4.19 Tendencia de la fracción de área con respecto a la potencia de las muestras de ..... a-C:Ag 40W, 60W, 80W, 100W, 120W. ....	71
Fig. 4.20 Imágenes de STEM de la muestra 60W en la cual se pueden apreciar las nanopartículas de plata en la matriz de carbono.....	72
Fig. 4.21 Imágenes de STEM de la muestra 80W en la cual se pueden apreciar las nanopartículas de plata en la matriz de carbono.....	73
Fig. 4.22 Difractogramas de la segunda serie de depósitos, los cuales muestran los picos principales de la Plata con sus planos de dirección. La muestra a 40 W no logró medirse porque se había dañado. ....	74
Fig. 4.23 Difractogramas de la segunda serie de depósitos, los cuales muestran los picos principales de la Plata con sus planos de dirección .....	75
Fig. 4.24 Espectroscopia Raman de las muestras de la segunda serie de depósitos.....	76
Fig. 4.25 Relación de las intensidades con respecto a la potencia.....	76
Fig. 4.26 Imagen de AFM en donde se observa la topología de la película 40W. ....	77
Fig. 4.27 Imagen de AFM en donde se observa la topología de la película 60W. ....	77
Fig. 4.28 Imagen de AFM en donde se observa la topología de la película 80W. ....	78
Fig. 4.29 Imagen de AFM en donde se observa la topología de la película 100W. ....	78

Fig. 4.30 Imagen de AFM en donde se observa la topología de la película 120W. ....	78
Tabla. 4.8 Rugosidades de la segunda serie de depósitos .....	79
Figura 5.1 Película con inclusiones de plata distribuidas de manera uniforme.....	80
Figura 5.2 Película con inclusiones de plata segregadas en la superficie de la película. .	83
<b>Tabla de Ilustraciones</b> .....	<b>88</b>