

00358



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

1

**SINTESIS Y CARACTERIZACION DE PELICULAS DELGADAS DE
NITRURO DE BORO Y NITRURO DE CARBONO PREPARADAS
POR ESPURREO REACTIVO CON MAGNETRON**

287785

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO ACADEMICO DE

**DOCTOR EN CIENCIAS
(CIENCIA DE MATERIALES)**

PRESENTA

ADRIANA GAONA COUTO

MÉXICO, D. F.

2001



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.



Directores de Tesis:
Dr. Stephen Muhl Saunders.
Dr. Juan Manuel Méndez Acevedo.

Dedicada a mis hijos Merguen y Rojan,
por su paciencia y motivación.

Al Dr. Sergio Cortés Aroche,
por dar una segunda oportunidad a mi vida.

Agradecimientos

Cuando me puse a pensar en las personas e instituciones a las cuales deseaba agradecerles su ayuda, en la elaboración de esta tesis, obtuve una lista enorme. Ante todo le agradezco a mis hijos su contribución al apoyar mi estancia en el D. F. para llevar a cabo este trabajo.

Luego, naturalmente, agradezco al Dr. Stephen Muhl Saunders su dirección y apoyo que me brindó durante la realización de este trabajo, así como su amistad y confianza con la que siempre conté. También, agradezco al Dr. Juan Manuel Méndez Acevedo por la propuesta del trabajo y codirección de la tesis.

Mi más profundo agradecimiento a todas las personas que de una u otra forma contribuyeron a la terminación de este trabajo, a la Dra. Estela Gómez B. y al Dr. Rutilo Silva G. del C. I. D. S. I. C. y del I. F. de la B. U. A. P. y al M. C. José Guzmán del I. I. M., por su valiosa ayuda en la caracterización elemental y estructural de las películas de C_xN_y y BN a través del análisis EDS y por Espectroscopía de electrones Auger, al Dr. Sergio Jiménez S. del Laboratorio de Investigación en Materiales del C. I. E. A. del I. P. N. le agradezco especialmente la obtención de los Espectros Raman de las películas de C_xN_y , así como su asistencia y disposición para el análisis de los mismos.

Mi agradecimiento muy especial al Dr. Eduardo Andrade Ibarra, responsable del Laboratorio del Acelerador van der Graaf del Instituto de Física, por su gran ayuda para llevar a cabo la caracterización elemental de las películas preparadas en esta tesis, por medio de técnicas de origen nuclear. Igualmente, agradezco la ayuda del Personal Académico que labora en el Acelerador: al M. C. Juan Carlos Pineda, al M. C. Eustacio Pérez y a Lázaro Huerta A. También, agradezco la obtención de los espectros de difracción de rayos X de las muestras a la I. Q. Leticia Baños del I. I. M. Así, como a todas las personas que estuvieron siempre dispuestas a colaborar conmigo y/o a escucharme, entre ellas: al Dr. Crescencio García y al Dr. Mario Villagrán del C. I., al Dr. Doroteo Mendoza, Q. F. B. Araceli Ordoñez M., Fis. Manuel García H., Dra. Mirna R. Estrada y al Dr. José Chávez C. del I. I. M.

Agradezco sinceramente a los sinodales: Dr. Jorge Rickards Campbell, Dr. Eduardo Andrade Ibarra, Dr. Ciro Falcony Guajardo, Dr. Stephen Muhl S., Dr. Juan Carlos Alonso Huitrón, Dr. Dimitri Likhatchev y Dr. Enrique Camps Carvajal por la corrección de esta tesis y sus valiosos comentarios y sugerencias hechas.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca de Doctorado (93447) otorgada y a los Programas PADED - Tesis Doctorales 1997 y PAEP - Tesis Doctorales 1998 de la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Ciencias por los apoyos económicos otorgados a los proyectos 003306 y 002302. A la DGAPA por la beca otorgada dentro del proyecto IN-105094.

Mi gratitud para el Instituto de Investigaciones en Materiales: estudiantes, investigadores y a todo el personal que en el labora, especialmente al Dr. Enrique Geffroy, al Dr. Baltazar Mena, a Roberto Pérez C., a Ismael y a la Lic. Sara Jiménez por haber hecho agradable mi estancia en esta institución.

Un agradecimiento especial por su hospitalidad a Martha Acevedo, Virginia Noriega, Fido y familia, Antonio Zapien y a las familias Perea y Fomine (Mila, Ana y Serguei). Finalmente, a Julieta Gaona C., Eréndira Pereyra P., Irma Serrano R., José Juan J. Toríz, Virginia Hernández y Luis Sosa L., por su siempre grata compañía.

ÍNDICE

RESUMEN	3
CAPITULO 1. ANTECEDENTES	5
1.1 Introducción	5
1.2 Propiedades del nitruro de boro	6
1.3 Películas delgadas del nitruro de boro	11
1.4 Propiedades del nitruro de carbono	12
1.5 Películas delgadas de nitruro de carbono	13
1.6 Revisión de la literatura	15
1.6.1 Depósito y caracterización de películas delgadas de BN	15
1.6.2 Depósito y caracterización de películas delgadas de C_xN_y	17
CAPITULO 2. DEPOSITO DE PELICULAS POR ESPURREO REACTIVO CON MAGNETRON	22
2.1 Descripción de la técnica	22
2.2 Espurreo reactivo con corriente directa	25
2.3 Espurreo reactivo con radiofrecuencia	26
2.4 Plasmas de procesos	27
2.5 Fenómenos en el plasma	28
CAPITULO 3. TECNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS Y PLASMAS	31
3.1 Perfilometría	31
3.2 Elipsometría	33
3.3 Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier	37
3.4 Espectroscopía de Microsonda Raman	47
3.5 Espectroscopía de Retrodispersión de Rutherford	53
3.6 Espectroscopía de rayos X de Energía Dispersiva	61
3.7 Espectroscopía Electrónica Auger	66
3.8 Difracción de Rayos X	71
3.9 Espectroscopía de Emisión Óptica	75
CAPITULO 4. DESARROLLO EXPERIMENTAL.	79
4.1 Sistema de Espurreo con Magnetron	79
4.2 Preparación de las películas de nitruro de carbono	82
4.3 Preparación de las películas de nitruro de boro	88
4.4 Sustratos.....	93
4.5 Especificaciones técnicas de los equipos de caracterización	93

CAPITULO 5. RESULTADOS	98
5.1 Determinación del espesor de las películas	98
5.1.1 Películas de C_xN_y	98
5.1.2 Películas de BN	99
5.2 Determinación de la Tasa de depósito	100
5.2.1 Películas de C_xN_y	100
5.2.2 Películas de BN	102
5.3 Determinación del índice de refracción	105
5.3.1 Películas de C_xN_y	105
5.3.2 Películas de BN	107
5.4 Análisis FTIR	109
5.4.1 Películas de nitruro de carbono	109
5.4.2 Determinación del contenido de fase cúbica en las películas de nitruro de boro	122
5.5 Análisis de los espectros Raman de las películas de C_xN_y	140
5.6 Determinación de la composición de las películas	149
5.6.1 Análisis EDS de las películas de C_xN_y	149
5.6.2 Análisis EDS de las películas de BN	152
5.6.3 Análisis RBS de las películas de C_xN_y	156
5.7 Espectroscopía de electrones Auger para las películas de BN	160
5.8 Difracción de Rayos X	165
5.8.1 Películas de C_xN_y	165
5.8.2 Películas de BN	165
5.9 Espectroscopía de Emisión Óptica (OES) del plasma	168
5.9.1 Depósito de nitruro de carbono	168
5.9.2 Depósito de nitruro de boro	171
 CAPITULO 6. DISCUSIÓN	 177
6.1 Películas de C_xN_y	177
6.2 Películas de nitruro de boro	184
 CAPITULO 7. CONCLUSIONES	 190
 APÉNDICE	 i
LISTA DE FIGURAS	iv
LISTA DE TABLAS	ix
 REFERENCIAS	 xi

THE SYNTHESIS AND CHARACTERISATION OF HARD COATINGS WITH PROPERTIES SIMILAR TO DIAMOND, CUBIC BORON NITRIDE AND CARBON NITRIDE (CUBIC AND BETA) HAS BECOME OF CONSIDERABLE INTEREST NOT ONLY FOR SCIENTIFIC BUT ALSO FOR TECHNOLOGICAL REASONS. THIS HAS BASICALLY BEEN THE MOTIVATION OF THE OBJECTIVE OF THIS STUDY OF THE PREPARATION AND CHARACTERISATION OF THIN FILMS OF BORON AND CARBON NITRIDE. IN THIS WORK WE USED REACTIVE MAGNETRON SPUTTERING AS THE PREPARATION TECHNIQUE, THE CHARACTERISATION WAS PERFORMED USING IR AND RAMAN SPECTROSCOPY, PROFILOMETRY, ELLIPSOMETRY, RUTHERFORD BACKSCATTERING, ENERGY DISPERSIVE SPECTROSCOPY AND X-RAY DIFFRACTION.

THE OPTIMUM CONDITIONS WERE DETERMINED TO OBTAIN STOICHIOMETRIC FILMS OF BORON NITRIDE WITH A HIGH CONCENTRATION OF THE CUBIC PHASE. THE RELATIONSHIP BETWEEN THE EXPERIMENTALLY DETERMINED THE INTENSITY OF THE OPTICAL ABSORPTION AND THE AMOUNT OF THE CUBIC PHASE PRESENT IN THE SAMPLE WAS DETERMINED AND THIS WAS USED TO CORRECTLY IDENTIFY THE CUBIC CONTENT OF THE DEPOSITS.

FILMS OF CARBON NITRIDE, OF UNIFORM COMPOSITION, WERE PREPARED WITH UP TO FIFTY FOUR PERCENT NITROGEN. IT WAS FOUND THAT THE CHEMICAL BONDING IN THESE FILMS WAS CONTROLLED BY THE DEGREE OF ION BOMBARDMENT AND THE SUBSTRATE TEMPERATURE. THE OBSERVED VARIATIONS I N THE VIBRATIONAL SPECTRA OF THE PREPARED SAMPLES COULD BE EXPLAINED USING A MODEL WHICH RELATED CHANGES IN THE BONDING CONFIGURATION TO ION BOMBARDMENT PROCESSES.

IN BOTH CASE, BASIC PLASMA STUDIES WERE PERFORMED DURING THE DEPOSITION OF THE FILMS. FOR THE CARBON NITRIDE, THESE STUDIES DEMONSTRATED THE IMPORTANCE OF CHEMICAL SPUTTERING OF NITROGEN DURING THE FILM GROWTH. FOR THE BORON NITRIDE, A DIRECT RELATIONSHIP WAS FOUND BETWEEN THE PLASMA CHARACTERISTICS AND THE CUBIC CONTENT OF THE DEPOSIT.

RESUMEN

Se sintetizaron películas delgadas de nitruro de carbono sobre silicio (100) y de nitruro de boro sobre silicio (100), aluminio y acero inoxidable por espurreo reactivo DC y RF con magnetrón de blancos de grafito y nitruro de boro hexagonal (h-BN), respectivamente. Se empleó una atmósfera de una mezcla de nitrógeno y argón a diferentes presiones, temperaturas y voltajes de polarización aplicado al sustrato. Las películas se caracterizaron por Perfilometría, Elipsometría, Espectroscopía de Retrodispersión de Rutherford (RBS), Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS), Espectroscopía de Electrones Auger (AES) y Difracción de rayos X. Las propiedades vibracionales de las películas se estudiaron por Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) y Espectroscopía Raman. Se obtuvieron películas de nitruro de carbono amorfas, oscuras, libres de hidrógeno, menos porosas y con menor contenido de nitrógeno cuando se aplicó un voltaje de polarización negativo al sustrato. Las películas preparadas de nitruro de carbono sin bombardeo fueron amorfas, suaves, más porosas y contenían hidrógeno. La banda entre 900 y 1800 cm^{-1} de ambos espectros Infrarrojo y Raman fue ajustada a dos curvas Gaussianas. Se analizó la variación de la razón entre las áreas de las 2 curvas y de las posiciones de las bandas con respecto a los parámetros de depósito, el índice de refracción y el contenido de nitrógeno en las películas. El comportamiento de las razones entre las áreas y de las posiciones de las bandas siguió diferentes tendencias en los espectros Infrarrojo y Raman. Se sugiere la presencia de anillos heteroatómicos para explicar el incremento en las vibraciones infrarrojas asociadas con enlaces dobles conjugados. Para las películas de nitruro de carbono sometidas aun mayor bombardeo iónico es posible relacionar su índice de refracción con las vibraciones en el infrarrojo, sugiriendo que su valor se incrementa como el número de enlaces dobles carbono nitrógeno aumenta. El bombardeo iónico reduce la incorporación de nitrógeno pero es responsable de la densificación de las películas. El plasma producido durante el depósito de las películas de nitruro de carbono, fue estudiado por Espectroscopía de Emisión Óptica (OES) en el intervalo entre 275 y 800 nm . Se detectó la presencia de N_2 , N_2^+ , N y CN . La presencia de las bandas del sistema violeta del CN , indican que el CN es removido del blanco durante el bombardeo iónico por átomos de argón.

determinaron las condiciones óptimas de preparación, por FTIR, para obtener películas de nitruro de boro estequiométricas con un alto contenido de fase cúbica (c-BN). Se presenta un método para calcular el contenido de c-BN en las películas de h/c-BN, a partir de la Ley de Lambert-Beer y del coeficiente de absorción inducida de Einstein. Se encontró una ecuación que relaciona la intensidad relativa de absorción de la fase cúbica determinada experimentalmente con el porcentaje de osciladores sp^3 calculado teóricamente. Además, se pudo obtener el momento dipolar promedio de la molécula de h-BN y su relación con el porcentaje de osciladores sp^3 . El plasma producido durante el depósito de las películas de nitruro de boro, fue estudiado por OES también en el intervalo entre 275 y 800 nm . Se detectaron las especies N_2 , N_2^+ , N y B . Se observó una disminución en la concentración tanto de N como de N_2^+ con el aumento de la proporción de argón en la mezcla de gases. Mientras que, en el caso del boro su concentración aumentó. Se observó una correlación entre la fracción de fase cúbica en las películas y las intensidades de emisión normalizadas del N_2^+ y del B , lo que hace factible el monitoreo de la microestructura de las películas a través de parámetros del plasma.

El trabajo se estructuró de la siguiente manera: en el primer capítulo se presentan los antecedentes del trabajo, comenzando con una introducción sobre las películas delgadas de materiales superduros, sus propiedades y aplicaciones principales. Las referentes al nitruro de boro y al nitruro de carbono, tanto en bulto como en película delgada, son descritas con más detalle. Se presenta una revisión de la literatura sobre el depósito y caracterización de las películas de nitruro de boro y nitruro de carbono.

En el segundo capítulo se presentan los aspectos relevantes del depósito de películas delgadas por espurreo reactivo con magnetrón. Se hace una descripción de la técnica y se analizan tanto el espurreo reactivo con corriente continua como el espurreo reactivo con radiofrecuencia. También, se presenta una descripción breve sobre los plasmas de procesos y de los fenómenos en el plasma.

En el tercer capítulo se describen las técnicas de análisis empleadas en la caracterización tanto de las películas como de los plasmas utilizados en su producción. En lo que respecta a las películas, se describen las técnicas relacionadas con la determinación de su composición química y estructura, tasa de depósito e índice de refracción. Las cuales son: Espectroscopía de Retrodispersión de Rutherford, Espectroscopía de Energía Dispersiva, Espectroscopía de electrones Auger, Difracción de Rayos X, Perfilometría, Elipsometría, Espectroscopías Infrarroja y Raman. En estas dos últimas técnicas, se hace un énfasis especial ya que están involucradas en el estudio e identificación de la estructura molecular. Para el estudio del plasma se eligió una técnica relativamente sencilla, la Espectroscopía de Emisión Óptica, la cual no perturba el proceso de depósito.

En el cuarto capítulo se describe el sistema de espurreo usado así como la preparación de las películas de nitruro de carbono y de nitruro de boro. También, se presenta el procedimiento de limpieza de los sustratos y las especificaciones técnicas de los equipos de caracterización.

En el quinto capítulo se reportan los resultados de la caracterización de las películas producidas así como del plasma. En el capítulo sexto se discuten los resultados obtenidos y su posible interpretación. Las conclusiones derivadas de este trabajo se exponen en el capítulo séptimo.

Finalmente se presenta un apéndice sobre la aproximación del oscilador armónico y la espectroscopía vibracional.

CAPITULO 1. ANTECEDENTES

1.1 Introducción.

El término "película delgada" se emplea para denotar un material con un espesor menor a unos pocos micrones. En general las películas delgadas encuentran aplicaciones en lugares donde se requiere un recubrimiento protector, ya sea este térmico, mecánico, óptico, o químico o en donde sus propiedades superficiales (ópticas, eléctricas, magnéticas, coeficiente de fricción, como catalizador, etc.) son de utilidad. Una de las propiedades más deseadas, dentro de la búsqueda de nuevos materiales para recubrimientos, es la dureza. La cual, se define como la resistencia del material a ser penetrado por otro [1]. Estrechamente relacionados a esta propiedad están la compresibilidad β , el cambio de volumen relativo de un cuerpo producido por la aplicación de una presión hidrostática a temperatura constante y el módulo de bulto $K = 1/\beta$. Mientras, que la compresibilidad de un material es una propiedad del bulto, la dureza es una propiedad superficial, que puede ser mejorada por un tratamiento apropiado, en particular por el depósito de una película delgada de un material duro o superduro¹. De acuerdo a Cohen y Liu [2, 3, 4], los materiales con un módulo de bulto extremadamente alto y por lo tanto con una dureza alta, se caracterizan por una longitud de enlace corta, una baja ionicidad y un número de coordinación alto. Los elementos químicos relacionados con estos materiales se encuentran en la vecindad directa del carbono dentro de la Tabla Periódica dentro del sistema B/C/N (figura 1.1). Estos elementos están localizados en el primer periodo, por lo cual, pueden experimentar tanto hibridación sp^3 como sp^2 [8]. El enlace sp^2 es posible debido a que el núcleo de la estructura electrónica de dichos elementos consiste solo de electrones "s". Cualquier electrón "p" en el núcleo tendrá un efecto repulsivo sobre los electrones "p" de valencia, forzándolos a enlazarse con átomos vecinos, tal situación no sucede con Si, Ge y Sn. Debido a la habilidad de los compuestos de B/C/N para formar enlaces sp^2 , pueden formar estructuras cíclicas, tales como h-BN, pirrol, imidazol, piridina, etc. [162]. Los materiales superduros semejantes al diamante, como el nitruro de boro cúbico (c-BN) y el nitruro de carbono cúbico (cúbico- C_3N_4) y el nitruro de carbono beta (β - C_3N_4), enlazados sp^3 , poseen una variedad de propiedades sobresalientes, tales como conductividad térmica, brecha prohibida, velocidad del sonido, etc., que los hacen sumamente atractivos desde el punto de vista teórico y tecnológico [1, 22].

El presente trabajo, se dirigió a la síntesis y caracterización de dos materiales: nitruro de boro y nitruro de carbono. El espurreo reactivo con magnetrón, se eligió como técnica de preparación debido a su versatilidad, esto es, la geometría de depósito se puede cambiar, el material fuente para ambos compuestos existe, la preparación de películas uniformes sobre una gran variedad de sustratos es factible y sobre todo esta técnica se puede emplear a escala industrial [5, 6]. Se llevó a cabo, tanto la caracterización elemental de ambos materiales (ya que se prepararon por primera vez, en el IIM-UNAM por la técnica mencionada) como una investigación de la relación entre su estructura a nivel atómico y propiedades, especialmente las ópticas, lo cual constituye uno de los objetivos principales de la ciencia de materiales [7].

¹ Se relaciona, arbitrariamente, una dureza Vickers de H, > 4000 con un material superduro y un intervalo de dureza entre 2500 y 4000 H, para materiales duros.

4	5	6	7	8
Be	B	C	N	O
12	13	14	15	16
Mg	Al	Si	P	S

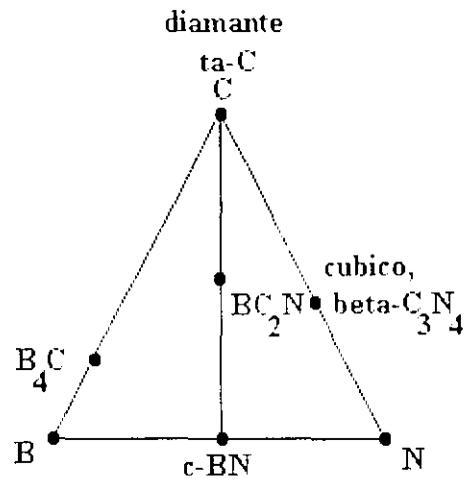


Figura 1.1. Izquierda: los elementos vecinos al carbono de la Tabla Periódica. derecha: los materiales superduros del sistema B/C/N.

1.2 Propiedades del nitruro de boro.

El nitruro de boro es isoelectrónico al carbono (esto es, participan igual número de electrones en sus enlaces); los grupos B-N y B=N tienen propiedades similares a aquellas de sus análogos del carbono C-C y C=C, respectivamente [1]. Como el carbono, se presenta en las siguientes formas o modificaciones: cúbica (c-BN), hexagonal (h-BN), wurtzita (w-BN) y amorfa (a-BN) (figura 1.2) [9, 10, 11]. De estas estructuras la de mayor interés científico y tecnológico es la fase cúbica debido a que esta fase constituye el segundo material más duro sobre la tierra, después del diamante [1, 9, 22]; además, es un excelente conductor del calor y un semiconductor de brecha prohibida grande, con propiedades que rivalizan o sobrepasan a las del diamante (ver Tabla 1.1). Cabe destacar que, el c-BN es más resistente a la oxidación a temperaturas elevadas y es menos soluble en aleaciones ferrosas (la mayoría de los materiales maquinados en el mundo son ferrosos) [12]. Especialmente, a diferencia del diamante puede ser impurificado tipo-p (con berilio) y tipo-n (con silicio) lo que permite su aplicación en dispositivos electrónicos de alta temperatura [13].

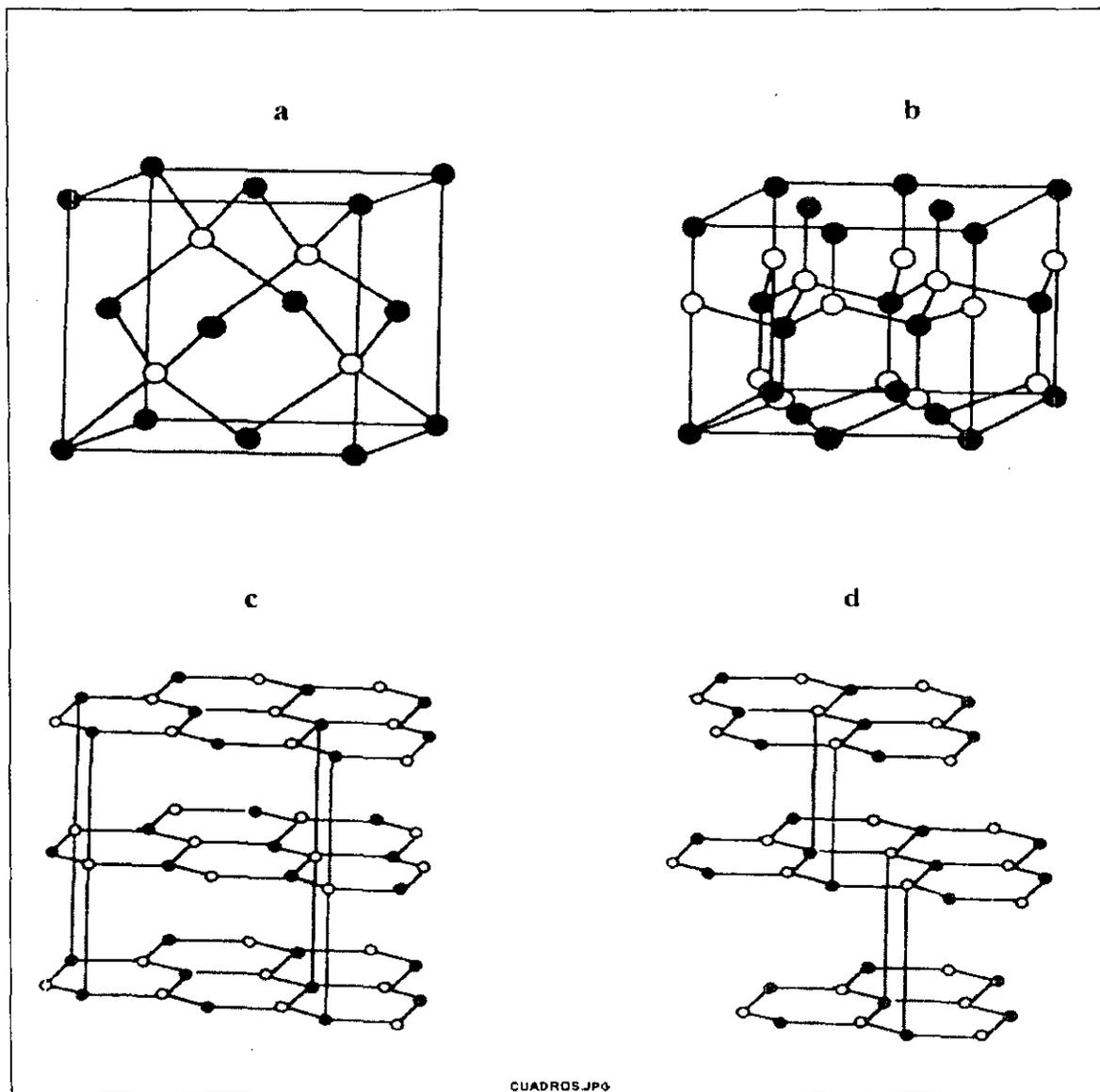


Figura 1.2. Las cuatro fases del BN: a) nitruro de boro cúbico; b) nitruro de boro wurzítico; c) nitruro de boro hexagonal; d) nitruro de boro romboedroal.

Tabla 1.1. Propiedades del nitruro de boro, diamante y grafito y del C_3N_4 (cúbico y β). Para los materiales hexagonales, en el caso de las propiedades anisotrópicas se da primero su valor para el eje "a" y luego el del eje "c". ^a valores predichos teóricamente [1, 39], ^b valores propuestos a partir del diamante. La ionicidad es calculada por Pauling para la molécula aislada.

Propiedad	c-BN	Diamante	C_3N_4 ^a (cúbico)	β - C_3N_4 ^a	h-BN	Grafito
Longitud de enlace (nm)	0.157	0.154	0.148 ^a	0.145 ^a	0.145	0.141
Longitud de enlace (c) (nm)	-	-	-	-	0.333	0.335
Número de coordinación	4	4	4	3.43	3	3
Ionicidad [20]	0.25	0	0.08 ^a	0.08	0.25	0
Densidad (g/cm ³)	3.47	3.51	3.84 ^a	3.54	2.27	2.27
Módulo de bulto (GPa)	369	443	496 ^a	427		
Dureza Vickers (GPa)	≈70	100	60 ^a	50 ^a	≈10	
Conductividad Térmica (W/mK) a 293 K	1300	2000	~2000 ^b	~2000 ^b	70/0.8	398/2.2
Brecha de energía (eV)	>6	5.45	3.5 ^a	4 ^a	4.5	Metálico
Resistividad (Ω cm)	$\cdot 10^{16}$	$>10^{16}$	$>10^{16}$ ^b	$>10^{16}$ ^b	$10^{10}/10^{12}$	$10^{-3}/10^0$
Índice de refracción a 600 nm	2.12	2.4	2 ^a	2 ^a	2.10/1.75	

Tanto en el c-BN como en el w-BN los enlaces tienen hibridación sp^3 , sin embargo, la estructura wurzitica es metaestable, menos densa (en un 1 %) y se encuentra contaminada con otras modificaciones [9]. El nitruro de boro es el único nitruro del grupo III en el que la estructura c-BN (zinc blenda) es la forma más estable.

Las dos formas gráficas del BN (menos densas) h-BN y r-BN. (nitruro de boro romboedral) están compuestas de enlaces con hibridación sp^2 . Siendo la última forma menos común [9]. El nitruro de boro turbostrático (t-BN) corresponde al BN enlazado sp^2 en el cual los planos basales se apilan aleatoriamente a lo largo de la dirección perpendicular a los planos [11]. El nitruro de boro amorfo (a-BN), enlazado sp^2 , es desordenado en todas las direcciones. Todas las formas del BN son sintetizadas por el hombre. El h-BN puede formarse por la reacción química del B_2O_3 con varios compuestos conteniendo nitrógeno a elevadas temperaturas [14]. Es un cristal blanco usado como lubricante, en aislamiento en cámaras de combustión, buen aislante eléctrico y un buen conductor del calor a lo largo de la dirección "a".

El c-BN puede ser obtenido del h-BN por conversión directa o catalizada, a presiones y temperaturas superiores a 4.5 GPa y 1500 K [15, 16].

El w-BN es producido por compactación estática del h-BN y usado como una segunda fase en composites de c-BN en herramientas de corte debido a que incrementan su tenacidad a la fractura [11]. El r-BN puede ser sintetizado por reacción a alta temperatura y alta presión entre el boro y el amoníaco o por técnicas CVD [17, 18].

El diagrama de fases para el BN, de acuerdo a Bartl *et al.* y Solozhenko, es mostrado en la figura 1.3 [1]. Hasta 1993, se asumió que al igual que en el carbono, en el BN la fase estable y metaestable eran la hexagonal y la cúbica, respectivamente (ver la "línea Bundy-Wentorf" en la figura 1.3). Sin embargo, resultados teóricos y experimentales posteriores, permiten suponer que bajo condiciones normales el c-BN es la modificación estable mientras que la h-BN es la metaestable [1]. Independientemente, de la estabilidad de las dos fases, existe (como en el diamante) una barrera cinética entre las dos fases que previene una transformación entre dichas fases bajo condiciones normales.

Por otro lado, el enlace carbono-carbono del diamante es covalente puro, mientras que el enlace boro-nitrógeno es parcialmente iónico [19]. Esto causa que, los electrones π en el grafito estén deslocalizados en los anillos de seis miembros, mientras que en el h-BN están localizados en los átomos de nitrógeno. Esto hace, que el grafito sea un conductor y el h-BN un aislante. Además, debido a la polaridad del enlace B-N, los compuestos de BN son mucho más reactivos que sus análogos del carbono [8].

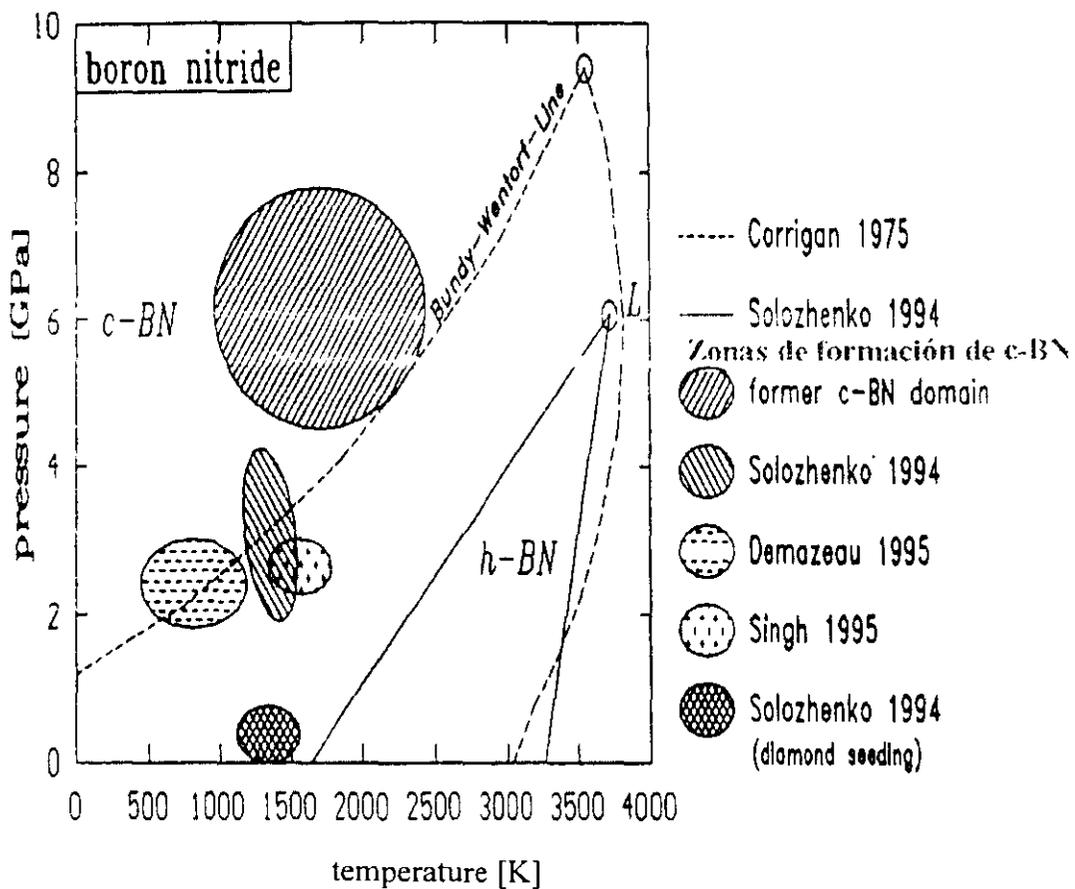


Figura 1.3. Diagrama de fases del nitruro de boro de acuerdo a Bartl y Solozhenko [1].

1.3 Películas delgadas de nitruro de boro

La preparación de películas delgadas de c-BN por técnicas de depósito de vapores físicos y químicos (PVD y CVD, respectivamente) asistidos por iones, ha resultado más exitosa en comparación con las técnicas CVD que no utilizan el bombardeo iónico [1, 20]. En estas últimas técnicas, se ha tratado de trabajar bajo las condiciones para producir diamante, esto es, a temperaturas de la fase gaseosa altas y a una concentración alta de hidrógeno (atómico) en la fase gaseosa. Sin embargo, como se verá más adelante en este trabajo, el bombardeo iónico es crucial en la formación de c-BN. El interés por sintetizar las películas de c-BN es explicado por sus propiedades sumamente atractivas (mostradas en la Tabla 1.1), que las hacen un material idóneo como abrasivo en procesos de corte y maquinado o como recubrimiento ultraduro [12, 22]. Otras aplicaciones, no menos importantes, son: en dispositivos electrónicos de alta temperatura [13], como material refractario (el BN sublima a 3000 °C) [20], como recubrimiento protector (antidesgaste, anticorrosión, transparente, etc.) [11, 21]. Idealmente, se desea que las películas tengan un tamaño de grano controlable, razones de crecimiento razonables, buena adherencia al sustrato y un mínimo de fases adicionales presentes. Para las películas de c-BN, las razones de crecimiento bajas y la estructura nanocrystalina son aspectos que podrían ser mejorados o en algunos casos tolerados. Un problema mayor en el depósito de películas de c-BN es la pobre adherencia al sustrato y los altos esfuerzos compresivos que se desarrollan, lo que no permite el depósito de películas gruesas (mayores a algunos cientos de nm) con altos contenidos de fase cúbica [1].

En cuanto a la presencia de diversas fases en las películas de BN, se considera que la fase cúbica se ha formado sí: a) el espectro infrarrojo de las películas muestra sólo la banda a 1065 cm^{-1} del c-BN y las bandas del h-BN a 1380 y 800 cm^{-1} ; b) las películas de c-BN tienen una composición casi estequiométrica ($0.9 \leq \text{BN} \leq 1.1$). Las concentraciones de impurezas, especialmente el oxígeno, son bajas; c) el espectro de difracción de las capas de c-BN muestran las reflexiones asignadas a c-BN. Las películas son nanocrystalinas con tamaños de cristal entre 5 y 100 nm [1].

En general, los reportes exitosos de crecimiento de c-BN (películas con al menos una cantidad de c-BN) involucran métodos híbridos CVD/PVD. Estos métodos incluyen CVD con un plasma acoplado inductivamente (ICPCVD) aplicando un voltaje RF de polarización al sustrato [23, 24], ICP-CVD con un filamento caliente [25], CVD aumentado por un plasma de microondas [26], depósito por plasma de RF [27] o DC [28], etc. Dentro de los métodos PVD para crecer películas delgadas de c-BN están: crecimiento de películas asistido por haz iónico, plating iónico reactivo, espurreo y depósito por láser pulsado. Para estos métodos se han reportado altos contenidos de fase cúbica (cerca del 96 %) en las películas de BN [1, 11], mientras que para las técnicas CVD el máximo contenido de fase cúbica es limitado a aproximadamente el 80 % [1]. La principal razón de estos resultados, es atribuida a la presencia de hidrógeno en la fase gaseosa, que puede incluso inhibir la formación del c-BN. Las sustancias precursoras para formar BN por CVD contienen hidrógeno (por ejemplo, B_2H_6), con lo cual su presencia va a repercutir en películas de menor calidad en cuanto a la fase que se desea preparar.

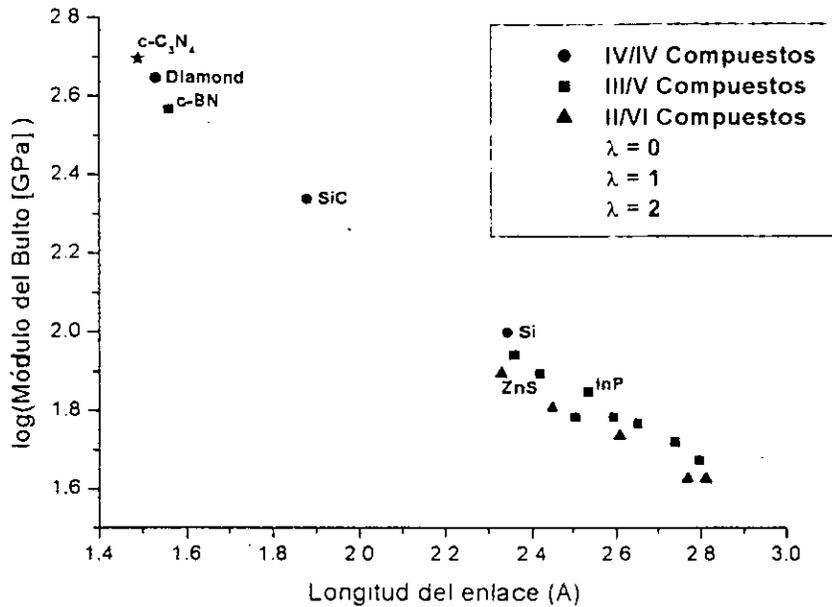


Figura 1.4. Módulo de bulto en función de la longitud de enlace d para algunos compuestos IV-IV, III-V y II-V [1]. Las líneas sólidas corresponden a la ecuación 1.4.1 para $\lambda = 0, 1, 2$

1.4 Propiedades del nitruro de carbono.

El gran interés por sintetizar el nitruro de carbono surgió a raíz del trabajo teórico de Liu y Cohen en 1989, en el cual se propuso que de existir el β - C_3N_4 sus propiedades serían similares o superiores a las del diamante [29]. Ellos establecieron para el módulo de bulto K de sólidos covalentes, la siguiente relación empírica con la longitud de enlace d , el número de coordinación promedio $\langle N_c \rangle$ y la ionicidad del enlace λ

$$K = \left(\frac{1}{4}\right) \langle N_c \rangle (1971 - 220\lambda) (d[\text{Å}])^{-1.5} \quad (1.4.1)$$

En la figura 1.4 se presenta el módulo de bulto de algunos compuestos IV-IV, III-V y II-V en función de la longitud de enlace [1]. En la gráfica se puede ver, que K queda bien descrita por la ecuación 1.4.1. También, se puede ver que los materiales superduros se caracterizan por una longitud de enlace corta y una baja ionicidad. Los cristales tetraédricos basados en el enlace C-N, son excelentes candidatos como materiales superduros. Este es el caso del nitruro de carbono con estructura cristalina similar a la del β - Si_3N_4 hexagonal [30]. En la Tabla 1.1 se muestran otras propiedades predichas para este material, el cual poseería transparencia óptica, inercia química, alta resistividad y bajo coeficiente de fricción [31].

Liu y Cohen sugieren que el β - C_3N_4 podría ser metaestable debido a que su energía cohesiva es grande [29]. Otras estructuras propuestas y estudiadas para el sistema C-N son: α - C_3N_4 , estructura de zinc-blenda imperfecta (con vacancias de carbono), C_3N_4 cúbica y dos formas romboedrales semejantes a grafito [32, 33]. En la figura 1.5 se presenta la estructura del C_3N_4 propuesta por Liu y Cohen. En este sólido covalente, cada átomo de carbono está rodeado por un tetraedro de átomos de nitrógeno ligeramente distorsionado y cada átomo de nitrógeno está enlazado a tres átomos de carbono. De acuerdo a su posición en la estructura, hay dos tipos de átomos de nitrógeno: los N_1 que se encuentran en el centro de un triángulo equilátero de carbonos vecinos y los N_2 que están en un ambiente ligeramente no planar de tres átomos de carbono formando un triángulo menos regular. Las distancias N-N, no enlazantes, en la estructura del β - C_3N_4 (2.46 y 2.69 Å) son más cortas que en la del β - Si_3N_4 (2.91 y 3.18 Å) por lo que las repulsiones entre los pares solitarios de electrones son más fuertes. Esto último, le da mayor rigidez a la estructura del β - C_3N_4 [38] y es de esperarse que aumente su resistencia a la deformación [39].

A diferencia del diamante y el c-BN, el β - C_3N_4 en bulto no existe, por lo que no es posible comparar las propiedades de las películas delgadas depositadas con las del bulto. Una "prescripción" para la identificación del β - C_3N_4 , como en el caso de los otros dos materiales, tampoco existe. Por un lado, la estequiometría requerida es conocida; además, de las constantes de red calculadas se pueden predecir los patrones de difracción de electrones y difracción de rayos X [34, 35]. Por otro lado, en analogía con el caso del c-BN [1], las dos propiedades podrían no ser suficientes para una identificación libre de dudas. Es necesario, contar con datos provenientes de otras Espectroscopías como: Raman, Infrarrojo y Fotoelectrónica de Rayos X para una caracterización más completa del material. Sin embargo, el β - C_3N_4 representa sólo una propuesta de Liu y Cohen de los materiales C_xN_y posibles; es muy factible que en el sistema C-N existan otros compuestos con propiedades atractivas. De ahí el interés, por la síntesis de las películas delgadas CN_x .

1.5 Películas delgadas de nitruro de carbono

Liu y Cohen propusieron el uso de las técnicas de alta presión y alta temperatura para preparar al β - C_3N_4 en bulto, por analogía al diamante y al c-BN [29]. Nuevamente, como en el caso del c-BN, la tecnología de películas delgadas ha sido empleada en la búsqueda de este material. Las películas delgadas de CN_x han sido preparadas por diversos grupos y métodos [36]. Dentro de las técnicas empleadas están: a) el depósito por haz iónico, incluyendo por arco catódico; b) técnicas láser; c) procesos CVD, incluyendo arco por corriente directa (DC), CVD por filamento caliente (HFCVD) y CVD asistido por plasma (PECVD) y d) espurreo reactivo, con y sin aplicación de un voltaje de polarización al sustrato [37]. A pesar de que ha habido diferentes reportes sobre la obtención del material nanocristalino, han sido resultados que no permiten la plena caracterización del material, tal es el caso de la síntesis por espurreo RF de Yu *et. al.* [34]. Dentro de los problemas que deben ser resueltos para llevar a cabo un depósito exitoso del β - C_3N_4 están: 1) la *estequiometría*, hasta ahora las películas de C_xN_y obtenidas son subesteqiométricas; 2) la *crystalinidad*, en la mayoría de los casos las películas son amorfas y en muy pocos casos se tienen nanocristales inmersos en una matriz amorfa y 3) la *estructura del enlace*, en el β - C_3N_4 el carbono está enlazado tetraédricamente y cada átomo de nitrógeno se enlaza a tres

átomos de carbono. De acuerdo a los espectros IR y Raman obtenidos, la mayoría de las películas contiene grupos $C\equiv N$ y carbono enlazado sp^2 pero no sp^3 [37].

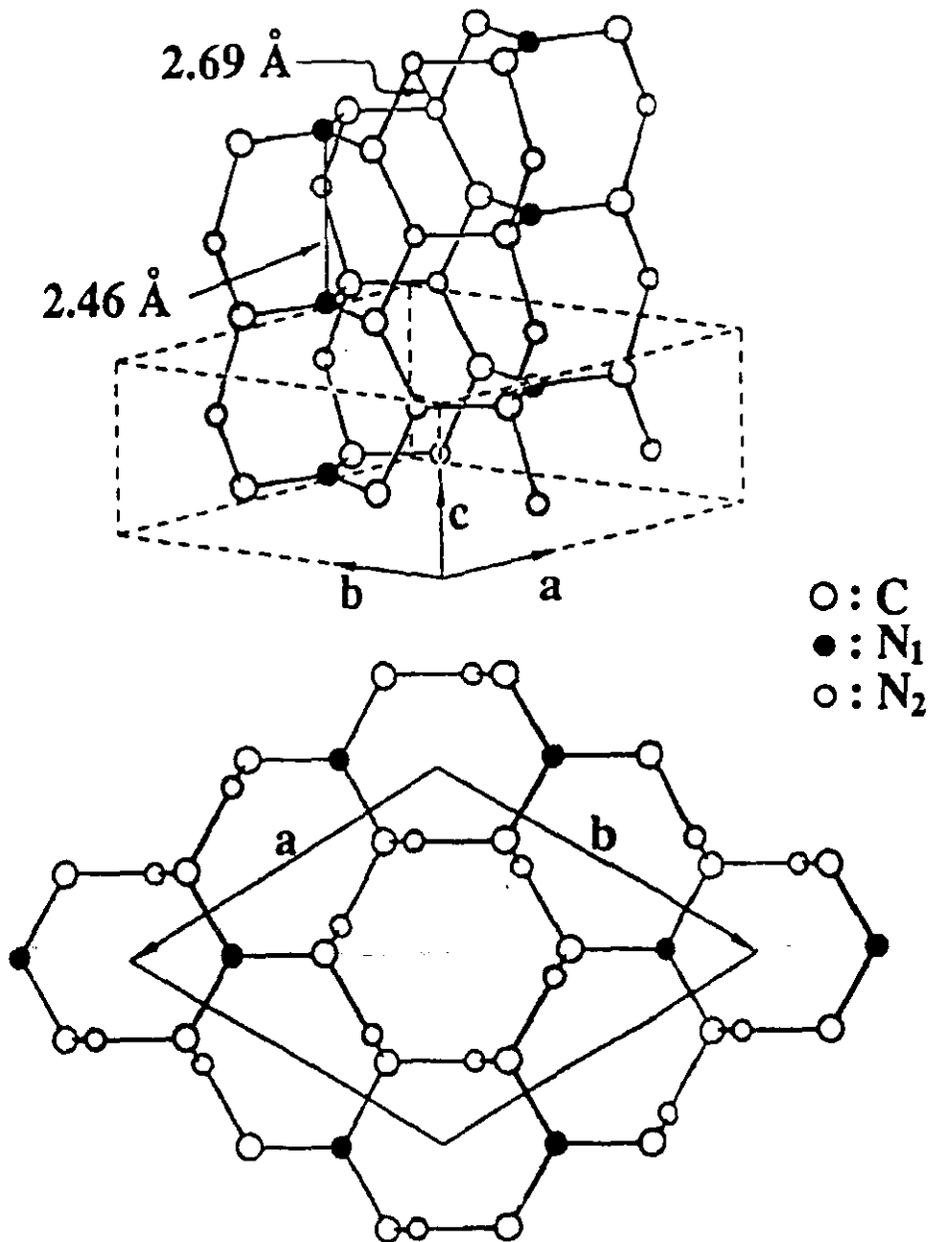


Figura 1.5. Estructura del β - C_3N_4 propuesta por Liu y Cohen tomada de la referencia [38]. En la parte superior de la figura se resalta la celda unitaria con líneas punteadas y se dan las distancias no-enlazantes N-N. En la parte inferior se presenta la estructura en el plano a-b.

1.6. Revisión de la literatura

En este apartado la revisión de la literatura sobre el depósito y caracterización de las películas tanto de nitruro de boro como de nitruro de carbono se enfocará principalmente sobre el método de espurreo con descargas gaseosas de radiofrecuencia (RF) y corriente directa (DC), respectivamente. No obstante, se mencionarán algunos resultados relevantes obtenidos por otros métodos de preparación.

1.6.1 Depósito y caracterización de películas delgadas de BN.

El nitruro de boro cúbico se ha depositado bajo condiciones que son favorecidas por el bombardeo con iones de las películas en crecimiento [40, 41, 42]. En general, la síntesis de este material ha sido llevada a cabo por medio del depósito asistido por iones, usando ya sea iones de gases inertes o un exceso de iones de nitrógeno. Dentro de los métodos PVD asistidos por iones que han producido exitosamente c-BN están: *espurreo* [43], *plateo iónico* [44], *depósito asistido por haz iónico* [45, 46, 12], *depósito por láser pulsado (ablación láser)* [47] y *depósito por haz iónico con masas separadas* (MISIBD) [48].

El trabajo pionero en la síntesis de este material, fue llevado a cabo por Ohmae en 1976, quien depositó BN por evaporación de BN [49]. Aunque la estructura cristalina de la película de BN no fue descrita en detalle, las películas resultaron ser tan duras como las películas de carburo de boro sintético con un valor de dureza en la escala de Mohs de 9.4. La síntesis exitosa de películas de BN incluyendo la fase cúbica, usando técnicas asistidas por iones fue reportada por Weismantel *et al.* [50]. Los resultados obtenidos sugirieron que la formación del enlace sp^3 en la película fue facilitada por la condensación de partículas ionizadas con energías cinéticas suficientes para penetrar la región superficial de la película en crecimiento. Satou y Fujimoto dirigieron un haz iónico de N_2^+ (50 keV) hacia la superficie de la película de BN durante la preparación [51]. Cuando la energía cinética del ión incidente inferior era inferior a ~ 10 keV, la película fue amorfa y el patrón de difracción indicó la presencia de la fase cúbica en la película, para una energía más alta (~ 50 keV).

A mediados de los 80's, la introducción de los iones acelerados dentro de la fase de vapor se aplicó tanto al depósito por haz iónico como a otros métodos PVD [52]. La formación de c-BN dependió del bombardeo iónico así como del voltaje de polarización del sustrato.

Hasta antes de 1990 existían pocos trabajos sobre la preparación de nitruro de boro por espurreo como lo señaló Aita [53].

Mieno y Yoshida utilizaron un blanco de h-BN para ser espurreado tanto en una atmósfera de argón puro como de nitrógeno puro [54]. El sistema de depósito que emplearon usó radiofrecuencia (RF) con la aplicación externa de un campo magnético. Cuando se empleó sólo nitrógeno, se formó sólo t-BN independientemente del voltaje RF aplicado al sustrato. Mientras que, se encontró un umbral en el voltaje de polarización del sustrato para la formación de c-BN al espurrear el blanco sólo con argón. En este último caso, el contenido de fase cúbica se incrementó con el voltaje de polarización del sustrato. Por medio de Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) encontraron que la película contenía granos de 100 nm de fase cúbica y granos de 10 nm de fase hexagonal, los cuales presuntamente se hallan en capas distintas de la película.

En un artículo posterior, Mieno y Yoshida reportaron que el umbral en el voltaje de polarización del sustrato disminuyó al aumentar la presión del gas [55]. Una micrografía TEM de alta resolución (HRTEM) de una película mostró que cada uno de los granos de c-BN estaba rodeado de una capa de 1 nm de espesor de h-BN. Ellos observaron que un exceso de nitrógeno en la cámara inhibía la formación de c-BN, lo cual explicaron proponiendo que el nitrógeno adsorbido en la superficie de la película servía como absorbente de energía reduciendo los efectos del bombardeo iónico del argón.

Bewilogua *et al.* llevaron a cabo un experimento similar usando un sistema de espurreo de RF que incluyó un electroimán colocado atrás del blanco de h-BN [56]. Sólo películas de h-BN se obtuvieron cuando el campo magnético estuvo ausente. A diferencia del experimento anterior, no se obtuvo c-BN en las películas preparadas en una atmósfera de argón puro. Además, estas películas fueron deficientes en nitrógeno. Para películas preparadas en una atmósfera de argón y nitrógeno el contenido de c-BN fue máximo para una razón de flujo de N_2/Ar entre 0.02 y 0.09, incluso obtuvieron algo de c-BN en una atmósfera de sólo nitrógeno. Los autores consideran que el nitrógeno fue necesario dentro del gas espurreante para compensar la deficiencia en nitrógeno ($B/N = 1.02$). Los esfuerzos encontrados en la película se correlacionaron con su contenido de argón y no con el contenido de fase cúbica. Las imágenes de Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) revelaron que la superficie de las películas eran lisas, sin indicio de cristalitas.

Kikkawa *et al.* espurrearon con RF un blanco de h-BN sin polarizar los sustratos de vidrio y obtuvieron películas que posiblemente contenían algo de c-BN [57]. Colocaron polvo de c-BN sobre los sustratos pero esto no afectó la formación de c-BN.

Gissler *et al.* depositaron películas de BN por espurreo RF reactivo con magnetron en una atmósfera de argón y nitrógeno sobre sustratos de silicio, vidrio y acero [58, 59]. Encontraron que la cantidad relativa de c-BN/h-BN dependía del voltaje de polarización aplicado al sustrato. También, encontraron que el contenido de c-BN a un voltaje de polarización era diferente para dos distintas temperaturas.

Rickerby *et al.* utilizaron la técnica anterior para preparar películas de c-BN sobre acero [60]. Por medio, de difracción de rayos-X describieron sus películas como nanocristalinas, consistiendo de cristales de c-BN y h-BN de 10 a 15 nm y menores de 4 nm, respectivamente. También, encontraron una dependencia de la cantidad relativa de c-BN en las películas con el voltaje de polarización del sustrato.

Así mismo, Seidel *et al.* espurrearon con RF un blanco de h-BN en una atmósfera de argón y nitrógeno con (a 350 °C) y sin calentamiento del sustrato [61]. La estructura y composición se determinaron usando Difracción de Electrones por Transmisión (TED), Retrodispersión de Rutherford (RBS) y Reacciones Nucleares además de Absorción IR. Encontraron que en una atmósfera sólo de argón se produjeron películas deficientes en nitrógeno. La presencia de c-BN fue asociada a la aplicación de un voltaje de polarización al sustrato.

Hahn *et al.* depositaron películas de c-BN por tres métodos de espurreo con magnetron: espurreo RF de un blanco de h-BN, espurreo RF de un blanco de boro y espurreo DC de un blanco de boro [62]. Utilizaron una mezcla de argón y nitrógeno como gas espurreante y la temperatura del sustrato se mantuvo en 350 °C en todos los casos. Los parámetros del proceso óptimos para obtener un máximo de c-BN, fueron diferentes para cada uno de los tres métodos. Las condiciones del plasma las estudiaron por medio de mediciones de sonda de Langmuir y Espectroscopía de Emisión Óptica (OES). Los resultados del diagnóstico del plasma los utilizaron para optimizar el proceso en el caso del espurreo DC. Los autores

encontraron que la humedad jugó un papel muy importante en la delaminación de las películas de c-BN.

Yamada *et al.* depositaron películas de c-BN por espurreo RF de un blanco de h-BN [63]. Como gas espurreante utilizaron sólo argón y aplicaron un voltaje de polarización al sustrato de -300 V. Las fases presentes fueron determinadas con un Micro Espectrómetro de Absorción Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR). La composición y estado químico de la superficie de las películas se determinaron con un Espectrómetro de Fotoelectrones de Rayos X (XPS). El esfuerzo de la película y su morfología superficial se investigaron por Perfilometría y AFM. Las películas resultaron ser casi estequiométricas con presencia de C y O. Además, es propuesto por los autores un mecanismo de crecimiento de las películas de c-BN en tres etapas. Cada una caracterizada por diferentes enlazamiento (sp^2 y/o sp^3), rugosidad superficial y esfuerzo compresivo.

En los trabajos analizados, la identificación de las fases presentes en las películas se hizo por medio de Espectroscopía Infrarroja apoyada en una técnica más como por ejemplo, XPS, difracción de electrones o rayos X.

1.6.2. Depósito y caracterización de películas delgadas de C_xN_y :

El depósito de las películas de nitruro de carbono ha sido llevado a cabo por diferentes grupos y técnicas de preparación [36]. Dentro de las técnicas empleadas están: a) *procesos químicos a presión atmosférica*, incluyendo *pirólisis* y *compresión por onda de choque*; b) el *depósito por haz iónico*, incluyendo por *arco catódico*; c) *técnicas láser*; d) procesos CVD, incluyendo arco por corriente directa, CVD por filamento caliente (HFCVD) y CVD asistido por plasma (PECVD) y e) *espurreo reactivo*, con y sin aplicación de un voltaje de polarización al sustrato [37]. Uno de los aspectos importantes dentro de la síntesis de este material ha sido, la obtención de películas con alto contenido de nitrógeno (en el β - C_3N_4 es del 57 %).

Dentro de las primeras técnicas mencionadas, Wixon llevó a cabo experimentos *con ondas de choque* bajo condiciones similares a la síntesis de diamante (48 GPa) usando precursores orgánicos [64]. La síntesis produjo materiales que eran una mezcla de cristales de diamante y carbono amorfo. Probablemente, la formación de la estructura del diamante termodinámicamente más estable condujo a la pérdida de nitrógeno durante la etapa de compresión. Maya *et al.* obtuvieron polvos amorfos de baja densidad ricos en nitrógeno por *pirólisis a alta presión* del tetracianoetileno (C_6N_4) [65]. Sekine *et al.* sometieron a alta presión y alta temperatura (5 GPa, 1400 °C) al C_6N_4 y a la 1,3,5-triazina ($C_3H_3N_3$) [66]. Del primer compuesto, obtuvieron un sólido parecido al grafito, con un contenido de nitrógeno y ~ 0.18 . Del segundo compuesto, obtuvieron un sólido que casi no contenía nitrógeno. La inclusión de nitrógeno dentro de los compuestos de nitruro de carbono es impedida por el hidrógeno.

Hoffman *et al.* utilizaron la *implantación iónica* de nitrógeno sobre diversos sustratos (diamante, carbono amorfo y carbono vítreo) [67]. La implantación a 50 keV y temperatura ambiente resultó en un contenido máximo de nitrógeno $y = 0.25 - 0.30$. Aparentemente, la concentración de nitrógeno fue mayor en diamante y carbono vítreo que en carbono amorfo, bajo las mismas condiciones experimentales. El análisis XPS reveló cambios estructurales para una temperatura de recocido de 500 °C. No hubo evidencia de la formación de material cristalino o con estequiometría del C_3N_4 .

Otras técnicas de *depósito por haz iónico*, que han sido empleadas para preparar nitruro de carbono son: haces de carbono y nitrógeno generados en forma alterna por una misma fuente para producir directamente compuestos CN [68]; evaporación por haz electrónico de carbono acompañada por bombardeo de iones de nitrógeno del sustrato a temperatura ambiente [69]. En la primera técnica la única fase cristalina que se observó fue grafito. Se encontró que el espurreo químico del carbono y del CN por el nitrógeno resultó ser de gran importancia, encontrando una dependencia de la razón de erosión con la energía de los iones incidentes y la energía de enlace del grupo de carbono y el sustrato. En la segunda técnica, el contenido de nitrógeno no mostró dependencia con la energía iónica (500-5000 eV), excepto a la energía de 10 keV. Estos resultados son esperados, debido a que a altas energías llega a haber una saturación en los efectos de espurreo químico. Sin embargo, la dureza de la película y su brecha prohibida disminuyeron con el incremento de la energía iónica lo que indica que no se formó un material estable y que el depósito resultó dañado por el bombardeo iónico alto.

El empleo de una energía iónica menor (<100 eV) y una temperatura de 500 °C, resultó en películas de CN con un contenido máximo de nitrógeno de $y \sim 0.45$ [70]. El análisis XPS y Raman de estas películas indicó que el carbono estaba enlazado sp^3 . Sin embargo, no presentaron resultados de difracción de dichas películas.

El depósito de películas de CN por *arco eléctrico* de corriente alta se caracteriza por que es un método por el cual el crecimiento puede ser llevado a cabo, casi completamente, a través de la interacción de las especies ionizadas con baja energía. Cuando en la atmósfera de reacción se encuentra el nitrógeno, su contenido en las películas es bajo [71]. El uso de fuentes para ionizar al nitrógeno, mejora su incorporación dentro de las películas. Para energías iónicas del nitrógeno entre 100 y 200 eV, el contenido de nitrógeno en las películas va de $y \sim 0.2$ a 0.29 [72]. Sin embargo, cuando se utilizan energías iónicas entre 2 y 10 eV, el contenido de nitrógeno crece de ~ 0.38 a 0.5; si la energía es > 10 eV el espurreo químico impide la incorporación del nitrógeno en las películas [73]. Xu *et al.* reportan el efecto de la temperatura del sustrato sobre el contenido de nitrógeno en las películas de CN [71]. Este se reduce cuando la temperatura es ≥ 300 °C a la par de un incremento del enlace $C\equiv N$ revelado por XPS. McCulloch y Merchant reportan un proceso de degradación (disminución en el contenido de nitrógeno) de las películas preparadas por arco catódico filtrado (FCA) al someterlas a recocimiento [74]. Como la concentración de nitrógeno fue mayor del 10%, los espectros XPS y FTIR mostraron una fuerte disminución en el enlazamiento sp^3 y un aumento en la intensidad de los picos $C=N$ y $C\equiv N$, respectivamente. Al mismo tiempo, hubo una reducción en los valores de las propiedades asociadas, tales como la dureza (de 56 a 10 GPa), la densidad (de 2.8 a 2 g cm⁻³), la brecha prohibida (de 0.75 a 0.2 eV) y el índice de refracción (de 2.5 a 1.6).

El trabajo de Yen y Chou presentó una de las más convincentes evidencias de la formación de C_3N_4 [75]. Utilizaron un *sistema de arco a chorro de corriente continua* para depositar CN (DC arc jet), operado a una potencia alta ~ 400 W y alta presión ~ 60 Torr, con lo que aseguraron que la energía iónica fuera muy baja. La temperatura varió entre 600 y 800 °C, para esta última se obtuvo un contenido de nitrógeno en las películas de $y \sim 0.37$. Las mediciones de difracción mostraron la existencia de pequeños cristalitas, dentro de una matriz rica en carbono, cuyos espaciamientos de red e intensidades concuerda muy bien con aquellos del β - C_3N_4 . El valor de $c/a = 0.39$ fue mayor que el valor teórico esperado y algunos de los espaciamientos- d observados no pudieron ser identificados. Sin embargo, el

análisis Raman dio cinco picos pequeños cuyas posiciones estaban en acuerdo con aquellas generadas del espectro simulado a partir del espectro del β - Si_3N_4 tomando en cuenta un cierto factor de escalamiento.

La producción de C_3N_4 por *técnicas que emplean un láser* ha sido intentada de dos formas: por ablación de blancos de grafito en atmósferas de nitrógeno y amoníaco, ambas con y sin bombardeo iónico del sustrato, usando láseres de CO_2 o Nd:YAG [76, 77]; y por reacciones químicas inducidas por láser de sustancias precursoras tanto en fase gaseosa como en líquida [78]. En el caso de la ablación, cuando no se bombardeo con iones de nitrógeno el sustrato no se logró incorporar al nitrógeno en el depósito en grandes proporciones. Las principales especies erosionadas por el láser que inciden sobre el sustrato son iones y radicales de C_2 , CN, N_2 y NH. En una atmósfera de amoníaco se produce C_2 y poco CN, esta última especie es producida principalmente en una atmósfera de nitrógeno. Las especies N_2 resultaron poco eficientes para introducir nitrógeno en el depósito y los iones de nitrógeno molecular pueden remover al nitrógeno por espurreo químico (por medio de la formación de N_2). Zhang *et al.* por medio de reacciones químicas inducidas por láser, obtuvieron un incremento en el contenido de nitrógeno de las películas al disminuir la razón de arribo de carbono al sustrato [78]. El análisis FTIR de las películas mostró un incremento simultáneo de enlaces $\text{C}\equiv\text{N}$ y un contenido máximo de nitrógeno de $y \sim 0.5$. Un análisis posterior, mostró que las películas contenían el producto C_2N , con algunas propiedades similares al carbono tipo diamante (diamond like carbon DLC), excepto un bajo esfuerzo residual debido a su enlazamiento 100% sp^2 [79]. A la fecha, las películas obtenidas por ablación láser han resultado ser amorfas, con un contenido de nitrógeno ($y < 0.5$) y sus espectros FTIR y Raman muestran las bandas grafiticas entre 1300 y 1600 cm^{-1} y la banda del grupo $\text{C}\equiv\text{N}$ [1].

Con la técnica de *espurreo reactivo* (o erosión catódica) se han obtenido películas de nitruro de carbono tanto amorfas como nanocristalinas, con altos contenidos de nitrógeno ($0.28 \leq y \leq 0.5$) [1]. Las películas preparadas a temperatura ambiente, son mezclas amorfas de carbono y fases diferentes de nitruro de carbono. En algunas ocasiones, las propiedades de estos depósitos han resultado ser semejantes a las de las películas DLC [36], en otras han presentado superficies extremadamente suaves [80]. Incluso, es reportada una reducción importante en el valor del coeficiente de fricción, comparado con el de las películas de carbono amorfo hidrogenado (a-C:H) [81]. Es decir, las películas preparadas por las diferentes variantes del espurreo han resultado con propiedades tribológicas muy atractivas. Normalmente, el *espurreo reactivo* DC se ha llevado a cabo tanto en una atmósfera de nitrógeno puro como en atmósferas de nitrógeno-argón bajo presiones de depósito del orden de mtorr. No obstante, otras mezclas de gases han sido usadas como nitrógeno-helio bajo una presión de 8 Torr. Con esta mezcla, Holloway *et al.* encontraron que la adición de 1.5 % de hidrógeno reducía dramáticamente la razón de depósito, mostrando la importancia del hidrógeno en el fenómeno del espurreo químico [82]. Además, la presión alta de trabajo resultó en un depósito con una estructura formada por *filamentos* de $7.5 \mu\text{m}$ de largo por $0.5 \mu\text{m}$ de diámetro. El contenido de nitrógeno varió de 0.41 a 0.5. Los análisis XPS y FTIR mostraron que el material estaba formado por un ~ 10 % de carbono enlazado sp^3 y que se tenía probablemente una mezcla de carbono amorfo y paracianógeno.

Sjöström *et al.* utilizaron una mezcla de Ar/ NH_3 y obtuvieron películas de nitruro de carbono hidrogenadas (CN_xH_y) [83]. El contenido de nitrógeno en las películas, resultó ser la mitad del obtenido bajo condiciones similares utilizando sólo nitrógeno como gas

reactivo. El análisis de reacciones nucleares y Espectroscopía de Retrodispersión Resonante condujeron a un contenido de nitrógeno máximo del 15 % ($y = 0.15$). La composición y la microestructura resultaron dependientes de la temperatura del sustrato (T_s) y del voltaje de polarización negativo aplicado al sustrato. Tanto el contenido de nitrógeno como el de hidrógeno en las películas disminuyeron con el incremento de la temperatura del sustrato (entre 150 y 600 °C). El análisis XPS no reveló signos de N enlazado a C hibridizado sp^3 . Por Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM), se observó a $T_s < 150$ °C una estructura de *racimos* (clusters) embebidos en una matriz fullerénica (fullerene-like). La estructura de los *racimos*, determinada por el espectro de polvos, fue tipo diamante. Para $T_s \geq 300$ °C, las películas poseían una microestructura homogénea fullerénica cuyos valores de dureza resultaron mucho menores que los reportados para películas preparadas bajo las mismas condiciones pero con una atmósfera de nitrógeno puro. Zheng *et al.* emplearon sólo nitrógeno y obtuvieron películas de nitruro de carbono (CN_x) [84]. La composición y el tipo de enlace de las películas fueron determinados por RBS, FTIR, XPS y Espectroscopía de Electrones Auger (AES). El contenido máximo de nitrógeno fue de ~ 35%. Como en el trabajo anterior, el contenido de nitrógeno disminuyó ligeramente con el incremento de la temperatura del sustrato (de ~100 y 600 °C). También, la razón de depósito disminuyó con el aumento de la temperatura y se incrementó con el aumento de la presión de N_2 . La variación en la tasa de depósito con la presión y la temperatura es explicada por los autores, como debida a la desorción inducida por iones de cianoradicales tanto del blanco como de la superficie en crecimiento durante el depósito. En cuanto al tipo de enlace, para las películas crecidas a $T_s > 350$ °C y $P_{N_2} \sim 2.5$ mTorr, los átomos de nitrógeno estaban enlazados a átomos de carbono con hibridación sp^2 y sp^3 ; para $t_s = 100$ °C y $P_{N_2} \sim 10$ mTorr se detectó el enlace $C \equiv N$. La microestructura de las películas revelada por HRTEM dependió de la temperatura y coincidió con los resultados obtenidos por Sjöström *et al.* y otros autores [83, 85]. El comportamiento de la razón de depósito y del contenido de nitrógeno en las películas con la temperatura de depósito, fue muy similar para diferentes experimentos de espurreo DC, soportando la idea de que el espurreo químico es un proceso activado por la temperatura [86, 87].

Otro tipo de arreglos experimentales para espurreo DC han sido empleados, por ejemplo, el espurreo con magnetrón no balanceado de cátodo simple [88] y el espurreo con magnetrón tipo Penning de blancos opuestos [89]. En ambos casos, el contenido de nitrógeno no fue mayor a ~ 20%. En el primer sistema, se colocan imanes atrás del blanco de grafito y del portasustrato para formar una trampa de flujo magnético y formar un plasma denso a presiones de 6-7 mTorr. Marumo *et al.* diseñaron un sistema de este tipo para preparar películas de CN_x sobre silicio y acero M2. Utilizaron una mezcla de argón y nitrógeno como gas de trabajo y aplicaron un voltaje de polarización al sustrato en forma de pulsos bipolares a 714 Hz para minimizar efectos de carga. La composición superficial de las películas, determinada por AES, mostró un contenido máximo de nitrógeno del ~ 17%, con ligera contaminación de oxígeno debida a la exposición al aire. Dicho contenido se incrementó con el aumento de la presión total de ~ 5 a 30 mTorr. Se observó una ligera disminución en el contenido de nitrógeno con el aumento en el voltaje de polarización (de -100 a -250 V), atribuida probablemente al espurreo preferencial del nitrógeno por los iones incidentes. La dureza de las películas fue máxima, ~ 20 GPa, para una presión total menor, probablemente debido al bombardeo iónico.

El *espurreo* RF de un blanco de grafito ha sido empleado para preparar películas de nitruro de carbono en atmósferas de nitrógeno puro o de argón y nitrógeno. El rango de temperaturas y presiones de depósito estudiados han sido de ~ 20 a 630 °C y de 5 a 500 mTorr, respectivamente. Las potencias del plasma empleadas fueron entre ~ 30 y 1000 W y a los sustratos se les han aplicado diferentes tipos de polarización [90, 91]. La gran mayoría de las películas han resultado amorfas con poco o nada de depósito a $T_s > 700$ °C. Yu *et al.* espurrearon el blanco de grafito usando sólo nitrógeno y obtuvieron películas formadas de nanocristales inmersos en una matriz amorfa C-N [34]. El patrón de difracción de electrones de los nanocristales coincidió con el asociado a la estructura del β -C₃N₄. El contenido total de nitrógeno de las películas, determinado por RBS, fue de ~ 30 %. En este artículo, no se proporciona información sobre el tipo de enlace presente en las películas. Además, de los tres aspectos importantes a considerar dentro de la síntesis de nitruro de carbono, mencionados en el apartado 1.5, está el espurreo químico [37, 84]. El proceso de espurreo o ataque químico, se da tanto en el blanco (material sólido usado como fuente para producir la película delgada, ver capítulo 2) como en la película en crecimiento, por una combinación del bombardeo por los iones y de las especies reactivas presentes en el plasma, la cual resulta en la formación de especies volátiles que salen de las superficies. El espurreo químico del blanco es difícil de distinguir del espurreo aumentado químicamente o del espurreo químico del depósito. En el primer caso, el gas del proceso reacciona con el blanco para producir un compuesto que es fácilmente volatizado debido a su bajo punto de ebullición o fusión. En el espurreo aumentado el producto de la reacción es removido por espurreo físico [37]. En el último caso, se lleva a cabo una reacción entre los átomos del depósito y las especies del gas reactivo del plasma, sin involucrar al blanco. Ya que tanto la desorción de los productos como las reacciones químicas son activados térmicamente, deducir cuál es el mecanismo predominante no es una tarea sencilla y requiere de mediciones cuidadosas. Este proceso complejo del espurreo químico ha sido observado por muchos grupos en la preparación de películas de CN, [68, 69, 73, 78, 82, 84, 86, 87]. Por último, es importante señalar en cuanto al contenido de nitrógeno en las películas que se han reportado valores diferentes para casi las mismas condiciones experimentales. Estas diferencias podrían atribuirse a las diferentes técnicas de análisis empleadas [92, 93].

CAPITULO 2. DEPOSITO DE PELICULAS POR ESPURREO REACTIVO CON MAGNETRON.

El término espurreo se aplica al proceso por el cual los átomos de un material sólido (blanco) son removidos debido al momento que les es transferido por iones energéticos, los cuales son proporcionadas por un plasma (gas cuasineutro de partículas cargadas y neutras, vease 2.4) que se encuentra cercano al material. Si se coloca un sustrato lo suficientemente cerca del blanco los átomos espurreados se depositarán sobre el sustrato, formando una película delgada.

2.1 Descripción de la técnica.

Un sistema de espurreo convencional tipo diodo consta esencialmente de una cámara de reacción que contiene un gas a baja presión (generalmente, es argón por su gran masa atómica y naturaleza inerte), un electrodo negativo (cátodo) y finalmente, un calentador que mantiene los sustratos a la temperatura deseada. El material que se desea espurrear, llamado blanco, se coloca sobre el cátodo frente al calentador. El plasma se inicia aplicando una diferencia de potencial grande entre el cátodo y las paredes de la cámara las cuales están normalmente conectadas a la tierra eléctrica. La figura 2.1 muestra un diagrama simplificado de un sistema de espurreo tipo diodo. Un sistema con magnetron se forma colocando un imán permanente en la parte posterior del cátodo de manera que exista una región frente al cátodo donde el campo magnético sea paralelo a la superficie del blanco y forme un camino cerrado [5]. Más adelante se describe la técnica con más detalle.

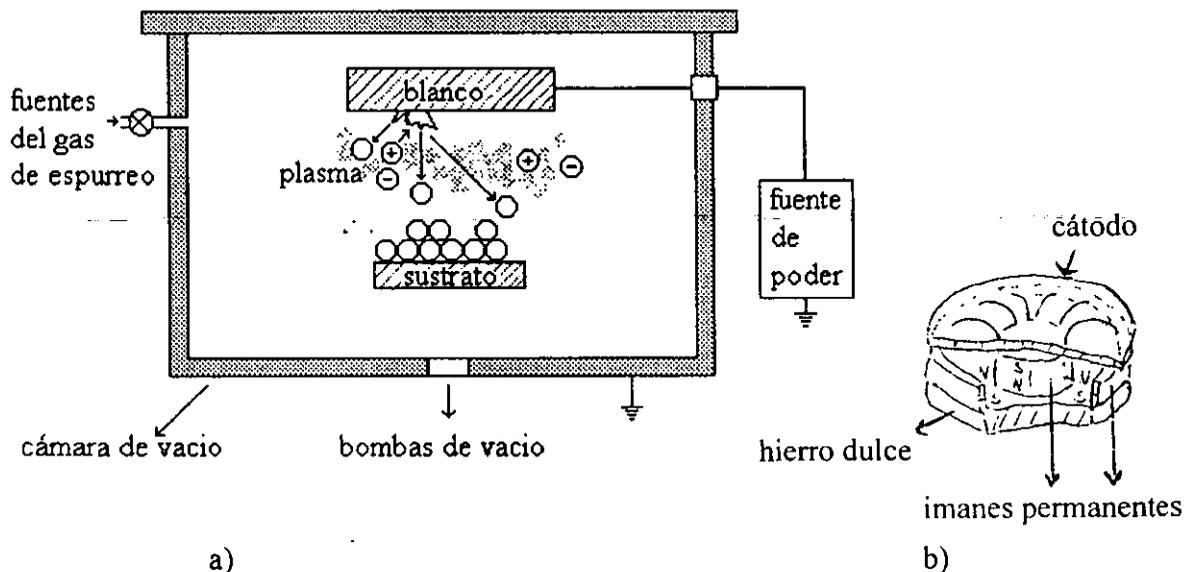


Figura 2.1. a) Dibujo esquemático de un sistema de espurreo tipo diodo, un sistema de espurreo planar con magnetron se forma añadiendo un cátodo tipo magnetron. b) Diagrama de un cátodo plano tipo magnetron, las líneas curvas indican el campo magnético [94].

Para entender más claramente el efecto de añadir un imán en la parte posterior del cátodo, consideremos el movimiento de una partícula con carga q y velocidad \mathbf{v} que se mueve en presencia de campos eléctrico \mathbf{E} y magnético \mathbf{B} . La fuerza \mathbf{F} (fuerza de Lorentz) que actúa sobre tal partícula esta dada por [5]:

$$\mathbf{F} = q (\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}) \quad (2.1)$$

La órbita que sigue la partícula se encuentra empleando la ecuación (2.1) y la segunda ley de Newton:

$$\mathbf{F} = m\mathbf{a} \quad (2.2)$$

La cual relaciona la fuerza que actúa sobre una partícula de masa m con la aceleración que experimenta \mathbf{a} .

Analizando de una manera sencilla algunos casos especiales que ilustran el movimiento característico de las partículas en un sistema con magnetrón:

a) $\mathbf{E} = \text{constante}$, $\mathbf{B} = 0$.

Bajo estas condiciones la partícula experimenta una aceleración constante en la dirección de \mathbf{E} dada por

$$\mathbf{a} = q\mathbf{E}/m \quad (2.3)$$

b) $\mathbf{E} = 0$, $\mathbf{B} = \text{constante}$.

Sean $v_{||}$ y v_{\perp} las componentes de la velocidad paralela y perpendicular al campo magnético de la partícula cargada, si $v_{||} = 0$ la partícula describirá una órbita circular cuyo radio es dado por

$$r = m v_{\perp} / qB \quad (2.4)$$

o en términos de la energía cinética de la partícula E_c

$$r = \frac{(2mE_c)^{1/2}}{qB} \quad (2.5)$$

Donde B es la magnitud del campo magnético \mathbf{B} . En un sistema con magnetrón típico la magnitud del campo magnético es $B = 100 \text{ G}$ (0.01 T), por lo que los radios de las órbitas seguidas por electrones con energías de 100 y 1000 eV , son 3.4 y 10.6 mm , respectivamente. En comparación, iones de carbono (C^+) con iguales energías, tienen órbitas con radios de 50 y 150 cm , respectivamente. Tomando en cuenta este resultado en el espurreo con magnetrón, los electrones tenderán a seguir órbitas circulares mientras que para los iones el efecto es despreciable. El resultado es un confinamiento de los electrones en una región cercana al cátodo. Como la componente paralela de la velocidad no es

alterada por el campo magnético, el movimiento de la partícula cuando ésta es diferente de cero ocurre sobre una hélice.

c) $\mathbf{E} = \text{constante}$, $\mathbf{B} = \text{constante}$.

Si \mathbf{E} es paralelo a \mathbf{B} se tiene un caso semejante al anterior, sólo que las partículas experimentan una aceleración constante en la dirección paralela al campo magnético por lo que la altura de la hélice aumenta constantemente.

Cuando \mathbf{E} y \mathbf{B} son perpendiculares, las partículas tienen un movimiento de deriva perpendicular a \mathbf{E} y a \mathbf{B} de magnitud $v_{E \times B}$ dada por

$$v_{E \times B} = E/B \quad (2.6)$$

Esta velocidad de deriva se suma al movimiento helicoidal y es independiente de la carga y la masa de la partícula.

En general, el movimiento de las distintas partículas cargadas en un sistema con magnetrón no es tan simple como se ha descrito. Debido a que los campos eléctrico y magnético empleados no son uniformes, se crean velocidades de deriva adicionales que dependen de la masa, la carga y la velocidad de la partícula. Otro efecto que no puede despreciarse es la interrupción del movimiento de las partículas originado por las colisiones entre ellas.

En un sistema con magnetrón, los imanes se colocan de tal manera que exista una región sobre la superficie del cátodo donde el campo magnético es paralelo a la superficie del blanco y por lo tanto, perpendicular al campo eléctrico (figura 2.2). Debido al efecto combinado de los campos eléctrico y magnético, los electrones del plasma siguen trayectorias cerradas lo que produce un aumento en la densidad de electrones en la región cercana al blanco. La razón para que esto ocurra es que bajo las mismas condiciones, la densidad depende de la tasa de pérdida de electrones, en un sistema con magnetrón los electrones son confinados y la tasa de pérdida baja. El aumento en la densidad de electrones incrementa el número de ionizaciones que ocurren, lo que permite originar grandes corrientes aplicando voltajes relativamente bajos entre los electrodos.

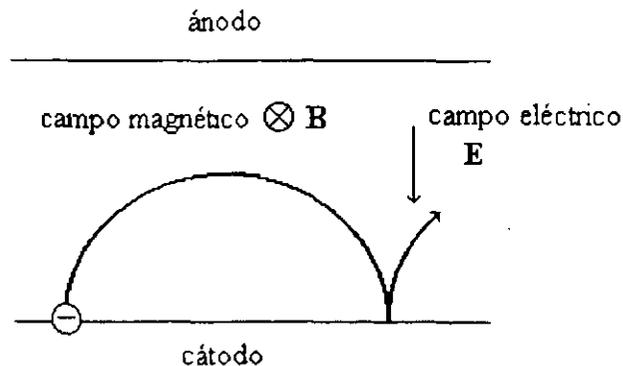


Figura 2.2. Trayectoria electrónica bajo un campo magnético perpendicular al campo eléctrico [95].

Típicamente, un sistema tipo diodo opera con ~ 0.5 A de corriente eléctrica y un voltaje de ~ 2500 V, mientras que un sistema con magnetrón trabaja con ~ 5 A y ~ 500 V. El disponer de mayores corrientes se traduce en un aumento en el número de iones que colisionan con el cátodo y por lo tanto del número de átomos espurreados. También, hay un aumento en la probabilidad de choque entre electrones y moléculas, lo que permite operar el sistema a una presión menor [94, 95]. El rango de presiones típico es de 15 a 200 mTorr y de 1 a 40 mTorr para un sistema tipo diodo y un sistema con magnetrón, respectivamente. El que un sistema opere a una presión menor, facilita el transporte de los átomos espurreados hacia el sustrato. Aunado a estas ventajas, está el hecho de que el material fuente para el recubrimiento es llevado a la fase de vapor por un proceso físico de intercambio de momento, y no por un proceso químico o térmico, con lo cual virtualmente cualquier material puede ser usado para producir un recubrimiento [96]. Generalmente, los blancos metálicos son espurreados usando una descarga de corriente continua y los materiales aislantes se espurran empleando una fuente de radiofrecuencia. También, se puede introducir al sistema un gas (O_2 , N_2 , H_2S , etc.) para que forme parte del recubrimiento. Este proceso es conocido como espurreo reactivo.

2.2 Espurreo reactivo con corriente directa.

Para blancos conductores, el sistema de espurreo tipo diodo, mostrado en la figura 2.1, es operado con una fuente de poder de corriente directa. El cátodo tiene una doble función, proveer del material fuente para el recubrimiento y servir como electrodo para sostener la descarga [96]. Esta descarga luminosa (plasma) a baja presión es mantenida entre el cátodo y un ánodo cercano, el cual sirve como portasustrato. Los principales portadores de la corriente de la descarga, en la vecindad del cátodo polarizado negativamente son los iones positivos (Ar^+) y en la vecindad del ánodo los electrones, ambos provenientes del volumen del plasma. Por lo que, una condición necesaria para sostener la descarga es que el volumen del plasma sea una buena fuente de iones y electrones. Debido a la baja movilidad de los iones comparada con la de los electrones, la mayor parte del potencial eléctrico (V) aplicado por la fuente de poder es consumida en la región inmediata al cátodo (*espacio obscuro del cátodo*). Se forman campos eléctricos fuertes que aceleran, con una energía cinética $E_c = (1/2)m_{ión}V^2$, a los iones provenientes del volumen del plasma y los hacen golpear con el cátodo. Sin embargo, estos iones provocan la emisión de un pequeño número de *electrones secundarios* de la superficie del cátodo (uno por cada diez iones de Ar^+). Estos electrones son acelerados en el espacio obscuro del cátodo y entran al volumen del plasma (descarga negativa) donde, conocidos como *electrones primarios*, chocan con los átomos del gas y producen el volumen de ionización necesario para sostener la descarga. El requerimiento para sostener la descarga es que cada electrón primario produzca los iones suficientes para liberar posteriormente un electrón del cátodo.

El fenómeno de espurreo se debe al momento ($p = [2m_{ión}E_c]^{1/2}$) que los iones positivos proporcionados por el plasma ceden a los átomos superficiales del blanco. El proceso ocurre así: un ion con energía entre 300 y 500 eV golpea un átomo localizado en la superficie del blanco, como consecuencia este átomo es proyectado con gran parte de la energía del ion incidente y colisiona con otros átomos, las colisiones se continúan hasta que la energía inicial del ion es absorbida y disipada. En el transcurso de estas colisiones puede ocurrir que uno de los átomos sea proyectado hacia la superficie del blanco, si su

que la energía inicial del ion es absorbida y disipada. En el transcurso de estas colisiones puede ocurrir que uno de los átomos sea proyectado hacia la superficie del blanco, si su energía es lo suficientemente grande el átomo es liberado y se dice que ha sido espurreado. El número de átomos espurreados por ion incidente define la *eficiencia de espurreo* Y ($Y = \text{número de átomos espurreados} / \text{número de iones incidentes}$), cuyo valor para la mayoría de las combinaciones gas-blanco está entre $Y = 0.1$ y 3 [94]. Como la energía típica de los átomos espurreados es del orden de 10 eV se puede decir que el espurreo es un fenómeno poco eficiente. De hecho, gran parte de la energía de los iones incidentes contribuye al calentamiento del blanco, por lo que éste debe ser enfriado por su parte posterior para evitar que se dañe o que ocurra emisión térmica de electrones lo que puede provocar que el plasma degenera en un arco eléctrico.

2.3 Espurreo reactivo con radiofrecuencia.

Para que el plasma DC pueda sostenerse requiere de un flujo de corriente, lo cual representa una limitante debido a que excluye el uso de materiales aislantes como blanco a espurrear, sustratos o bien depósitos de este tipo, ya que las propiedades eléctricas de los aislantes no permiten la conducción de corriente DC. Si un blanco aislante es colocado en un sistema de espurreo DC tipo diodo, la descarga no puede ser sostenida ya que de inmediato se forma una carga superficial de iones positivos sobre la parte del blanco expuesta al plasma [95]. Esta dificultad puede ser superada utilizando una fuente de corriente alterna (AC) en el sistema de espurreo y con este preparar recubrimientos aislantes y semiconductores. En la industria electrónica los sistemas de espurreo por radiofrecuencia (RF) encuentran una amplia aplicación; preparándose desde semiconductores elementales como Si y Ge, compuestos III-V (GaAs, GaSb, GaN y AlN); compuestos II-VI (CdSe y CdS); semiconductores refractarios (SiC); óxidos (SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2) y plásticos [94, 96].

Cuando se utiliza la fuente de corriente alterna y se colocó un material aislante en los electrodos, en el primer medio ciclo la corriente fluye (en el plasma) en un sentido hasta que origina una carga neta en el aislante, para el siguiente medio ciclo el aislante se descarga y el flujo de corriente se invierte provocando que el aislante sea cargado nuevamente. Si la frecuencia de la corriente alterna se incrementa al grado de que el tiempo de carga sea mucho mayor que el periodo AC, la corriente fluye en el plasma todo el ciclo AC. Los equipos comerciales de plasma de RF son diseñados para trabajar a 13.56 MHz , frecuencia asignada para propósitos médicos, industriales y científicos por el Reglamento Internacional de Radiocomunicación [96]. A esta frecuencia, los iones por su masa tienen mayor inercia para responder al campo eléctrico instantáneo que los electrones, lo cual repercute en la cantidad de iones que golpean al blanco. El sistema de espurreo RF requiere una red de ajuste de impedancias entre la fuente de poder y la cámara de la descarga (figura 2.3). Normalmente, la impedancia de la fuente de poder RF es de 50Ω y la impedancia de la descarga gaseosa es del orden de 1 a $10 \text{ k}\Omega$ [95]. La amplitud máxima de la corriente, producida por el campo, se alcanza con la condición de mínimo de la impedancia del circuito AC [97]. Las descargas con electrodos planos pueden operar con presiones considerablemente inferiores a las requeridas en el caso de fuentes continuas. Las presiones típicas son de 5 a 15 mTorr y se cree que esta capacidad para operar a baja presión se debe a dos fenómenos [21]. El primero es el aumento en la tasa de ionización volumétrica y se debe a los electrones oscilantes. El segundo es la reducción en la pérdida de electrones

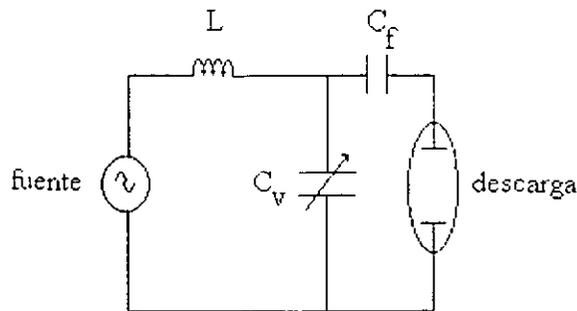


Figura 2.3. Conexión entre la fuente RF y los electrodos a través de una red de ajuste de impedancias. Donde C_v - capacitor variable, C_f - capacitor fijo y L - inductor.

2.4 Plasmas de procesos.

Si tomamos un gas constituido por átomos y/o moléculas (neutros) y le entregamos suficiente cantidad de energía, los átomos comienzan a ionizarse y aparecen en el gas partículas con carga eléctrica (iones y electrones). Cuando el número de partículas cargadas es suficientemente grande como para que el comportamiento dinámico del sistema quede determinado por fuerzas electromagnéticas (de largo alcance) y no por colisiones binarias entre partículas neutras (como en el caso de los gases ideales) decimos que el gas se ha transformado en un plasma. Un plasma es un gas *cuasineutro* de partículas cargadas y neutras que presenta un *comportamiento colectivo* y en el cual la energía potencial de una partícula típica debida a su interacción con su vecino próximo es mucho menor que su energía cinética [21]. El término comportamiento colectivo significa que las interacciones electromagnéticas (de largo alcance) determinan las propiedades estadísticas del sistema. Esto representa una diferencia importante respecto de los gases ideales donde las partículas interactúan sólo a través de choques elásticos. El término cuasineutro significa que desde el punto de vista macroscópico el número de cargas de uno y otro signo es aproximadamente igual.

Los *plasmas de procesos* son los utilizados para la modificación de superficies ya sea por ataque (erosión) o por el depósito de películas delgadas. El empleo de tales plasmas se debe a dos características importantes:

a) en un plasma se producen de manera eficiente especies excitadas y químicamente activas (radicales), las cuales son generadas por los electrones del plasma al colisionar con las distintas especies que lo forman.

b) un plasma genera iones que pueden ser acelerados a energías de 50 a 1000 eV en la vecindad del material a erosionar o a depositar. Esta propiedad permite la existencia del fenómeno de espurreo.

Un parámetro característico de un plasma es la longitud de Debye, relacionado con su habilidad para apantallar potenciales eléctricos. Consideremos una (cualquiera) de las cargas del plasma q_0 , en reposo, en $r=0$; la cual se encuentra rodeada por otras partículas cargadas. El potencial total ϕ a una distancia r , puede considerarse como debido a la carga q_0 y a las restantes partículas del plasma. Este potencial es $\phi = (q_0/r) \exp[-r/\lambda_D]$, donde λ_D es la longitud de Debye [21]. Es decir, además de la dependencia usual del potencial Coulombiano ($1/r$) aparece un factor exponencial que produce un decaimiento mucho más rápido. Como la carga q_0 puede ser cualquiera de las partículas del plasma, puede decirse que cada una de ellas interactúa con aquellas partículas situadas dentro de una esfera cuyo radio es del orden de λ_D . Para los plasmas usados en los sistemas de depósito, $\lambda_D \sim 10^{-2}$ cm es mucho menor que las dimensiones típicas de la cámara donde ocurre el proceso y el número de electrones constante en una esfera de radio λ_D , es $N_D \sim 10^4$ [98]. En un plasma la condición de que $(N_D \lambda_D^{-3})^{-1} \ll 1$ esta relacionada con la condición de que los átomos se mantengan ionizados [21]. Los plasmas usados en la preparación de películas delgadas, en promedio son eléctricamente neutros, es decir, el número de especies negativas es igual al número de especies positivas y los electrones constituyen la mayor parte de las especies negativas. Su grado de ionización es muy bajo, típicamente la razón de iones a especies neutras varía entre 10^{-3} y 10^{-6} [5].

2.5 Fenómenos en el plasma.

En la región de descarga luminosa negativa de un plasma se obtiene la mayor información analítica, ya que en ella se producen la ionización y excitación de las especies del gas por los electrones. Estos últimos son los que determinan el comportamiento de la descarga ya que son ellos principalmente los que adquieren energía cinética del campo eléctrico y la transfieren a las especies pesadas del plasma mediante las colisiones mencionadas.

La transferencia de energía cinética por colisiones elásticas entre electrones y átomos es muy ineficiente dada la gran diferencia de masas [5]. Sin embargo, la transferencia de momento en estas colisiones es muy importante y para un plasma débilmente ionizado (plasma de procesos), determinan en gran medida la función de distribución de energía de los electrones. Esto ocurre porque después de la colisión, la dirección del electrón cambia drásticamente y así, la energía "dirigida" que los electrones ganan por el campo eléctrico se transforma en energía "aleatoria" que puede ser considerada como un calentamiento de los electrones del plasma. Eventualmente se alcanza un estado estacionario donde en promedio, las energías ganada y perdida por los electrones son iguales. Como la energía que los electrones ceden al plasma es pequeña, estos alcanzan temperaturas muy elevadas ($10^4 - 10^5$ K), mientras que las especies pesadas del plasma como son: iones positivos, átomos y moléculas permanecen a temperaturas cercanas a la del ambiente. Las energías típicas de algunos elementos presentes en una descarga DC son: de $\sim 0-25$ eV para electrones, de $\sim 0-2$ eV para iones y de $\sim 3-40$ eV para la radiación electromagnética [99, 5].

Los principales mecanismos de transferencia de energía de los electrones a las demás especies del plasma son las colisiones inelásticas, es decir aquellas que involucran cambios en la energía interna de las especies que colisionan. Las colisiones entre los átomos del

blanco y los electrones del plasma de diferentes energías cinéticas son denominadas por Fang y Marcus [99] colisiones de "primer tipo". Las colisiones entre los átomos del blanco y partículas pesadas iones positivos, átomos y moléculas con una subsecuente transferencia de energía potencial las denominan colisiones de "segundo tipo" (ver Tabla 2.1). En el primer grupo incluyen a la excitación / ionización que involucra especies metaestables, mientras que en el segundo grupo incluyen la interacción con la radiación electromagnética.

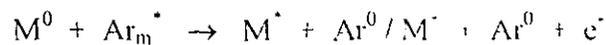
Tabla 2.1 Procesos de Ionización y Excitación en una descarga luminiscente ^a.

I. Excitación primaria / procesos de ionización

A. Impacto electrónico



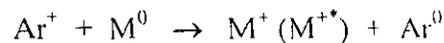
B. Colisiones Penning



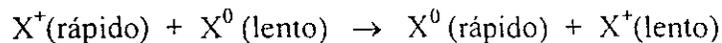
II. Procesos secundarios

A. Transferencia de carga

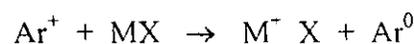
1. Asimétrica



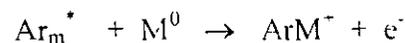
2. Simétrica (resonante)



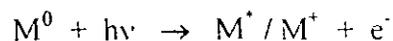
3. Disociativa



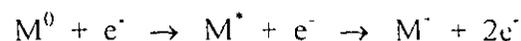
B. Ionización Asociativa



C. Excitación inducida por fotones / ionización



D. Ionización acumulativa



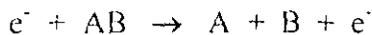
^a M⁰, especie neutra espureada; Ar_m^{*}, átomo metaestable de Ar (por ejemplo); X, cualquier átomo en fase gaseosa.

La clasificación de los procesos dada en la Tabla 2.1 obedece a estudios de los perfiles de absorción atómica de especies espurreadas, en los cuales uno de los dos máximos en la densidad atómica aparece en la región de la interfase *espacio oscuro del cátodo - descarga luminosa negativa*. En esta región del plasma los electrones energéticos y/o los átomos metaestables están concentrados y probablemente sean los causantes del incremento en la disociación del material espurreado. Para la misma región los electrones secundarios emitidos de la superficie del cátodo han sido enfriados por colisiones con partículas pesadas. Mientras que, en la descarga luminosa las poblaciones electrónicas a las energías de ionización atómica son despreciables; por lo tanto, las colisiones del segundo tipo son dominantes.

La relevancia de cada uno de los procesos considerados dependerá de las condiciones de la descarga, así como de la geometría de la fuente empleada de espurreo. Sin embargo, pueden hacerse los siguientes comentarios: la ionización ayuda a mantener la densidad del plasma al producir iones y electrones. La vida media de la mayoría de los estados excitados es muy corta (típicamente 10^{-9} s), por lo que el átomo decae emitiendo un fotón, produciéndose el proceso inverso de la fotoionización [21]. Los estados metaestables, responsables de los procesos Penning, son estados excitados con energías de hasta 20 eV y vidas medias largas (~ milisegundos o más) [5]. En los gases nobles la excitación electrónica requiere una energía muy similar a la necesaria para ionizarlos y por lo tanto la probabilidad (sección eficaz) de ambos procesos es semejante.

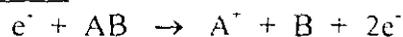
Cuando la especie a espurrear es molecular (AB), algunos de los procesos más importantes son [21]:

Disociación

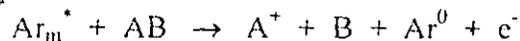


con la cual se forman radicales químicamente reactivos.

Ionización disociativa



Procesos Penning



El conocimiento del plasma a través de los fenómenos que en él se presentan, es un requisito para entender los procesos que ocurren durante el depósito de películas delgadas asistido. Entre las principales técnicas de análisis de plasmas cabe destacar la Espectroscopía de Emisión Óptica (OES del inglés Optical Emission Spectroscopy) que permite identificar las especies excitadas presentes, la Prueba de Langmuir que permite estimar la energía media de las especies cargadas (iones y electrones) así como su densidad, la Espectrometría de Masas con la que se obtienen distribuciones espaciales o temporales de los iones con diferentes razones de masa a carga, la verificación directa del grado de ionización del plasma calculado de diferentes fórmulas [99, 100]. El desarrollo de los láseres de alta intensidad ha permitido implementar la Interferometría-Láser utilizada en el diagnóstico del plasma por dispersión de luz [100].

CAPITULO 3. TECNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS Y PLASMAS.

En el presente capítulo se describen las técnicas de análisis empleadas en la caracterización tanto de las películas como de los plasmas utilizados en su producción. En lo que respecta a las películas, se incluyen las técnicas que permiten lograr los siguientes objetivos: determinar su composición química y estructura, tasa de depósito, así como la determinación de su índice de refracción. Se hace un énfasis especial en las técnicas involucradas en el estudio e identificación de la estructura molecular, como son las espectroscopías Infrarroja y Raman. Ambas técnicas son relativamente accesibles, no destructivas, rápidas y pueden ser aplicadas a películas preparadas sobre diferentes tipos de sustratos. Para el estudio del plasma se eligió una técnica relativamente sencilla, la Espectroscopía de Emisión Óptica, la cual no perturba el proceso de depósito.

3.1 Perfilometría.

Para medir el espesor de una película, la perfilometría representa una técnica relativamente sencilla, sensible y de alta precisión. El perfilómetro mide con gran exactitud las características verticales que van en altura desde más de 100 micras a 50 Å, sobre una amplia variedad de sustratos [101]. Para medir el espesor se necesita solo una pequeña área de sustrato sin depósito. En el perfil obtenido, se observa un escalón que corresponde al paso del sustrato a la película [5]. (Figura 3.1.1)

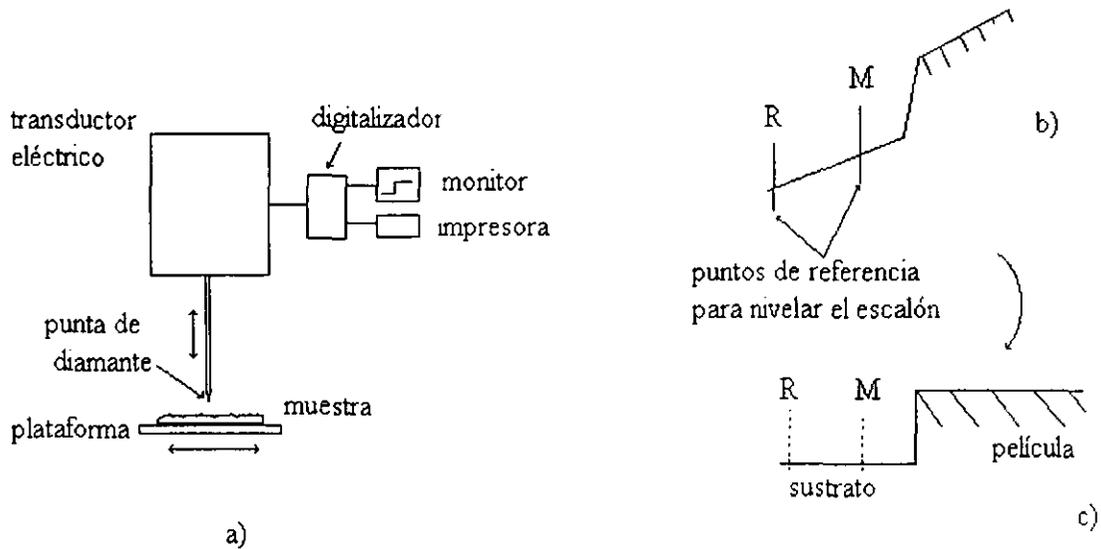


Figura 3.1.1. a) Esquema del funcionamiento del perfilómetro. b) perfil de la película mostrando los puntos de referencia (en el sustrato) para realizar la nivelación y c) perfil de la película después de la nivelación.

Principio de operación. Las mediciones son hechas electromecánicamente moviendo la muestra por debajo de una aguja con punta de diamante. Una plataforma mueve a la muestra, en sentido horizontal, por debajo de la punta de acuerdo a una longitud y velocidad de barrido programadas. La aguja apoyada en la muestra, se desplaza en sentido vertical y recorre la superficie. Un transductor acoplado a la aguja genera señales eléctricas proporcionales al cambio en su posición. Las señales son amplificadas, digitalizadas y almacenadas en la memoria del perfilómetro para exhibición, manipulación, medición e impresión.

El sistema de medición de perfiles es muy sensible al ambiente bajo el cual opera. Por lo cual se recomienda que el perfilómetro sea operado en una área libre de polvo excesivo, corrientes de aire y de vibraciones excesivas. La temperatura ambiente debe estar entre 18° y 24° C. Se debe permitir que el sistema se estabilice al menos 15 minutos después de que es encendido. Además, la plataforma debe ser limpiada con papel, libre de pelusa y abrasivos, con agua desionizada o alcohol grado laboratorio.

La pantalla del monitor muestra tanto el programa de barrido como la gráfica correspondiente a la medición. La resolución horizontal del aparato es directamente proporcional a la velocidad y longitud de barrido. El dato de barrido es tomado a una razón constante de 40 muestras por segundo. Así, para la velocidad media y una longitud de barrido de 50 μm se tiene una resolución horizontal de 0.1 μm /muestra [101].

Ya que el perfilómetro solo detecta cambios de altura en la superficie de la muestra, si la plataforma no esta horizontal, dos puntos que están al mismo nivel en la muestra no lo estarán en la gráfica. La solución consiste en indicarle al programa dos puntos que se sabe se encuentran al mismo nivel. El programa crea una nueva gráfica tomando en cuenta esta nivelación propuesta. Una vez determinado el espesor de la película y con el tiempo de depósito conocido es posible conocer la tasa de depósito. Por perfilometría se pueden determinar también la *Rugosidad Promedio* (R_a), la cual es la rugosidad asociada con las finas irregularidades en la textura de la superficie. Los cursores R y M son usados para definir la parte del perfil donde el cálculo va a ser hecho. Presionando la tecla **RA** se mide R_a determinando una línea promedio o línea central a través de la traza. El software computa la desviación promedio de la línea central y muestra el resultado en la pantalla.

Desventajas de la técnica. Para determinar el espesor se requiere formar un escalón bien definido, lo cual no siempre es posible. Ya que, al producir la película, el material que ayuda a formar el escalón o bien, hace un efecto de "sombra" sobre el sustrato ó permite que haya depósito entre el y el sustrato, debido a imperfecciones o a una adherencia incompleta.

3.2 Elipsometría

Las propiedades ópticas son una indicación útil de los cambios de una muestra directamente relacionados a la densidad, estructura y composición de las películas. La elipsometría es un método conveniente y ampliamente usado para estudiar las propiedades ópticas de las películas [102]. El cálculo del índice de refracción de un material se hace a partir de la medida de los cambios en el estado de polarización de un haz de luz polarizado elípticamente al reflejarse sobre una superficie. Cuando la superficie del material se recubre con una película transparente o semitransparente, es posible calcular el índice de refracción y el espesor de la película a partir de la medida de los cambios mencionados [5]. En el contexto de la elipsometría una película delgada es aquella cuyo intervalo va de espesores de 10 a unos miles de Angstroms, sin embargo este intervalo puede ampliarse en algunos casos. La sensibilidad de un elipsómetro es tal que un cambio en el espesor de la película de unos cuantos Angstroms es usualmente fácil de detectar. La figura 3.2.1 muestra el esquema básico del elipsómetro [5].

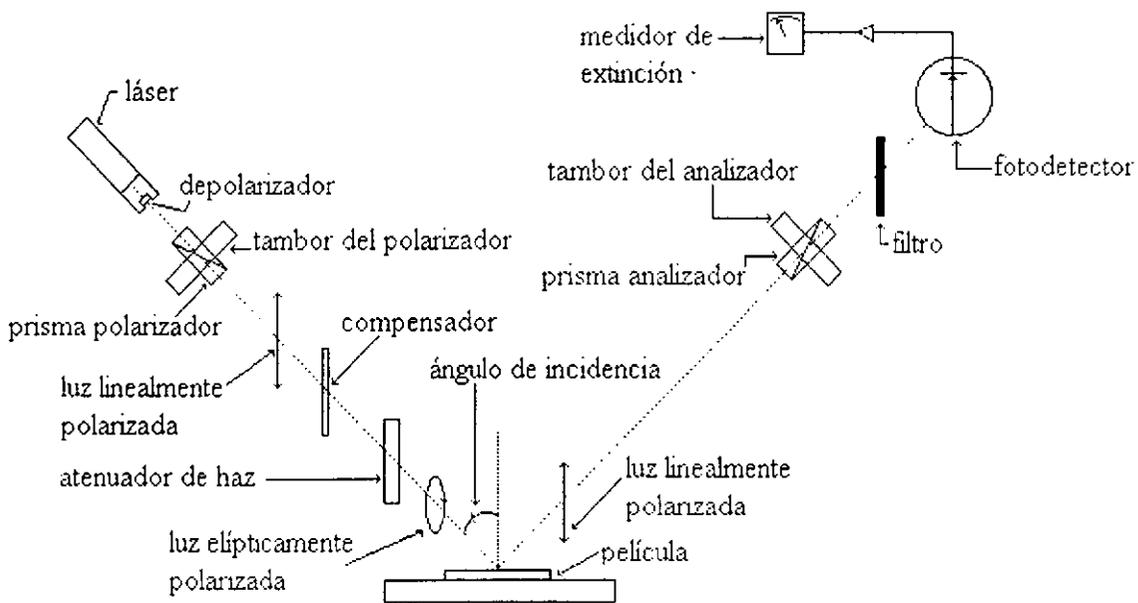


Figura 3.2.1. Esquema de las principales partes de un elipsómetro

Un rayo láser provisto de un depolarizador sirve de *fente de luz* monocromática circularmente polarizada. El *polarizador* (prisma de calcita) sigue a la fuente y polariza linealmente a la luz. Un *compensador de cuarto de onda* se encuentra después del polarizador, este convierte la luz polarizada lineal que emite el polarizador en luz polarizada elípticamente. El compensador es una mica con dos ejes naturales que transmiten las componentes del haz incidente con distinta velocidad, esto desfasa a las componentes (en 90°) y el haz sale elípticamente polarizado.

Después del compensador sigue la *muestra* bajo estudio. La muestra debe tener una pequeña área plana pulida que refleje especularmente la luz incidente. Después de la muestra se encuentra el *analizador* otro prisma de calcita. Tanto el polarizador como el analizador están montados sobre tambores graduados que pueden ser rotados independientemente. Un filtro contiguo al analizador bloquea todas las longitudes de onda excepto la del láser, eliminando los efectos producidos por la iluminación del medio ambiente. Finalmente, el *fotodetector* produce una señal eléctrica proporcional a la intensidad del haz reflejado que es aplicada subsecuentemente al medidor de extinción durante el proceso de extinción. Para llevar a cabo los cálculos de las constantes ópticas se recurre a la siguiente ecuación.

Ecuación fundamental de la elipsometría.

El efecto de la reflexión sobre el estado de polarización de un haz puede ser descrito considerando las componentes del campo eléctrico paralela y perpendicular al plano de incidencia. En el caso de una onda plana monocromática, estas componentes se expresan para la onda incidente como:

$$E_p(t) = E_p \exp[i(\omega t - kz + \alpha_p)] \quad (3.2.1)$$

$$E_s(t) = E_s \exp[i(\omega t - kz + \alpha_s)] \quad (3.2.2)$$

Donde E_p , E_s son las amplitudes paralela y perpendicular respectivamente y α_p , α_s las fases correspondientes, t el tiempo, ω la frecuencia circular, k el número de propagación y z el eje coordenado. Si la diferencia de fase entre las componentes ($\alpha = \alpha_p - \alpha_s$) es 0 ó 180° , el haz estará linealmente polarizado. De otra manera, se dice que el haz está elípticamente polarizado.

Cuando la luz polarizada es reflejada por la muestra, la reflexión de la luz cambia tanto la fase como la amplitud de las componentes de la onda plana incidente. Las componentes de la onda reflejada se denotan por $R_p(t)$ y $R_s(t)$ y satisfacen las ecuaciones 1 y 2, pero con amplitudes R_p y R_s , y fases β_p , β_s . Los coeficientes de reflexión ρ_p y ρ_s se definen como:

$$\rho_m = R_m(t)/E_m(t) \quad m = p, s \quad (3.2.3)$$

Sustituyendo las expresiones correspondientes:

$$\rho_m = (R_m/E_m) \exp [i (\beta_m - \alpha_m)] \quad (3.2.4)$$

Las diferencias de fase $\beta_m - \alpha_m$ no son directamente medibles, sin embargo el cociente ρ_p/ρ_s si es medible y es igual a:

$$\rho_p/\rho_s = (R_p/R_s)(E_p/E_s)^{-1} \exp [i(\beta - \alpha)] \quad (3.2.5)$$

Donde $\beta = \beta_p - \beta_s$ y $\alpha = \alpha_p - \alpha_s$ son las diferencias de fase entre las componentes p y s antes y después de la reflexión. Definiendo:

$$\begin{aligned} \Delta &= \beta - \alpha \\ \text{Tan } \psi &= (R_p/R_s)/(E_p/E_s) \\ \rho &= \rho_p/\rho_s \end{aligned} \quad (3.2.6)$$

la ecuación (5) se puede escribir como:

$$\rho = \text{Tan } \psi e^{i\Delta} \quad (3.2.7)$$

Esta es la ecuación fundamental para determinar el índice de refracción y el espesor de una película delgada mediante la técnica de elipsometría. En la cual básicamente se mide $\text{Tan}\psi$, el cambio en la amplitud relativa, y Δ , el cambio en la fase relativa entre las dos componentes del campo eléctrico producidos por la reflexión. Estas dos cantidades son funciones de las constantes ópticas de la película y del sustrato, del espesor de la película, de la longitud de onda de la luz incidente y del ángulo de incidencia.

Mediciones elipsométricas.

Las mediciones se realizan incidiendo sobre la muestra un haz de luz monocromática de longitud de onda y polarización conocidas y después se analiza el estado de polarización de la luz reflejada. El ángulo de incidencia se escoge igual a 70° que en general da la máxima sensibilidad en la medida del espesor de la película. Para propósitos de medición, el ángulo de reflexión se fija al mismo ángulo de incidencia. La altura de la muestra se ajusta de tal manera que el punto de intersección de los dos ejes ocurra en el material de la muestra situado en una base y de que la superficie de la muestra este normal a la línea vertical central del plano de incidencia. Con esto se asegura que la luz emitida por la apertura del polarizador sea reflejada por la superficie de la muestra hacia la apertura del analizador. Ya que, ciertos ángulos en el polarizador ocasionan que la luz reflejada por la muestra esté linealmente polarizada, cuando esto sucede, el analizador puede ser rotado a una posición para la cual la intensidad del haz detectado sea mínima. Con dos medidas diferentes de los ángulos del polarizador (P_1 y P_2) y el analizador (A_1 y A_2) a los cuales se alcanza el mínimo en el medidor de extinción, se pueden encontrar Δ y ψ . Bajo estas condiciones se puede demostrar que las ecuaciones para Δ y ψ son:

$$\begin{aligned} \psi &= A_1 \\ \Delta &= 90^\circ - 2P_1 \end{aligned} \quad (3.2.8)$$

ó, ya que $A_2 = 180^\circ - A_1$ y $P_2 = 90^\circ + P_1$ las ecuaciones anteriores se pueden escribir como:

$$\begin{aligned}\psi &= [180^\circ - (A_2 - A_1)]/2 \\ \Delta &= 360^\circ - (P_1 + P_2)\end{aligned}\quad (3.2.9)$$

Una vez determinados estos valores, se determinan el índice de refracción y espesor de la película por medio de gráficas, tablas o programas de cómputo.

Resumiendo, la elipsometría es una técnica bastante sensible para determinar propiedades ópticas de superficies y películas delgadas como son el índice de refracción y el espesor de la película. Siendo una técnica muy común en la industria de los semiconductores para la determinación precisa del índice de refracción, así como el estudio de la influencia de la composición química, densidad y estequiometría de las películas dieléctricas [103]. Para el rango visible de frecuencias, el campo eléctrico interacciona con el sólido de tal forma que distorsiona la nube electrónica que rodea cada átomo, induciendo una polarización electrónica dentro del sólido. Una de las consecuencias de esta polarización es un retardo en la velocidad de las ondas de luz al pasar a través del medio [7]. El tamaño de los átomos o iones constituyentes tiene una considerable influencia sobre la magnitud de este efecto: generalmente, entre más grande sea el átomo o ion, mayor será la polarización electrónica, menor la velocidad y mayor el índice de refracción.

De la teoría electromagnética se sabe que en ausencia de polarizabilidad magnética elevada (la mayoría de las sustancias son sólo ligeramente magnéticas en el rango de frecuencias del visible e infrarrojo) la polarización molar está dada por la relación de Lorentz y Lorenz o de Clausius – Mossotti [104]:

$$P_M = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{\rho} \quad (3.10)$$

Donde n es el índice de refracción, M es la masa molecular y ρ la densidad de la sustancia. Para sólidos amorfos y sólidos cristalinos el índice de refracción es isotrópico. Mientras que, para cristales con otras estructuras n es anisotrópico, esto es, el índice es mayor a lo largo de las direcciones que tienen la densidad más alta de iones o átomos.

La precisión de las medidas está sujeta a la precisión del instrumento y a las variaciones reales que pueden tener lugar en la película. Respecto al primer factor, se comprueba que si la muestra no se mueve, se obtiene una buena reproducibilidad entre distintas medidas [5].

3.3 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

Introducción

Las transiciones entre los estados vibracionales de una molécula absorben energía en la región infrarroja del espectro electromagnético. Usualmente, los espectrómetros convencionales de infrarrojo escudriñan la región de 200 a 4000 cm^{-1} [105]. Los parámetros de la estructura molecular, tales como *longitudes de enlace*, *ángulos de enlace*, *momentos dipolares* y *constantes de fuerza*, están relacionados con la resistencia a vibrar que presentan los enlaces entre los átomos. Por lo que, resulta útil estudiar los movimientos vibracionales de las moléculas.

Los átomos de las moléculas presentan individualmente movimientos vibracionales. Para el caso de las moléculas diatómicas sólo es posible un tipo de vibración, correspondiente al alargamiento y compresión del enlace. Las transiciones entre los niveles cuantizados, relacionados con este movimiento vibracional, son estudiadas por las espectroscopias infrarroja y Raman. La mecánica cuántica permite relacionar las frecuencias de vibración observadas con constantes de fuerza características de los enlaces y de las masas de los átomos. Las constantes de fuerza pueden, a su vez, ser relacionadas teóricamente con las funciones de los estados electrónicos de la molécula. Para moléculas diatómicas se utiliza la *aproximación del oscilador armónico*, la cual se describirá en la siguiente sección. Al final de la cual, se presenta la corrección en los niveles de energía que toma en cuenta el hecho de que las moléculas reales no se comportan como osciladores armónicos. A continuación, se presenta una sección sobre las vibraciones en los sólidos. Posteriormente, se da una descripción del espectrómetro empleado para obtener un espectro en el infrarrojo y la identificación de las fases de nitruro de boro.

El oscilador armónico y la espectroscopia vibracional

En esta aproximación al movimiento vibracional de una molécula diatómica, se simula la molécula por medio de un par de masas puntuales (M_1 y M_2) conectadas por un resorte ideal con constante de fuerza k . De la mecánica clásica, un resorte ideal es aquel en el que la fuerza es proporcional al desplazamiento y , dado que la energía potencial es función exclusiva de la distancia relativa (ver apéndice A), la ecuación de movimiento para este oscilador armónico unidimensional es

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{dq}{dt} \right) = - \frac{k}{\mu} q \quad (3.3.1)$$

Donde $q = r - r_e$ es el desplazamiento a partir de la distancia de equilibrio internuclear. $\mu = (M_1 M_2) / (M_1 + M_2)$ es la masa reducida del sistema.

Las soluciones para esta ecuación son:

$$q = A \cos (k/\mu)^{1/2} t \quad (3.3.2)$$

El periodo τ es el tiempo requerido para completar una oscilación y es igual al recíproco de la frecuencia del oscilador ν , que queda dada por

$$\nu = \frac{1}{\tau} = \frac{1}{2\pi} (k/\mu)^{1/2} \quad (3.3.3)$$

Para resolver el problema en mecánica cuántica, se encuentran las energías permitidas y las funciones de onda del operador Hamiltoniano [106, 107], esto es, se resuelve la ecuación de valores propios (ver apéndice A) para dar

$$E_\nu = \left(\nu + \frac{1}{2}\right) h\nu, \quad \text{donde } \nu \text{ es un número entero} \quad (3.3.4)$$

Donde la energía del sistema se restringe al conjunto discreto de valores $1/2, 3/2, 5/2, \dots$ multiplicando la energía $h\nu$ asociada con la frecuencia clásica de oscilación, h es la constante de Planck.

En la espectroscopia infrarroja se observan transiciones entre los estados vibracionales permitidos. La regla de selección para transiciones dentro del contexto de la aproximación del oscilador armónico es $\Delta\nu = \pm 1$. Con esto, las transiciones permitidas están dadas por

$$\omega_\nu = (E_{\nu+1} - E_\nu) / hc \quad (3.3.5)$$

Donde $\omega_\nu = \nu/c$ es la frecuencia de vibración fundamental en unidades de número de onda. Debido a que el espaciamiento energético entre la mayoría de los niveles vibracionales es mucho mayor que KT a temperatura ambiente, sólo el estado vibracional más bajo tiene una población apreciable a esta temperatura.

Para moléculas reales hay que hacer una corrección del movimiento vibracional debido a la *no armonicidad* de la vibración. El efecto de la *no armonicidad* puede ser tratado cuantitativamente utilizando la teoría de perturbaciones [105]. Obteniéndose la expresión para la frecuencia del ν -ésimo estado

$$\omega_\nu = \left(\nu + \frac{1}{2}\right) \omega_e - \omega_e x_e \left(\nu + \frac{1}{2}\right)^{1/2} \quad (3.3.6)$$

ω_e es la energía vibracional de la molécula en ausencia de cualquier no armonicidad, $\omega_e x_e$ es la constante de no armonicidad. Ambas, pueden ser calculadas a partir de la frecuencia fundamental (ω_0) y las frecuencias de varios armónicos (transiciones con $\Delta\nu = \pm 2, 3, \dots$).

En cuanto a las transiciones permitidas en el infrarrojo, para que lo sean el momento dipolar de la molécula debe experimentar un cambio durante un ciclo vibracional [105]. La intensidad de las bandas infrarrojas de absorción se determina por este cambio y, de acuerdo con cálculos teóricos, es directamente proporcional al cuadrado de la primera derivada del momento dipolar respecto a la distancia internuclear [108].

Es importante recordar que en cualquier molécula real, la vibración y la rotación se producen al mismo tiempo. También, que las transiciones ocurren entre cierto número de subniveles rotacionales en los estados vibracionales inicial y final. Esto ocasiona que se tengan espectros vibracionales-rotacionales con picos agudos para las moléculas diatómicas ligeras y espectros vibracionales de bandas para las moléculas diatómicas pesadas.

Al comparar un gran número de espectros de moléculas diferentes, se ha encontrado que las bandas vibratorias de ciertos grupos de átomos poseen frecuencias iguales o cercanas

independientemente de los grupos vecinos. Tales bandas de absorción se denominan características [108, 109]. La energía de vibración característica está concentrada en general en cierto enlace de modo que el enlace covalente $X - Y$ en una molécula puede ser considerado aproximadamente como una molécula diatómica.

Los principales tipos de vibraciones se subdividen en las vibraciones de valencia y las vibraciones de deformación. *Las vibraciones de valencia* (o *estiramiento*) exigen para su excitación una energía relativamente grande y aparecen en una región de frecuencias relativamente altas. *Las vibraciones de deformación*, es decir, las vibraciones que producen variaciones de los ángulos entre los enlaces exigen gastos menores de energía y por tanto aparecen en una región de frecuencias menores. Las regiones de vibración de unos enlaces pueden superponerse sobre las regiones de vibración de otros enlaces. Las vibraciones de valencia se subdividen en simétricas y asimétricas, y las vibraciones de deformación se subdividen en las vibraciones de torsión, pendulares, planares, etc.

Espectroscopía vibracional en sólidos

Mientras que en sólidos amorfos el estudio de los movimientos vibratoriales de los átomos se apoya en el análisis de las vibraciones de enlaces entre dos átomos o moléculas sencillas; en los sólidos cristalinos debido a la simetría traslacional, de las celdas unitarias que lo constituyen, se requiere un tratamiento que considere dicha simetría. A continuación se darán los principales resultados, omitiendo el desarrollo completo que puede ser encontrado en la literatura de dinámica de redes [110]. Las ideas básicas son introducidas considerando una cadena lineal. Sea una red consistiendo de un número infinito de partículas idénticas igualmente espaciadas de masa M , situadas a lo largo de una línea recta (figura 3.3.1). Se asume que las partículas se mantienen juntas por fuerzas elásticas obedeciendo la Ley de Hooke. La distancia de equilibrio entre las partículas se denota por a . Las partículas pueden vibrar *longitudinalmente* (a lo largo de la cadena) o *transversalmente* (a ángulos rectos de la cadena). Considerando el primer tipo de vibraciones y solo la interacción entre vecinos cercanos, resolviendo la ecuación de movimiento se tiene para la frecuencia angular, la *relación de dispersión*

$$\omega = \omega_0 \left| \frac{\sin qa}{2} \right| \quad (3.3.7)$$

Donde q es el vector de onda, $\omega_0 = [4M^{-1}U''(a)]^{1/2}$, U'' es la segunda derivada de la energía de interacción, entre un par de partículas, con respecto a la distancia entre ellas y el subíndice L denota el hecho de que las vibraciones son longitudinales. ω es una función periódica de q con periodo $2\pi/a$.

Con respecto a las *vibraciones transversales* de una cadena infinita, no basta considerar la interacción de fuerzas centrales, $U=U(r)$, para dar lugar a vibraciones transversas armónicas. De hacerlo la ecuación de movimiento de la cadena que vibra transversalmente será muy diferente de la de una cadena que vibra longitudinalmente. Por lo que el tipo usual de modos transversos no son explicados sobre la base de fuerzas centrales y la aproximación armónica solamente.

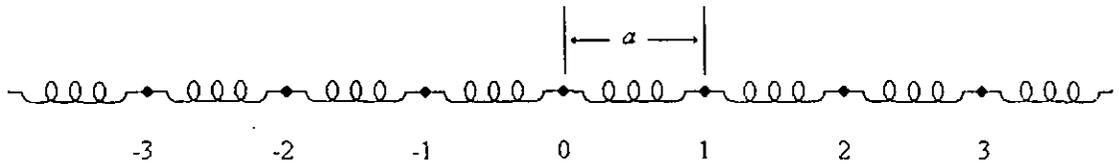


Figura 3.3.1. Cadena formada de partículas idénticas e igualmente espaciadas, mantenidas juntas por fuerzas elásticas.



Figura 3.3.2. Vibraciones transversales de una cadena unidimensional formada por partículas idénticas igualmente espaciadas. Los círculos sólidos y abiertos representan las posiciones de equilibrio y desplazadas de este de las partículas, respectivamente.

Sin embargo, ya que las vibraciones transversales son observadas, debe existir alguna otra fuerza restauradora; y es la llamada *fuerza angular*. Esta fuerza depende del ángulo que hace la línea de unión de las partículas en movimiento con la posición de equilibrio de la línea (ver figura 3.3.2). Si la fuerza angular es proporcional a θ , esta va a estar siempre dirigida hacia el sitio de equilibrio y por lo tanto actuará normalmente a la dirección de la cadena. Tomando solo la interacción entre vecinos cercanos y resolviendo la ecuación de movimiento correspondiente, se obtiene la siguiente relación de dispersión

$$\omega = \omega_{oT} \left| \sin \frac{qa}{2} \right| \quad (3.3.8)$$

Donde $\omega_{oT} = [4M^{-1} a^{-1} f_T]^{1/2}$ y f_T es una constante. En general, para una cadena lineal de partículas idénticas habrá una *rama longitudinal* y dos *ramas transversales* correspondientes a las dos direcciones perpendiculares, mutuamente independientes, de vibración de las partículas. Las frecuencias ω_{oT} y ω_{oL} corresponden al valor máximo para cada tipo de vibración, más allá del cual las ondas no se propagan a través de la cadena. En ambos casos, cuando la longitud de onda es grande comparada con la distancia interplanar, $qa \ll 1$. La frecuencia es proporcional al vector de onda q , y la cadena se

comporta como una cuerda continua. Además, las relaciones de dispersión permanecen iguales, si sustituimos a q por $q_m = q + 2\pi m a^{-1}$ ($m = \pm 1, \pm 2, \dots$). Por lo que, el estado de vibración de un arreglo de masas puntuales correspondiente a un vector de onda q será idéntico al estado correspondiente a cualquiera de los otros vectores de onda $q + 2\pi m a^{-1}$. Así, si se desea tener una correspondencia uno a uno entre los estados de vibración de una red y el vector de onda q , este último debe ser confinado a un rango de valores de ancho $2\pi/a$. Usualmente se elige el rango (conocido como la *primera zona de Brillouin*)

$$-\pi a < q \leq \pi a \quad (3.3.9)$$

Los valores positivos del vector de onda corresponden a ondas viajando en la dirección positiva de x y los valores negativos del vector de onda corresponden a ondas propagándose en la dirección negativa de x . En las fronteras de la zona de Brillouin la ecuación corresponde a una onda estacionaria y los átomos alternos se mueven en fase opuestas.

Cadena lineal diatómica. En esta cadena el espaciamiento entre los átomos es uniforme, como en la figura 3.3.1, sólo que los átomos alternos tienen diferente masa. Se asumen, solo las interacciones entre vecinos cercanos y vibraciones transversales. Asumiendo un movimiento ondulatorio simple en el cual ambos tipos de partículas participan, se tiene como soluciones de las ecuaciones de movimiento una onda de amplitud A propagándose solo a través de las partículas de masa M ; y otra onda (de la misma frecuencia y longitud de onda) de amplitud B propagándose a través de las partículas de masa m . Las soluciones no triviales de las ecuaciones de movimiento son

$$\omega_{\pm}^2 = f_T a^{-1} [(m^{-1} + M^{-1}) \pm \{ (m^{-1} + M^{-1})^2 - 4m^{-1}M^{-1} \cos^2 qa \}^{1/2}] \quad (3.3.9)$$

La gráfica de ω vs. q se divide en dos ramas (figura 3.3.3). La rama para la cual $\omega = [2\alpha (M+m)/(Mm)^{-1}]^{1/2} = \omega_1$ en $q = 0$ es llamada la *rama óptica*, ya que las frecuencias en esta rama son del orden de las frecuencias infrarrojas. La otra rama en la cual $\omega = 0$ en $q = 0$ es llamada la *rama acústica*, ya que sus frecuencias correspondientes son del mismo orden que el de las vibraciones acústicas. El rango de la primera zona de Brillouin es $-\pi(2a)^{-1} < q \leq \pi(2a)^{-1}$, donde $2a$ corresponde a la longitud de la "celda unitaria".

La razón de amplitudes (A/B) es dada por

$$(A/B)_{\pm} = (2M \cos qa)^{-1} [(M - m) \mp (M^2 + m^2 + 2 \cos 2qa)^{1/2}] \quad (3.3.10)$$

Donde los signos superior e inferior corresponden a las ramas óptica y acústica respectivamente. La razón de las amplitudes es siempre real, lo que indica que la diferencia en fase entre las dos ondas es cero o π , dependiendo de si A/B es mayor o menor que cero.

En el límite de longitudes de onda largas ($q \rightarrow 0$), usando $\cos 2qa \approx 1 - 2q^2 a^2 + \dots$ tenemos

$$(A/B)_{+} \approx -(m/M) [1 - 2^{-1}(M - m)(M + m)^{-1} q^2 a^2] \quad \text{para la rama óptica} \quad (3.3.11)$$

$$(A/B)_{-} \approx 1 + 2^{-1}(M - m)(M + m)^{-1} q^2 a^2 \quad \text{para la rama acústica} \quad (3.3.12)$$

Para $q = 0$, la razón (A/B) es igual a $-(m/M)$ y 1 para la rama óptica y acústica respectivamente. Considerando la rama acústica, en el límite $q \rightarrow 0$ las partículas de diferentes masas vibran con igual amplitud y sin diferencia de fase; todas las partículas son desplazadas por la misma cantidad en la misma dirección. La longitud de onda es infinita y la red es desplazada como un todo y la frecuencia es cero (figura 3.3.3). En cuanto a la rama óptica, para ondas con $q \rightarrow 0$, las partículas de masas M y m vibran fuera de fase por 180° , lo que implica que sus desplazamientos son en direcciones opuestas. Sin embargo, el centro de masa de dos partículas vecinas permanece estacionario. Para $q \rightarrow 0$ la rama óptica representa el movimiento interno de las partículas en la celda unitaria. Ya que las partículas oscilan en antifase, las vibraciones son fuertemente dipolares, lo que permite un fuerte acoplamiento a un campo de radiación [112].

Otro caso límite es el de las vibraciones de la red para vectores de onda cercanos a la frontera de la zona de Brillouin, esto es, $|q| \approx \pi/2a$. En la frontera

$$\omega^2 = \alpha [(m^{-1} + M^{-1}) \pm (m^{-1} - M^{-1})] \quad (3.3.13)$$

Para la rama óptica $\omega = (2\alpha/m)^{1/2} \equiv \omega_o$ y para la rama acústica $\omega = (2\alpha/M)^{1/2} \equiv \omega_a$. Ya que se asumió $M < m$, las ondas con frecuencias $\omega_3 < \omega < \omega_2$ y $\omega > \omega_1$ no se propagan a través de la red. La razón de las amplitudes A/B va a cero para la rama óptica y va a infinito para la rama acústica. Así, en la frontera de la zona de Brillouin solo un grupo de partículas oscila. Para la rama óptica las partículas ligeras son las que oscilan.

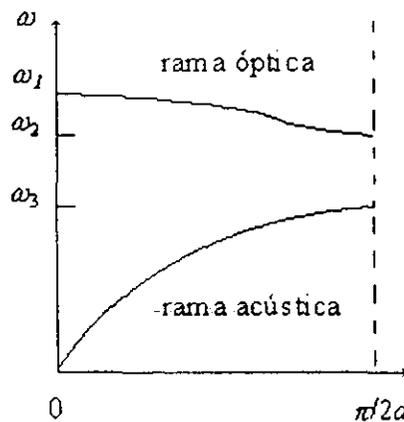


Figura 3.3.3. Ramas óptica y acústica de la relación de dispersión para una red unidimensional de átomos espaciados uniformemente (los átomos alternos tienen masa diferente). Se muestran las frecuencias límites a $q = 0$ y $q = q_{max} = \pi/2a$.

Hasta aquí se han considerado sólo las vibraciones transversas de las partículas. Al igual que para la cadena simple, aquí también existen un modo longitudinal y dos modos transversos mutuamente perpendiculares de vibración de la cadena. En este caso, debido a

la simetría, los dos modos transversos serán degenerados. Obteniéndose, 6 ramas, tres acústicas y tres ópticas. En general, si hay r partículas en una celda unitaria habrá $3r$ ramas, 3 acústicas y $3r - 3$ ópticas.

Vibraciones de la red en tres dimensiones

El análisis de las vibraciones de la red tridimensional es llevado a cabo por diferentes métodos. Los cuales emplean varios modelos para describir las fuerzas entre los átomos y extienden las interacciones un número diferente de átomos. Por ejemplo, el modelo de Born y Von Karman esta basado en *fuerzas centrales* para una red cúbica [113]. De manera que para analizar el espectro vibracional de los sólidos cristalinos de una manera "más sencilla" se recurre a la *Teoría de Grupos Espaciales* [112]. Un tratamiento formal de este tema se puede encontrar en el libro de Decius y Hexter [114]. La consideración principal es que todas las celdas unitarias experimentan el mismo campo eléctrico, debido a que las dimensiones de la celda unitaria son pequeñas comparadas con las longitudes de onda de la radiación usada para observar espectros vibracionales. En el análisis se emplean tablas que contienen los modos de vibración ópticos correspondientes a las bandas activas en el Raman o en el Infrarrojo [115]. Comúnmente, el espectro de bandas de absorción IR de una muestra es obtenido utilizando un espectrómetro *por Transformada de Fourier*, que a continuación se describe.

Espectrómetro Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)

El componente principal de la mayoría de los espectrómetros FTIR es un *interferómetro de Michelson*, el cual se muestra esquemáticamente en la figura 3.3.4. El dispositivo consiste de dos espejos cuyos planos son perpendiculares. Uno de estos espejos esta fijo y el otro se mueve, usualmente a una velocidad constante. Entre los espejos está un *divisor de haz*, en el cual idealmente el 50 % de la radiación incidente es reflejada a uno de los espejos (el espejo fijo en la figura 6) y el 50 % es transmitido al otro espejo. La radiación viaja hacia y de cada uno de los espejos y se recombina en el divisor de haz donde, en promedio, 50 % de cada haz regresa a la fuente y no es observado y 50 % es pasado al compartimiento de la muestra y por lo tanto al detector [116].

Sobrepuesto a cada haz está un patrón de interferencia, el origen del cual a continuación se explica.

Si la luz colimada de número de onda ν^* es pasada dentro del interferómetro, tomará lugar una interferencia constructiva cada vez que la diferencia de trayectoria entre el haz que va al espejo fijo y el haz que va al espejo móvil, x , sea un número entero de longitudes de onda, esto es cuando:

$$x = n / \nu^*, \quad [\text{cm}] \quad (3.3.14)$$

Donde n es un entero. En este caso, para un divisor de haz ideal, la señal entera de la fuente va al detector y ninguna señal regresa a la fuente. Si por otro lado:

$$x = \frac{2n + 1}{2\nu^*}, \quad [\text{cm}] \quad (3.3.14)$$

Toda la señal regresa a la fuente y ninguna señal es observada en el detector.

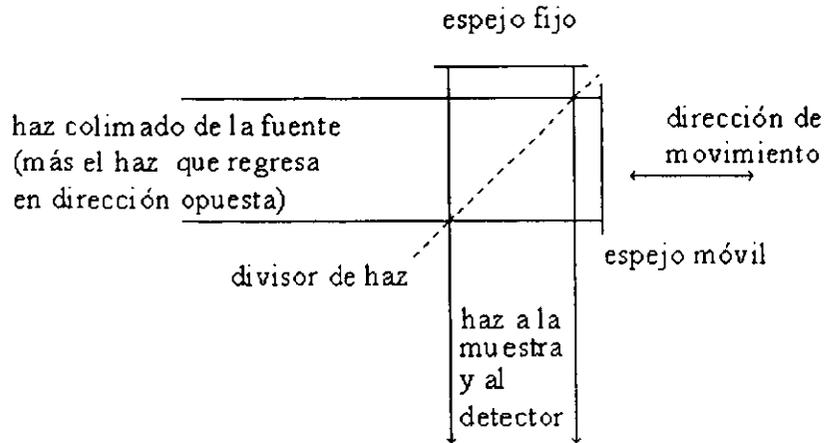


Figura 3.3.4. Interferómetro de Michelson

Para una diferencia de trayectoria óptica, x , la señal en el detector es dada por:

$$I(x) = 0.5 I(\nu^*) [1 + \cos(2\pi \nu^* x)] \quad (3.3.15)$$

El primer término de la suma se refiere a la componente d. c., la cual es la intensidad de corriente promedio pasando por el detector, el segundo término, es la componente a. c. y es conocida como el *interferograma*. La transformada de Fourier del coseno del interferograma da el espectro $I(\nu^*)$

Para una fuente emitiendo un espectro continuo, el interferograma está dado por:

$$I(x) = 0.5 \int_{-\infty}^{+\infty} I(\nu^*) \cos(2\pi \nu^* x) d\nu^* \quad (3.3.16)$$

Esta ecuación es válida para un divisor de haz cuya reflectancia y transmitancia sean ambas iguales al 50 %. En general, la intensidad en cada número de onda debe ser multiplicada por la *eficiencia del haz divisor*, dada por:

$$\eta(\nu^*) = 4 R(\nu^*) T(\nu^*) \quad (3.3.17)$$

donde $R(\nu^*)$ y $T(\nu^*)$ son la reflectancia y transmitancia para el número de onda ν^* . Además, $I(x)$ debe ser medida por un detector cuya respuesta, $V(\nu^*)$, también, es una función del número de onda. El interferograma *medido* (en voltios), puede por lo tanto ser representado por la expresión:

$$V(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} B(\nu^*) \cos(2\pi\nu^* x) d\nu^* \quad (3.3.18)$$

donde:

$$B(\nu^*) = 0.5 I(\nu^*) \eta(\nu^*) V(\nu^*) \quad (3.3.19)$$

Finalmente, debido al retraso en fase $\theta_{\nu^*} = \theta(\nu^*)$ introducido por el amplificador, y a la dispersión por el divisor de haz, no todos los números de onda están en fase cuando la diferencia en trayectoria es cero, tal que la ecuación (3.3.18) debe ser cambiada a:

$$V(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} B(\nu^*) \cos(2\pi\nu^* x + \theta_{\nu^*}) d\nu^* \quad (3.3.20)$$

la cual escrita en la forma usual en la cual el interferograma es representado, queda:

$$V(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} B(\nu^*) \exp(+2\pi i \nu^* x) d\nu^* \quad (3.3.21)$$

el espectro $B(\nu^*)$ es entonces calculado computando la transformada de Fourier compleja de $V(x)$:

$$B(\nu^*) = \int_{-\infty}^{+\infty} V(x) \exp(-2\pi i \nu^* x) dx \quad (3.3.22)$$

Los límites de integración en (3.3.22), no se pueden realizar en la práctica, ya que ningún espejo puede ser trasladado, sobre una distancia infinita. El efecto de medir sobre una diferencia de trayectoria óptica finita es limitar la resolución $\Delta\nu^*$ del espectro. Si la diferencia de trayectoria óptica del interferograma es X , la resolución es dada por:

$$\Delta\nu^* = 1/X, \quad [\text{cm}^{-1}] \quad (3.3.23)$$

La mayoría de los instrumentos de IR convencionales emplean una fuente conocida como Globar. Esta consiste de una barra de carburo de silicio sintético, elevada a una temperatura de 1500 K por el paso de una corriente eléctrica a lo largo de ella. Un haz divisor de KBr cubierto de germanio y un detector piroeléctrico de sulfato de triglicina (TGS). Aunque dependiendo de la aplicación, tanto la fuente como el detector pueden ser cambiados.

Ventajas de la espectrometría de Fourier

Una de las ventajas de los espectrómetros FTIR sobre los que emplean monocromador de rejilla es la relacionada con el hecho de que la información de todos los elementos de resolución en el espectro es adquirida simultáneamente con un espectrómetro de Fourier mejor que secuencialmente por un monocromador. En términos de tiempo, para la misma razón señal - ruido (SNR) medir un espectro con un monocromador de rejilla requiere de 15 minutos. Mientras que a un FTIR solo le toma unos segundos hacerlo. En términos de sensibilidad, si se toma un espectro en el mismo tiempo, la SNR del espectrómetro FTIR es 30 veces mayor que para el otro instrumento. Un instrumento FTIR es muy versátil, puede por ejemplo, convertir un espectro de transmitancia a un formato de absorbancia lineal.

Las desventajas al utilizar un instrumento FTIR están relacionadas con las limitaciones en la selección de los detectores, lo cual influye en el cumplimiento de las ventajas mencionadas. En el caso del interferómetro de Michelson su estabilidad se ve afectada por vibraciones severas presentes en el ambiente.

La espectroscopía FTIR al igual que otras técnicas en el infrarrojo son no destructivas y pueden ser aplicadas a muestras gaseosas, líquidas y sólidas [111]. Generalmente, se complementa con otras técnicas de análisis, como la difracción de electrones, la espectroscopía Raman, etc.

Identificación de las fases de nitruro de boro

La espectroscopía FTIR es usada como herramienta de caracterización principal para identificar las fases presentes en las películas de nitruro de boro [41]. Kester y Messier estimaron el porcentaje de fase cúbica en las películas midiendo las alturas relativas de los picos, a 1080 cm^{-1} (cúbico) y 1400 cm^{-1} (hexagonal). Johansson *et al.* determinaron el contenido relativo de c-BN en películas de BN por la razón entre las alturas de los picos de absorbancia en los espectros FTIR $I(\text{c-BN})/I(\text{h-BN})$. Donde $I(\text{c-BN})$ es la altura del pico cerca de 1065 cm^{-1} asociado con el B-N enlazado sp^3 en el c-BN e $I(\text{h-BN})$ es la altura del pico cerca de 1400 cm^{-1} asociado con el modo de estiramiento en el plano del B-N enlazado sp^2 en el h-BN [117]. Weber *et al.* utilizaron la misma relación asociando $I(\text{c-BN})$ a la banda $1050\text{-}1070\text{ cm}^{-1}$ y $I(\text{h-BN})$ a la banda en 1380 cm^{-1} [118].

El contenido de fase cúbica (C_{BN}), presente en las películas de BN, se estima a partir de las intensidades de absorción correspondientes a los modos de estiramiento cúbico y hexagonal, a través de la siguiente ecuación:

$$C_{\text{BN}} = I_c / [(I_c + I_h)] \times 100\% \quad (3.3.24)$$

Donde I_c es la intensidad de absorción del modo de estiramiento de la fase cúbica en la región $1050 - 1110\text{ cm}^{-1}$ del espectro FTIR. I_h es la intensidad de absorción del modo de estiramiento de la fase hexagonal en la región $1380 - 1400\text{ cm}^{-1}$.

El parámetro C_{BN} sobrestima el contenido de c-BN en alrededor de un 5 % [119]. Sin embargo, en el caso que se requiera estudiar su comportamiento con respecto a ciertas variables, condiciones de depósito, composición y propiedades físicas de las películas, la ecuación resulta ser suficientemente exacta [120, 121, 122].

Jäger *et al.* describen un método para el cálculo del contenido de c-BN como la razón de las fracciones de volumen de las fases enlazadas sp^2 y sp^3 [123]. Consideran que la estimación empírica dada por la ecuación (3.3.24) no es útil debido a que no es considerada la influencia del efecto de interferencia de la película delgada sobre el espectro de transmisión. Además, dicha estimación requiere una correlación lineal entre la intensidad de transmisión y la concentración que no cumple la ecuación de Bouguer-Lambert-Beer [108]. El método toma en cuenta la diferencia en densidad entre las fases hexagonal y cúbica y la diferencia en la fuerza del oscilador entre los modos activos IR 1080 cm^{-1} y 1390 cm^{-1} . En el capítulo cinco de esta tesis se parte de este trabajo, con algunas variantes, para hacer el cálculo del contenido de fase cúbica presente en las películas.

3.4 Espectroscopía de Microsonda Raman.

Introducción

Debido al desarrollo de láseres como fuentes de luz casi monocromática, la espectroscopía Raman ha llegado a ser una técnica muy valiosa para el estudio de las propiedades vibracionales de los átomos y moléculas en diferentes tipos de materiales. Sólidos, líquidos y gases pueden ser estudiados por esta técnica sin requerimientos técnicos especiales o preparación previa de la muestra. Aunado a esto, el desarrollo durante la última década de filtros holográficos y nuevos tipos de detectores, han permitido que la instrumentación Raman evolucione rápidamente. Esta evolución se refleja en espectrómetros modernos mucho más rápidos, una razón señal a ruido más alta y una óptica simplificada. Lo que ha permitido la construcción de nuevos espectrómetros dedicados al micro-Raman, los cuales generalmente usan láseres con potencias de mW [124].

La dispersión Raman ocurre debido tanto a todas las excitaciones elementales en los sólidos (fonones, polaritones, plasmones, etc.) como debido a rotaciones y vibraciones moleculares, por lo que la interpretación de un espectro requiere de modelos detallados para la física de los sistemas de dispersión. A continuación, se presenta un resumen del tratamiento teórico del mecanismo de dispersión de luz, un desarrollo más completo puede encontrarse en la referencia [125].

Dispersión de luz

En la espectroscopía Raman, se hace pasar a través de la muestra un haz muy intenso de luz monocromática (generalmente un láser) y se analiza la luz dispersada en ciertos ángulos (90° , 180° , etc.) con respecto al rayo incidente de acuerdo a la frecuencia. Como se muestra en la figura 3.4.1.

Modelo Básico de dispersión Raman

La onda electromagnética $E_0 e^{-i\omega t}$ entra al medio y la respuesta es:

- el momento dipolar $\mathbf{p} = \alpha \mathbf{E}$ para moléculas libres o para celdas unitarias de los cristales;
- la polarización macroscópica $\mathbf{P} = \chi \cdot \mathbf{E}$ para los sólidos en general. La polarizabilidad α y la susceptibilidad χ son las "funciones respuesta" (los vectores se indican con letras negritas).

La polarización dispersante entonces esta dada como

$$\mathbf{P}(t) = \chi \cdot \mathbf{E}_0 \cos \omega t \quad (3.4.1)$$

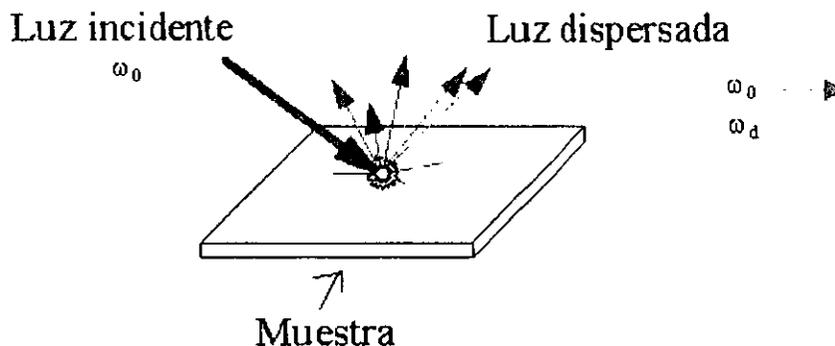


Figura 3.4.1. Esquema simplificado de la dispersión de la luz por una muestra. La mayoría de la radiación se dispersa elásticamente o se *refleja* de la muestra a la misma frecuencia ω_0 de la radiación incidente. Cerca de un fotón en un millón (0.0001%) se dispersa de dicha muestra a una frecuencia ligeramente cambiada ω_d de la frecuencia incidente.

Considerando al medio (muestra) como constituida por un gran número de dipolos de Hertz, la intensidad irradiada en todo el espacio es [126]

$$I \sim \overline{|\vec{P}|^2} = \frac{1}{2} \omega^4 \cdot |\chi|^2 \cdot E_0^2 \quad (3.4.2)$$

Donde E_0^2 y ω corresponden a la intensidad y frecuencia del láser respectivamente. En general, ambas son constantes. El factor $|\chi|^2$ es esencial en la determinación de las intensidades relativas en el espectro dispersado. Por lo tanto, discutir las intensidades de dispersión Raman, significa discutir la susceptibilidad χ como una función de las coordenadas normales, de la frecuencia, de un campo eléctrico, etc. Las frecuencias propias ω_p del sistema dispersante son valores propios de las coordenadas normales Q_p que describen posibles vibraciones de moléculas libres o de celdas unitarias. Debido a la conservación de momento la dispersión de la luz tiene lugar en el límite de ondas grandes fonónicas [125]. Si $\chi = \text{const.}$ Solo hay "dispersión de Rayleigh". De otra manera si la susceptibilidad es una función de las coordenadas normales de vibración, $\chi = \chi(Q_p)$, entonces podemos expandir la susceptibilidad en series de potencias. Tal que, si $Q = Q_0 \cdot \cos\omega_p t$ y nos limitamos por simplicidad a discutir una coordenada normal:

$$\chi \approx \chi_0 + (\partial\chi/\partial Q) Q_0 \cos\omega_p t + \frac{1}{2} (\partial^2\chi/\partial Q^2) Q_0^2 \cos^2\omega_p t + \dots \quad (3.4.3)$$

Sustituyendo en (3.4.1) y usando algunas funciones trigonométricas obtenemos

$$P = \chi_0 \cdot E_0 \cos\omega t + \text{término Rayleigh}$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{1}{2}(\partial\chi/\partial Q) Q_0 E_0 \cos(\omega + \omega_p) t \quad + \quad \frac{1}{2}(\partial\chi/\partial Q) Q_0 E_0 \cos(\omega - \omega_p) t \quad + \\
& \quad \text{dispersión Raman anti-Stokes} \quad \quad \quad \text{dispersión Raman Stokes} \\
& + \frac{1}{8}(\partial^2\chi/\partial Q^2) Q_0^2 E_0 \cos(\omega + 2\omega_p) t \quad + \quad \frac{1}{8}(\partial^2\chi/\partial Q^2) Q_0^2 E_0 \cos(\omega - 2\omega_p) t \quad + \dots \quad (3.4.4) \\
& \quad \text{primeros armónicos de anti-Stokes} \quad \quad \quad \text{primeros armónicos de Stokes}
\end{aligned}$$

Además de la dispersión Rayleigh en la frecuencia ω del láser incidente, también hay dispersión en las frecuencias $\omega \pm \omega_p$, $\omega \pm 2\omega_p$, etc. Estas son las líneas Raman "anti-Stokes" y "Stokes" para la vibración fundamental ω_p , primera armónica $2\omega_p$, etc.

En la práctica, las intensidades relativas anti-Stokes y Stokes no son iguales. De hecho, la línea Stokes (la más intensa) es la que se observa [127]. Lo cual no es predicho por el modelo sencillo expuesto anteriormente. Esta situación es resuelta en la siguiente teoría.

Teoría semiclásica del Mecanismo de Dispersión de Luz

En términos del diagrama de energía la creación de un fonón de frecuencia ω_p (proceso Stokes) o su aniquilación (proceso anti-Stokes) se ilustra en la figura 3.4.2. El fotón del haz del láser, con energía $\hbar\omega_i$, excita un nivel de energía virtual del sistema, el cual en el caso de dispersión Raman no-resonante está muy lejos de algún estado vibracional o electrónico [128]. El sistema entonces cae al nivel excitado ϵ_p , emitiendo un fotón Stokes $\hbar\omega_s$, mientras se crea simultáneamente un fonón $\epsilon_p = \hbar\omega_p$. Este es el proceso Stokes. Si por otro lado, el fotón $\hbar\omega_i$ encuentra al sistema en un estado excitado ϵ_p , este puede bajo el proceso de dispersión caer al nivel fundamental mientras es destruido un fonón $\epsilon_p = \hbar\omega_p$. Este es el proceso anti-Stokes.

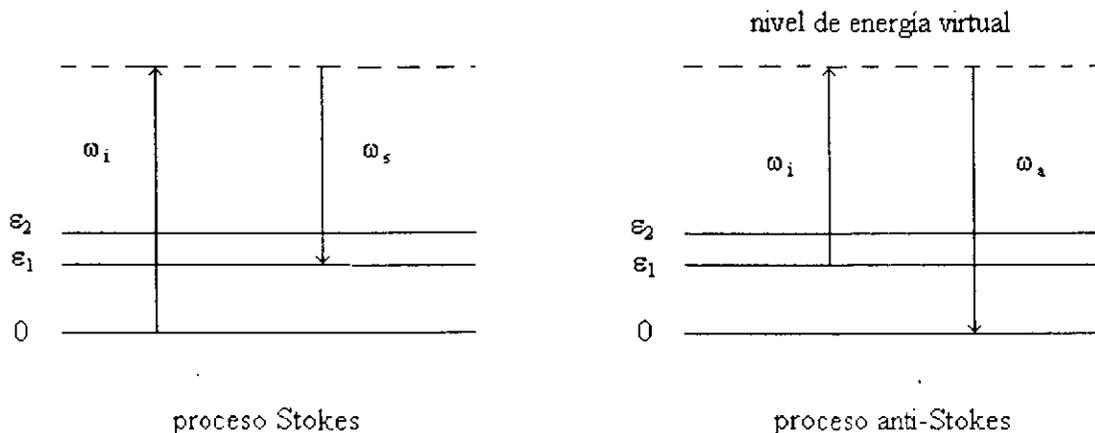


Figura 3.4.2. Diagrama de energía para los procesos de creación de un fonón de frecuencia ω_p (proceso Stokes) o su aniquilación (proceso anti-Stokes). Donde: ω_s frecuencia del fotón Stokes, ω_a frecuencia anti-Stokes, 0, ϵ_1 , ϵ_2 estados vibracionales.

La conservación de la energía requiere:

$$\hbar\omega_i = \hbar\omega_s + \hbar\omega_p \quad \text{Stokes} \quad (3.4.5a)$$

$$\hbar\omega_i = \hbar\omega_a - \hbar\omega_p \quad \text{anti-Stokes} \quad (3.4.5b)$$

y la conservación del momentum:

$$\hbar k_i = \hbar k_s + \hbar k_p \quad \text{Stokes} \quad (3.4.6a)$$

$$\hbar k_i = \hbar k_a - \hbar k_p \quad \text{anti-Stokes} \quad (3.4.6b)$$

Los dos eigenestados están caracterizados por las funciones de onda: ψ_m y ψ_l (l y m caracterizan al estado de mayor y menor energía respectivamente) y el momento dipolar p de la luz dispersada es dado por el momento de transición:

$$p_\alpha = \langle \psi_m | M_\alpha | \psi_l \rangle + \langle \psi_l | M_\alpha | \psi_m \rangle \quad (3.4.7)$$

Donde M es el operador del momento dipolar y α denota la componente cartesiana (x, y, z). La teoría es "semiclásica" ya que el momento dipolar introducido en esta última forma es usado en la fórmula clásica de Hertz $I = (1/6\pi\epsilon_0 c^3) |p|^2$ para calcular la intensidad de luz dispersada. Así que "la luz" es tratada clásicamente como radiación electromagnética aunque el sistema dispersante es tratado por la mecánica cuántica.

Aplicando la teoría de perturbaciones para resolver la ecuación de valores propios del sistema, lo cual es hecho en [128], se obtienen las susceptibilidades para los procesos Stokes y anti-Stokes e insertándolas en la fórmula del dipolo de Hertz se tienen las expresiones para las Intensidades Stokes I_s y anti-Stokes I_a

$$I_s = (\omega - \omega_{lm})^4 (12\pi\epsilon_0 c^3)^{-1} \sum_{\alpha\gamma\lambda} (\chi_{\alpha}^{lm})^* (\chi_{\alpha\lambda}^{ml}) E_{\gamma}^* E_{\lambda} \quad (3.4.8a)$$

$$I_a = (\omega + \omega_{lm})^4 (12\pi\epsilon_0 c^3)^{-1} \sum_{\alpha\gamma\lambda} (\chi_{\alpha}^{lm})^* (\chi_{\alpha\lambda}^{ml}) E_{\gamma}^* E_{\lambda} \quad (3.4.8b)$$

Donde E es el campo eléctrico del láser incidente que excita el efecto Raman, ω es la frecuencia incidente, ω_{lm} es la frecuencia de transición, ϵ_0 es la permitividad del vacío y α, γ, λ son las componentes cartesianas.

Las fórmulas de intensidad dispersada representan la energía irradiada en todo el ángulo sólido 4π . Debido a que, en nuestro caso, l es el estado de mayor energía m esta más poblado en equilibrio térmico. Las intensidades Stokes y anti-Stokes predichas son así diferentes, lo que concuerda con los resultados experimentales. Cuando la frecuencia del láser se aproxima a uno de los estados electrónicos, la susceptibilidad diverge. La intensidad de la luz dispersada se incrementa varios ordenes de magnitud y se tiene dispersión Raman resonante. Si ω esta muy lejos de la frecuencia electrónica, se tiene dispersión Raman no-resonante o espontánea. En este caso, la teoría de la polarizabilidad

para el efecto Raman es válida [125]. En la práctica, las líneas Raman son realmente bandas, es decir, grupos de líneas muy próximas. La causa de ello es que la dispersión no se debe sólo a los modos vibracionales puros; alguna energía también puede ser absorbida o emitida por los modos rotacionales. Sin embargo, considerando el efecto Raman como vibracional las reglas de selección pueden basarse en las propiedades de α y χ : *Una transición es activa en el efecto Raman si está asociada con un cambio de la polarizabilidad o la susceptibilidad.*

Aplicando la teoría de grupos al efecto Raman se obtienen sus reglas de selección basándose en las propiedades de simetría del tensor de polarizabilidad α [127]. Bajo un operador de simetría \mathbf{R} , α se transforma en un nuevo tensor α' dado por

$$\alpha' = \mathbf{R}^{-1} \alpha \mathbf{R} = \mathbf{R} \alpha \mathbf{R} \quad (3.4.9)$$

ya que \mathbf{R} es ortogonal [107]. Escribiendo a (3.4.9) en forma de sus componentes como

$$\begin{aligned} \alpha'_{xx} &= R_{xx}^2 \alpha_{xx} + R_{xy}^2 \alpha_{yy} + R_{xz}^2 \alpha_{zz} + 2 R_{xx} R_{xy} \alpha_{xy} + 2 R_{xx} R_{xz} \alpha_{xz} + 2 R_{xy} R_{xz} \alpha_{yz} \\ \alpha'_{xy} &= R_{xx} R_{yz} \alpha_{xx} + R_{xy} R_{yy} \alpha_{yy} + R_{xz} R_{yz} \alpha_{zz} + (R_{xx} R_{yy} + R_{xy} R_{yx}) \alpha_{xy} \\ &\quad + (R_{xx} R_{yz} + R_{xz} R_{yx}) \alpha_{xz} + (R_{xy} R_{yz} + R_{xz} R_{yy}) \alpha_{yz} \\ &\text{etc.} \end{aligned} \quad (3.4.10)$$

Sea ahora \mathbf{r}' un vector generado a partir de \mathbf{r} por la misma operación \mathbf{R} . En tal caso

$$\mathbf{r}' = \mathbf{R} \mathbf{r} \quad \text{o} \quad \begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} R_{xx} & R_{xy} & R_{xz} \\ R_{yx} & R_{yy} & R_{yz} \\ R_{zx} & R_{zy} & R_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \quad (3.4.11)$$

De aquí obtenemos

$$x'^2 = R_{xx}^2 x^2 + R_{xy}^2 y^2 + R_{xz}^2 z^2 + 2 R_{xx} R_{xy} xy + 2 R_{xx} R_{xz} xz + 2 R_{xy} R_{xz} yz$$

y

$$\begin{aligned} x' y' &= R_{xx} R_{yz} x^2 + R_{xy} R_{yy} y^2 + R_{xz} R_{yz} z^2 + (R_{xx} R_{yy} + R_{xy} R_{yx}) xy \\ &\quad + (R_{xx} R_{yz} + R_{xz} R_{yx}) xz + (R_{xy} R_{yz} + R_{xz} R_{yy}) yz \\ &\text{etc.} \end{aligned} \quad (3.4.12)$$

Por lo tanto, las componentes α_{xx} , α_{yy} , ..., α_{zz} poseen exactamente las mismas propiedades de simetría que las funciones cuadráticas x^2 , xy , ..., z^2 . Esta situación es análoga a la del

momento dipolar \mathbf{p} (en IR) cuyas componentes se transforman como las funciones lineales x , y y z . Así, podemos decir de las tablas de caracteres los modos que son activos en el Raman.

Espectrómetros Raman

A pesar que el desarrollo de los láseres en los años 60's aceleró el interés en la técnica Raman, su aceptación estuvo limitada a los laboratorios de investigación. La instrumentación empleada, aún hoy en día, estaba basada en sistemas de *rejilla dispersiva* la cual requiere una cierta experiencia para coleccionar espectros simples. Aunado a esto, la fluorescencia de las muestras interfiere con su señal Raman débil y en algunos casos la *oculta*. En los sistemas dispersivos modernos que emplean excitación roja (~ 800 nm) cerca del 40% de las muestras que son analizadas, *sufren* de fluorescencia [129]. Sin embargo, moviendo la excitación hasta el infrarrojo cercano ($\lambda \sim 1\mu\text{m}$) la fluorescencia disminuye sensiblemente. En 1986, la excitación en el infrarrojo cercano y los espectrómetros FTIR fueron combinados para registrar los espectros Raman. Lo cual permitió usar potencias altas de láser sin fotodescomposición. La espectroscopia Raman por Transformada de Fourier produce ventajas similares a las mencionadas para la espectroscopia FTIR. Entre las cuales están el incremento en la velocidad de colección de los datos y la simplificación del alineamiento de la muestra. En la figura 3.4.3 se muestra un esquema de un espectrómetro de MicroRaman.

En un espectro Raman se muestra las frecuencias a la cual la muestra emite la radiación (cm^{-1}) y las intensidades de las emisiones (cuentas). Debido a que los *grupos funcionales* emiten a frecuencias características, el espectro Raman permite la identificación química de la muestra.

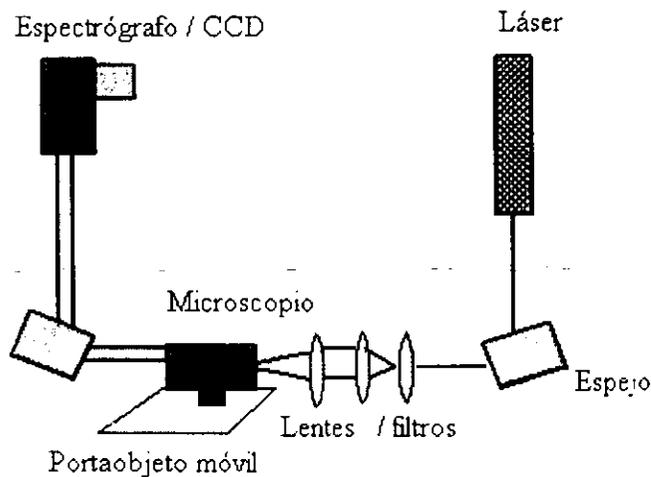


Figura 3.4.3. Esquema de un espectrómetro de MicroRaman en el que se muestra el arreglo óptico empleado. La luz proveniente del láser es dirigida a la muestra por medio de lentes, filtros y un espejo. El haz pasa por un microscopio y llega a la muestra (montada en el portaobjeto móvil controlado por computadora) que dispersa radiación Raman. Esta radiación es dirigida por un espejo hacia el espectrógrafo y finalmente alcanza al detector tipo CCD (silicon array charged coupled detectors).

3.5 Espectroscopía de Retrodispersión de Rutherford.

La Retrodispersión de Rutherford RBS por sus siglas en inglés (Rutherford Backscattering) es una técnica nuclear empleada para llevar a cabo el análisis químico elemental de una muestra en función de su profundidad [5]. Esto puede llevarse a cabo en prácticamente cualquier acelerador, desde implantadores iónicos (50 keV) hasta máquinas grandes como el Tandem (30 MeV) [130].

Para el análisis se usa un haz colimado de partículas monoenergéticas las cuales son dispersadas por colisiones elásticas con los núcleos del material bajo estudio. Midiéndose la energía y número de iones ligeros retrodispersados por los átomos en la región cercana a la superficie. En el caso ideal donde no se traslapan las señales provenientes de diferentes átomos, la energía da información acerca del perfil de profundidad y concentración del átomo.

En la figura 3.5.1a, se muestra el esquema de un experimento de RBS. En donde un haz colimado de partículas de energía E_0 incide sobre una muestra. La mayoría de las partículas incidentes se detienen en su interior, sin embargo, algunas (menos del 0.01%) son retrodispersadas con energía $E < E_0$. Un detector de barrera superficial crea un pulso eléctrico de voltaje proporcional a la energía de la partícula retrodispersada. El pulso es preamplificado a la salida del detector y amplificado antes de pasar a un contador multicanal. En el contador cada pulso con voltaje entre V_i y $V_i + \Delta V$ es contado como un evento en el canal i . El resultado es una gráfica o espectro RBS, el cual proporciona el número de partículas detectadas en cada intervalo de energía ΔE (figura 3.5.1b).

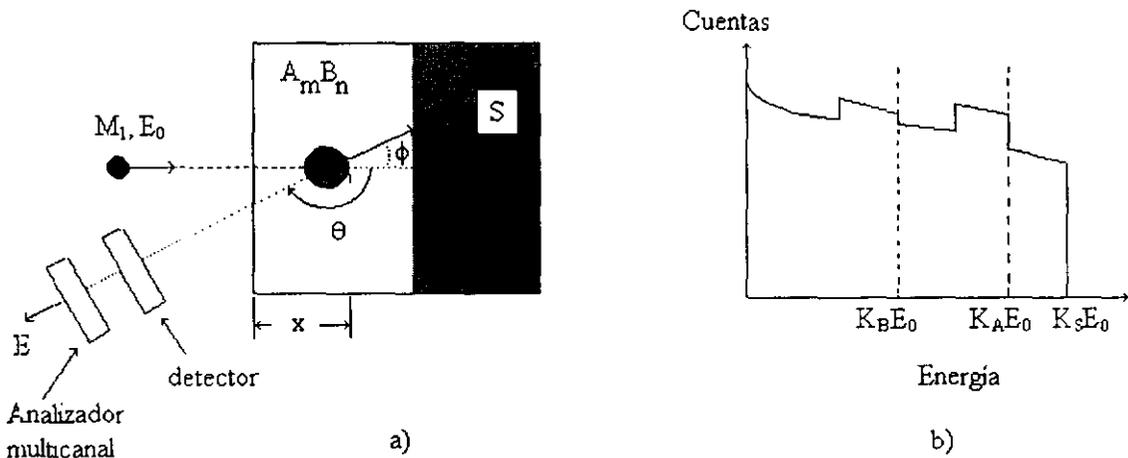


Figura 3.5.1. Un experimento RBS idealizado. a) arreglo experimental, un ion de masa M_1 y energía E_0 es retrodispersado, por un átomo más pesado de masa M_2 a la profundidad x . Después, llega al detector con una energía E . b) Espectro para una película compuesta por dos elementos y depositada sobre un sustrato (cuya masa de su elemento constituyente es mayor a M_1 y M_2).

El análisis de la composición de la muestra (de un solo componente) es factible ya que se puede relacionar la energía de la partícula detectada con la masa del átomo que produjo la retrodispersión y con la profundidad a la que ocurre este proceso. Siempre y cuando se conozca la densidad de la muestra, en caso contrario solo el producto densidad-profundidad tiene sentido, lo cual se aclarará más adelante. Para una muestra con más de un elemento, se puede relacionar la altura (número de cuentas) de cada señal con la proporción del elemento que la produce. A continuación se tratan los dos casos por separado.

I) Profundidad contra energía de las partículas retrodispersadas por una muestra elemental (de un solo componente).

Cuando un ion con energía E_0 es retrodispersado por un átomo en la superficie de la muestra que inicialmente está en reposo, su energía después de la colisión (considerada elástica) está dada por

$$E = K E_0 \quad (3.5.1)$$

Donde K, el factor cinemático determinado por las leyes de conservación de momento y energía, está dado por

$$K = \left[\frac{M_1 \cos\theta + (M_2^2 - M_1^2 \sin^2\theta)^{1/2}}{M_1 + M_2} \right]^2 \quad (3.5.2)$$

La propiedad relevante de este factor es que, para un ángulo de dispersión fijo θ y un ion dado, su valor se incrementa al aumentar la masa del átomo blanco M_2 . Como consecuencia, la energía de los iones retrodispersados por átomos (o isótopos) con diferentes masas será distinta, lo que hace posible la identificación del átomo que causó la retrodispersión del ion detectado.

Cuando la retrodispersión ocurre en el interior de la muestra, hay una interacción entre el ion y ella. De tal manera que, para las condiciones típicas de un experimento RBS el fenómeno más relevante es la pérdida de energía que experimenta el ion al atravesar la muestra. Esta pérdida se puede descomponer en una ocasionada por la interacción con los electrones (*frenamiento electrónico*) y otra debida a la interacción con los núcleos (*frenamiento nuclear*). Con lo cual se define el poder de frenamiento (dE/dx) como la energía perdida por unidad de longitud, esto es:

$$(dE/dx) = [dE/dx]_n + [dE/dx]_e \quad (3.5.3)$$

En general el frenamiento nuclear solamente es relevante a energías bajas por lo que puede ser despreciado [131].

Es importante notar que el poder de frenamiento depende tanto de la densidad del material, como del espesor atravesado. Esto se puede visualizar de la manera siguiente: un haz de partículas con energía E_0 incidiendo normalmente sobre el material con densidad atómica N , experimentará una pérdida de energía ΔE al recorrerlo una distancia Δx . La misma ΔE se puede obtener si la muestra anterior se divide en láminas delgadas separadas entre sí por espacio vacío. A pesar de que, el espesor de la muestra aumenta $\Delta x' > \Delta x$, ΔE no cambia ya que no hay frenamiento en el espacio vacío entre las láminas. El valor de la densidad

atómica N' es menor al distribuir la materia en un espacio mayor. Esto muestra que la pérdida de energía depende de la cantidad de materia atravesada, es decir, del producto $N\Delta x$. Este producto es conocido como *densidad areal* y sus unidades son átomos sobre centímetro cuadrado [at/cm^2].

Se define la *sección eficaz de frenamiento* como el poder de frenamiento entre la densidad atómica:

$$\epsilon = - \frac{1}{N} \frac{dE}{dx} \quad (3.5.4)$$

La sección eficaz de frenamiento depende de la masa y la energía cinética del ion, así como del material con el que se produce la interacción. El valor de ϵ se puede encontrar a partir de expresiones teóricas para diferentes regiones energéticas, experimentalmente o de curvas de ajuste para distintas combinaciones ion-material en numerosas tablas de física nuclear.

El cambio total en la energía del ion por su interacción con la muestra resulta de tres contribuciones: a) por frenamiento electrónico durante la trayectoria de entrada (ΔE_{ent}), b) por colisión elástica con el átomo dispersor (ΔE_{cin}) y c) por frenamiento electrónico durante la trayectoria de salida (ΔE_{sal}). Esto es,

$$\Delta E_{\text{tot}} = \Delta E_{\text{ent}} + \Delta E_{\text{cin}} + \Delta E_{\text{sal}} \quad (3.5.5)$$

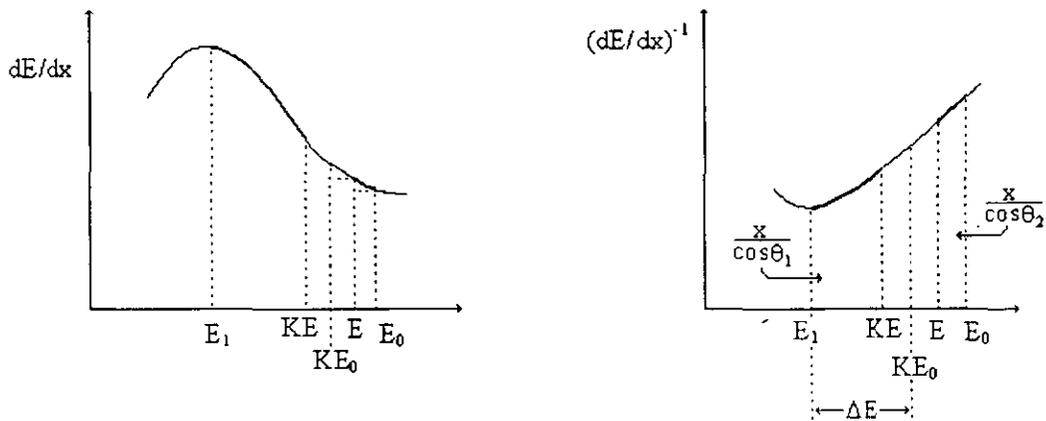


Figura 3.5.2. a) Representación gráfica de la energía perdida por partículas a lo largo de las trayectorias de entrada y salida (trazo fuerte) a través de una muestra elemental. La línea delgada muestra la forma como dE/dx varia con E . b) Representación gráfica de $(dE/dx)^{-1}$ a lo largo de las trayectorias de entrada y salida. Se muestran la aproximación [131].

Experimentalmente solo es posible medir el cambio total de la energía del ion dado por la expresión anterior. En cuanto a la determinación de la cantidad de material $N\Delta x$ que atravesó el ion antes de la retrodispersión, existen varios métodos para hacerlo [131, 132]. El problema es determinar la profundidad a la que fue dispersada una partícula que es detectada con una energía E_1 . En la figura 3.5.2, E_0 es la energía inicial de las partículas incidentes y E es su energía inmediatamente antes de la dispersión. Podemos relacionar las pérdidas de energía a lo largo de las trayectorias de entrada y salida por medio de:

$$\frac{x}{\cos\theta_1} = - \int_{E_0}^E \frac{dE}{dE/dx} = - \frac{1}{N} \int_{E_0}^E \frac{dE}{\epsilon_e(E)} \quad (3.5.6)$$

$$\frac{x}{\cos\theta_2} = - \int_{KE}^{E_1} \frac{dE}{dE/dx} = - \frac{1}{N} \int_{KE}^{E_1} \frac{dE}{\epsilon_s(E)} \quad (3.5.7)$$

En una primera aproximación se puede tomar el poder de frenamiento a lo largo de cada trayectoria como constante, entonces integrando las ecuaciones (3.5.6) y (3.5.7) y reorganizando las expresiones tomando en cuenta la ecuación (3.5.1), se obtiene:

$$E = E_0 - \frac{x}{\cos\theta_1} \frac{dE}{dx} \Big|_{E_e} \quad (3.5.8)$$

$$E = KE - \frac{x}{\cos\theta_2} \frac{dE}{dx} \Big|_{E_s} \quad (3.5.9)$$

Donde E_e y E_s son respectivamente las energías de entrada y salida en las que se debe evaluar dE/dx . Eliminando a E de las dos ecuaciones se tiene:

$$\Delta E = KE_0 - E_1 = \left[\frac{K}{\cos\theta_1} \frac{dE}{dx} \Big|_{E_e} + \frac{1}{\cos\theta_2} \frac{dE}{dx} \Big|_{E_s} \right] x \quad (3.5.10)$$

o

$$\Delta E = [\epsilon] Nx \quad (3.5.11)$$

Donde se ha usado la ecuación (3.5.4) y definido el *factor* ϵ como

$$[\varepsilon] = \left[\frac{K}{\cos\theta_1} \varepsilon_e + \frac{1}{\cos\theta_2} \varepsilon_s \right] \quad (3.5.12)$$

Si la muestra es delgada y $\varepsilon_e(E_e)$ esta cerca de su valor máximo o ligeramente desplazado al lado de energía alta, entonces la *Aproximación Superficial* es adecuada. En ella $(dE/dx)_{E_e}$ y $(dE/dx)_{E_s}$ son evaluadas en E_0 y KE_0 respectivamente, entonces:

$$[\varepsilon] = \left[\frac{K}{\cos\theta_1} \varepsilon(E_0) + \frac{1}{\cos\theta_2} \varepsilon(KE_0) \right] \quad (3.5.13)$$

Una segunda aproximación, útil si tenemos una estimación de la energía de la partícula incidente a una profundidad x , esto es $E_e(x)$, es conocida como *Aproximación de la Energía Media*. La cual consiste en tomar como energías para ε_e y ε_s los valores promedio $(E_e + E_e)/2$ y $(KE(x) + E_s)/2$ respectivamente [130].

El poder de frenamiento puede obtenerse de tablas donde se considera la energía y el tipo de ion incidente así como el elemento dispersor. Para películas delgadas, el primer método es adecuado y si la densidad de la muestra es conocida, se puede determinar la profundidad (Δx) a la cual se realizó la dispersión. En caso contrario sólo se puede asegurar que el ion atravesó una cantidad $N\Delta x$ de material antes de la colisión, por lo que se dice que en el análisis RBS sólo tiene sentido explícito hablar de densidad areal.

El procedimiento toma en cuenta que la altura del espectro proporciona información sobre la densidad de átomos dispersores por unidad de área. Y que el número de cuentas H_i del canal "i" esta determinado por dos factores: el espesor τ_i en la muestra que corresponde al ancho en energía (ξ) del canal "i" y el número de átomos dispersores en τ_i . Ver figura 3.5.3.

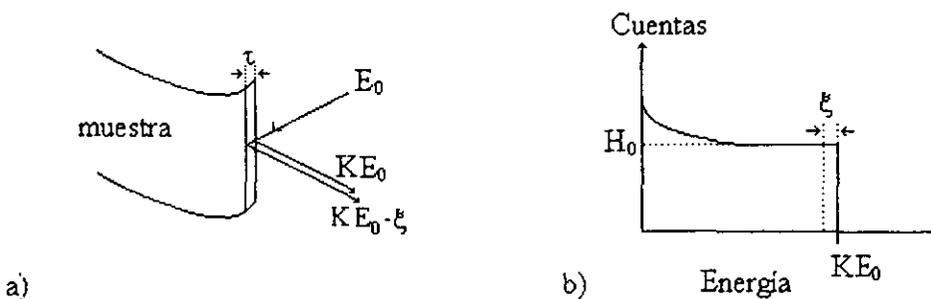


Figura 3.5.3. Esquema que muestra la correspondencia entre a) una capa superficial de espesor τ y b) el espectro resultante.

Así, H_i se puede expresar como:

$$H_i(E_1) = \frac{\sigma(E_1)\Omega Q N \tau_i}{\cos\theta_1} \quad (3.5.14)$$

Donde Ω es el ángulo sólido subtendido por el detector, Q es el número total de iones incidentes en la muestra, N es la densidad de la muestra, θ_1 es el ángulo de incidencia y σ es la sección diferencial de dispersión evaluada en la energía del proyectil antes de la colisión.

Para la región superficial H_i es igual a H_0 y el espesor τ_i está definido por el ancho de un canal ξ el cual puede ser calculado a partir de (3.5.11) como $\xi = [\epsilon_0]N\tau_0$.

$$H_0(E_1) = \frac{\sigma(E_0)\Omega Q \xi}{[\epsilon_0]\cos\theta_1} \quad (3.5.15)$$

Donde todas las cantidades son conocidas o pueden ser obtenidas en tablas.

II) Proporción de los distintos elementos en una muestra compuesta.

Cuando la muestra está formada por un compuesto, se debe considerar lo siguiente:

a) La sección eficaz de frenamiento de un compuesto por ejemplo $A_m B_n$ está dada por

$$\epsilon^{AmBn} = m\epsilon^A + n\epsilon^B \quad (3.5.16)$$

Donde m y n son las concentraciones del elemento A y B respectivamente [131]. No obstante, en general conocer estas concentraciones es parte del problema a resolver.

b) La energía del proyectil después de la dispersión depende del tipo de átomo con el que colisiona y por lo tanto, la energía que pierde en su camino de salida también depende del tipo de átomo que lo retrodisperso. Por consiguiente, la relación que existe entre la energía del ion detectado y la cantidad que dicho ion atravesó (profundidad) es distinta para cada elemento.

En el presente caso, se debe considerar que la altura del espectro está formada por la suma de los espectros que resultarían si cada elemento se encontrara sólo teniendo el poder de frenamiento del compuesto. Esto es, $H(E_1) = H_A(E_1) + H_B(E_1)$. En la figura 3.5.4 se muestra el espectro correspondiente a una muestra formada por dos elementos distintos.

Usando la *Aproximación Superficial*, las secciones de frenamiento electrónico se evalúan en E_0 y KE y las expresiones pueden tomar directamente de la obtenida para una muestra elemental (ecuación 3.5.15). La altura de cada parte del espectro está dada por:

$$H_{x,0} = \frac{\sigma_x(E_0)\Omega Q N_x^{AB} \tau_{x,0}}{\cos\theta_1}, \quad x = A, B \quad (3.5.17)$$

Empleando la ecuación (3.5.11) se tiene: $\xi = [\epsilon_0]_A^{AB} N^{AB} \tau_{A,0}$ y $\xi = [\epsilon_0]_B^{AB} N^{AB} \tau_{B,0}$ donde N^{AB} es el número de moléculas $A_m B_n$ por unidad de volumen. Como $N_A^{AB} = m N^{AB}$ y $N_B^{AB} = n N^{AB}$ la ecuación (3.5.17) se puede escribir:

$$H_{A,0} = \sigma_A(E_0) \Omega Q m \frac{\xi}{[\epsilon_0]_A^{AB} \cos \theta_1} \quad (3.5.18)$$

Se obtiene una expresión análoga para $H_{B,0}$. Dividiendo estas dos expresiones y tomando como primera aproximación $[\epsilon_0]_A^{AB}/[\epsilon_0]_B^{AB}$ igual a 1, tenemos:

$$\frac{m}{n} \cong \frac{H_{A,0} \sigma_B(E_0)}{H_{B,0} \sigma_A(E_0)} \quad (3.5.19)$$

Esta expresión da una primera aproximación a la composición elemental de la muestra. Un tratamiento más general del problema, en el cual $[\epsilon_0]_A^{AB}$ y $[\epsilon_0]_B^{AB}$ son considerados diferentes es presentado en la referencia [130].

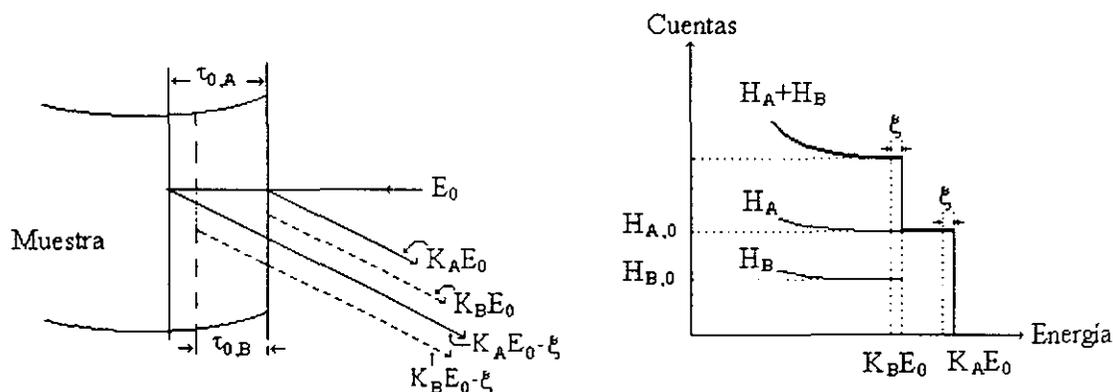


Figura 3.5.4. Esquema que muestra la correspondencia entre a) una muestra de dos componentes y b) el espectro resultante. E_0 es la energía inicial de las partículas del haz y se ha supuesto que el elemento A es más pesado que el B.

En el presente trabajo se empleó el programa RUMP desarrollado por L. D. Doolittle [130, 133] para llevar a cabo el análisis cuantitativo de las películas. Este programa lleva a cabo una simulación de un espectro RBS basado en la composición que el analizador espera de la muestra. El perfil de concentración obtenido se compara con el experimental. Si no coinciden, se suponen otros perfiles de concentración variando los parámetros involucrados (densidades areales, número de capas en que se divide la muestra, composición de dichas capas) hasta que el espectro simulado es lo más parecido al experimental.

Las resoluciones involucradas en un análisis RBS se definen a continuación.

Resolución en energía

Asumiendo que todos los efectos son independientes y no correlacionados, la resolución en energía para una muestra de una sola capa es:

$$(\delta E_d)^2 = (\Delta E_d)^2 + \Delta E_i^2 \quad (3.5.20)$$

Donde: δE es la resolución en energía, ΔE_d es la resolución del detector y ΔE_i es la incertidumbre en la energía de la partícula antes de arribar al detector.

En el segundo término de la derecha de la ecuación (3.5.20) intervienen, en el caso de películas delgadas, la no uniformidad de la capa y la incertidumbre justo antes de la colisión [5, 130].

Resolución en masa

Partiendo del factor cinemático, ecuaciones (3.5.1) y (3.5.2), se tiene

$$\Delta m_2 = \delta E_d (E_0 \partial K / \partial m_2)^{-1} \quad (3.5.21)$$

La gráfica del inverso de $\partial K / \partial m_2$ vs. m_2 para varios m_1 , en la práctica se utiliza para estimar cual masa ionica debe ser usada para resolver algunas masas.

Resolución en profundidad

Se define como el más pequeño Δx que el sistema puede distinguir

$$\Delta x = \delta E_d (dE_i / dx)^{-1} \quad (3.5.22)$$

Usualmente, para películas delgadas ξ es cerca de 180° y la resolución está limitada por la resolución del detector. Las fuentes de error en una medición RBS son: a) la calibración de las medidas involucradas (corriente, energía de los iones y ángulo sólido del detector). b) Falta de precisión en los valores conocidos de las secciones eficaces de frenamiento. En general, considerando las distintas fuentes de incertidumbre, se acepta que el error asociado a esta técnica de análisis es del 10% y que una fuente importante es la incertidumbre en el factor de frenamiento.

3.6 Espectroscopia de rayos X de Energía Dispersiva (EDS).

En esta técnica el análisis químico elemental de una muestra se lleva a cabo en el microscopio electrónico de barrido midiendo la energía y distribución de intensidad de la señal de rayos X generada por un haz electrónico enfocado [134]. En los últimos 10 años una gran parte del progreso en espectroscopia de rayos X ha sido en el área del análisis de elementos ligeros. En la espectroscopia dispersiva en energía (EDS), esto ha sido resultado del desarrollo de la tecnología de las ventanas (que van antes del detector), las cuales actualmente son transparentes a los rayos X por debajo de 600 eV [135].

La señal obtenida en un espectrómetro EDS es muy útil para el microanálisis de películas delgadas, materiales en capas, muestras biológicas, etc.

Principios del Microanálisis Dispersivo en Energía.

Cuando un haz de electrones de alta energía (10 a 50 keV) incide sobre la superficie de una muestra, los distintos procesos de interacción con los átomos de la misma originan la dispersión del haz primario dentro de un volumen que tiene aproximadamente la forma de "gota" (ver figura 3.6.1). El volumen a partir del cual se emiten los rayos X característicos, dada su alta energía, es del orden de $\sim 1 \mu\text{m}^3$ y es mucho mayor que el correspondiente a la emisión de electrones secundarios. El análisis de dichos rayos X emitidos por la muestra permite la identificación de los elementos que la componen.

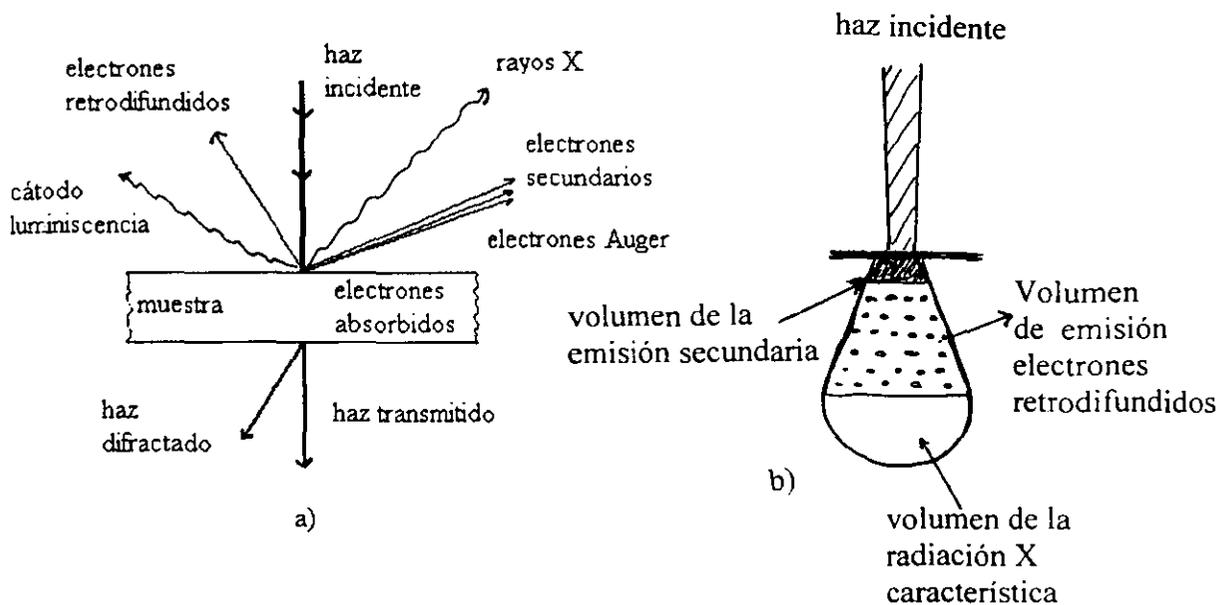


Figura 3.6.1. a) Señales que se originan en la superficie de una muestra como el resultado de la interacción con un haz de electrones de alta energía. b) Volumen en el cual se dispersan los electrones del haz primario al incidir sobre una muestra.

El origen de la radiación característica es el siguiente: la energía del haz de alta energía puede ser transferida parcialmente a los átomos de la muestra arrancando los electrones de las distintas órbitas. Las vacancias electrónicas así creadas son inmediatamente llenadas (en menos de 10^{-15} s) por algún electrón de las órbitas superiores, y la diferencia de energías es radiada en forma de fotones X. La energía de estas radiaciones igual a la diferencia entre las energías de ambos niveles, es *característica* del átomo considerado. Además, en el espectro de energías de los rayos X obtenidos (cuentas vs. energía), aparece un *fondo continuo* debido a que los electrones del haz son frenados al aproximarse a la nube electrónica de los átomos de la muestra. Parte de su energía es emitida como radiación electromagnética de longitud de onda muy corta (0.1 a 20 Å) en el rango correspondiente a los rayos X.

Principios de operación del espectrómetro

El microscopio de barrido cuenta con un detector de estado-sólido, para espectroscopia de rayos X de energía media, con una resolución de 1-12 keV. Los cristales detectores son hechos para comportarse semejante al silicio intrínseco. El litio (un dopante tipo-n) es aplicado a la superficie del silicio tipo-p provocándose su difusión dentro del cristal, formando una unión p-n pequeña. La frontera de la unión p-n es un semiconductor intrínseco es de unas pocas micras de espesor. Sin embargo, cuando se le aplica un voltaje de polarización (*bias*) inverso a la unión p-n a temperatura elevada, la región intrínseca puede ser aumentada a unos pocos milímetros, obteniéndose un detector adecuado después de que la mayoría del material tipo-p se ha removido. Ya que aún a temperatura ambiente los iones de Li son relativamente móviles en presencia de un campo aplicado, el detector no debe ser operado bajo *bias* excepto cerca de temperaturas del nitrógeno líquido. Los principios de operación de un sistema detector de estado-sólido son mostrados en la figura 3.6.2.

Los fotones de rayos X de la muestra pasan a través de una ventana delgada hacia un cristal de Si(Li) p-i-n (tipo-p, intrínseco, tipo-n). El cual se enfría y se le aplica un voltaje de polarización inverso. La absorción de cada uno de los fotones de rayos X individuales conduce a la expulsión de un fotoelectrón el cual cede la mayoría de su energía para la formación de pares electrón-hueco. Estos a su vez, son barridos por el *bias* aplicado para formar un pulso de carga, el cual es entonces convertido a un pulso de voltaje por un convertidor carga a voltaje (*preamplificador*). La señal es posteriormente amplificada y formada por un amplificador lineal y finalmente pasada a un analizador de rayos X (CXA computer x-ray analyser), donde el dato es mostrado como un histograma de intensidad contra voltaje. La clave del espectrómetro EDS es que cada pulso de voltaje es proporcional a la energía del fotón de rayos X entrante.

Proceso de detección

El proceso básico de detección por el cual la conversión proporcional de energía fotónica dentro de una señal eléctrica es llevada a cabo, se muestra en la figura 3.6.3. La porción activa del detector consiste de silicio intrínseco, con una capa delgada de material tipo-p, llamado "capa muerta", sobre la superficie frontal, cubierta con un contacto eléctrico delgado de oro.

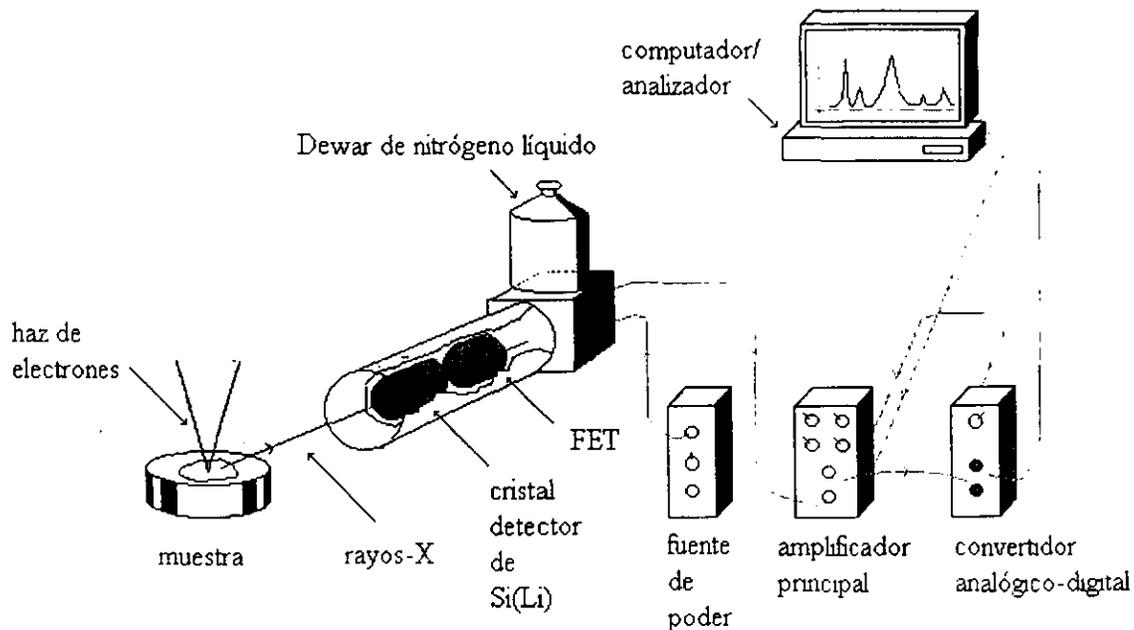


Figura 3.6.2. Principios de operación de un sistema detector de estado-sólido

El proceso de captura de rayos X es absorción fotoeléctrica, y el fotón de rayos X es aniquilado en el proceso. El fotón de rayos X incidente es primero absorbido por un átomo de silicio, y un electrón de la capa interna es expulsado con una energía $h\nu - E_c$, donde E_c para el silicio es 1.74 keV. Este fotoelectrón crea pares electrón-hueco al viajar a través del detector de silicio y se dispersa inelásticamente. El átomo de silicio libera posteriormente la energía adquirida en forma ya sea de un electrón Auger o un rayo X de silicio. El electrón Auger se dispersa inelásticamente y también crea pares hueco-electrón. El rayo X del silicio puede ser reabsorbido, el cual inicia el proceso otra vez, o puede dispersarse inelásticamente. Bajo un voltaje de polarización aplicado, los electrones y huecos son arrastrados aparte y colectados sobre los electrodos sobre las caras del cristal. Así, una secuencia de eventos toma lugar conduciendo al depósito del total de la energía del fotón original en el detector. Cada fotón X que incide y penetra en el detector pierde su energía E por ionización sucesiva de los átomos de silicio. Como cada proceso de ionización necesita 3.8 eV de energía, el resultado final de la interacción es un número N de átomos ionizados, y por lo tanto N electrones libres. igual a

$$N = E / 3.8 \quad (3.6.1)$$

Por ejemplo, para la radiación $K\alpha$ ($E = 8040$ eV) emitida por un átomo de Cu, cada fotón produce $N \cong 2100$ electrones[21]. La carga total inducida en el cristal de Si es por lo tanto proporcional a la energía de los rayos X característicos de cada elemento.

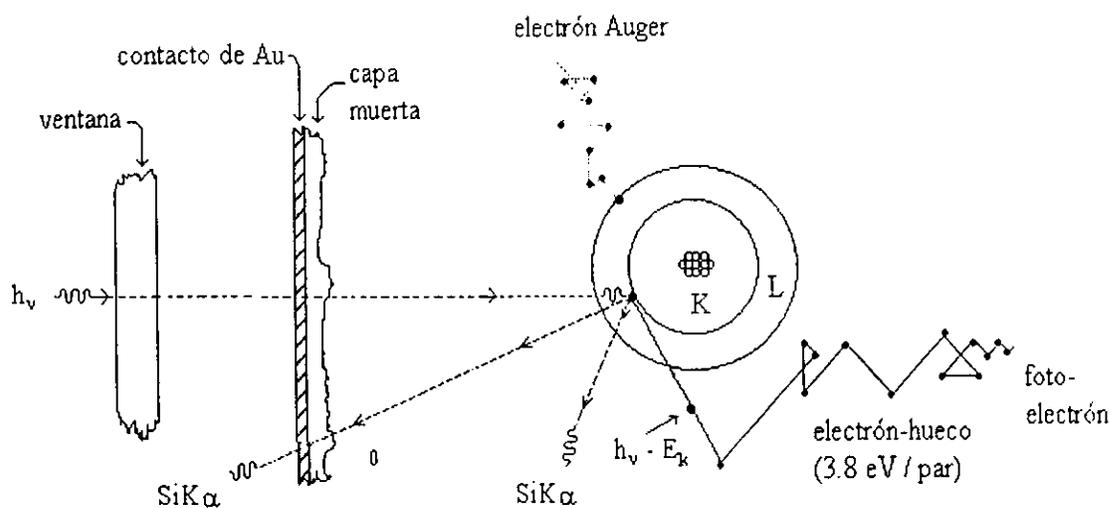


Figura 3.6.3. Proceso básico de detección por el cual se lleva a cabo la conversión proporcional de energía fotónica dentro de una señal eléctrica.

Análisis cuantitativo

Con la medición de la intensidad de los rayos X característicos y procesos de cálculo adecuado, es posible analizar en forma cuantitativa la composición de la zona analizada con una precisión de ~ 1% [21]. Para esto es necesario tomar en cuenta que relación entre la intensidad de una línea de rayos X y la concentración del elemento en cuestión depende de la composición de la muestra. Las "correcciones de matriz" son usadas para convertir razones de intensidades muestra/estándar en concentraciones. La "concentración no corregida" (C') de cada elemento puede ser calculada, dada la concentración (C_0) del elemento en el estándar, de la expresión:

$$C' = C_0 (I/I_0) \quad (3.6.2)$$

Donde I y I_0 son las intensidades de la muestra y del estándar respectivamente. Las correcciones de matriz se hacen multiplicando la intensidad de la muestra por un factor F y la intensidad del estándar por F_0 . Con esto la ecuación anterior se escribe:

$$C = C'(F/F_0) \quad (3.6.3)$$

Donde C representa la concentración real de la muestra.

Las correcciones de matriz son necesarias por los siguientes fenómenos: (1) la absorción de los rayos X provenientes de la muestra; (2) aumento de la intensidad de los rayos X característicos debido a fluorescencia por otras líneas y al continuo; (3) pérdida de la intensidad de los rayos X debida a electrones incidentes que son retrodispersados por la muestra y (4) variación de la eficiencia de producción de los rayos X debida a la "potencia

de frenado" de la muestra (dependiente del número atómico). Estos efectos son representados por factores separados: F_a (absorción), F_f (fluorescencia), F_b (retrodispersión) y F_s (potencia de frenado). El factor de corrección total en la ecuación (3.6.3) es dado por el producto de los factores individuales:

$$F = F_a F_f F_b F_s \quad (3.6.4)$$

El cálculo de las correcciones combinadas por retrodispersión y potencia de frenado (ambas dependen del número atómico), junto con el de los factores de absorción y fluorescencia comprenden la corrección "ZAF" (número atómico, absorción y fluorescencia). Los métodos para calcular los cuatro factores son descritos en el libro de Reed [136]. Los factores de arriba dependen de la composición, la cual no es conocida hasta que los valores reales de los factores de corrección han sido determinados. El problema se resuelve por métodos iterativos empleando computadoras.

Ventajas y desventajas del método

La mayor ventaja del sistema dispersivo en energía es la posibilidad de forma rápida el análisis de los elementos presentes en una zona de la muestra de dimensiones del orden de 1 nm (resolución lateral) previamente seleccionada mediante la observación de la imagen de electrones secundarios [21]. La prueba es no destructiva y requiere de un tamaño de muestra mínimo de $\sim 50 \text{ \AA}$. Sin embargo, para muestras en bulto la resolución espacial para análisis químico no mejora para sondas mucho menores que $0.5 \mu\text{m}$ de diámetro, ya que el volumen de producción de rayos X está determinado más por la penetración y dispersión del haz electrónico que por el tamaño de sonda. En el análisis de películas delgadas, la resolución espacial puede ser igual o menor que el espesor de la película. Además, si las películas contienen elementos ligeros ($Z \geq 4$), la absorción de los rayos X por la ventana y el ruido del detector limitan principalmente el análisis. Sin embargo, el desarrollo de las tecnologías del detector y del preamplificador ha permitido superar dichas limitantes; por ejemplo, se dispone comercialmente de ventanas transparentes a los rayos X de energía baja $< 500 \text{ eV}$ [135, 137].

El análisis de las muestras por EDS puede hacerse directamente, sin preparación especial. Sin embargo, es necesario que la muestra sea conductora, de otro modo se forma una densidad superficial de carga negativa en su superficie que defleca al haz de electrones antes de interactuar con ella. Generalmente, las muestras aislantes se recubren con una película delgada de Au o Al. Aunque en la actualidad ya existen espectrómetros de baja energía (de 1 a 3 keV) que pueden dar la misma resolución sin afectar a las muestras no conductoras.

Por último, es importante recordar que el espectro EDS de una muestra puede estar modificado debido a las desviaciones del proceso de detección ideal. Esto causa entre otras cosas ensanchamiento y/o distorsión de picos y la aparición del pico de fluorescencia interna del silicio. Este pico corresponde (en muchos casos) a una aparente concentración de aproximadamente 0.2 % en peso o menos de silicio en la muestra [135].

3.7 Espectroscopía de electrones Auger (AES).

Introducción

Son muchos y muy variados los procesos tecnológicos donde las superficies de los componentes cumplen un papel preponderante. Como ejemplo cabe mencionar áreas tan diversas como la química, la microelectrónica, la metalúrgica o la médica con problemas de fricción, recubrimientos, catálisis, lubricación, corrosión, etc. El interés científico en el estudio de superficies surge del hecho que sus propiedades suelen ser únicas y no necesariamente iguales a las del material en volumen. Caracterizar una superficie implica poder conocer qué especies atómicas la componen, cómo están distribuidas, qué compuestos forman y cuál es su evolución en el tiempo. Para responder a todas estas preguntas es necesario recurrir a varias técnicas experimentales, dentro de las cuales esta la Espectroscopía de electrones Auger [21]. La técnica AES permite el análisis de la composición de pequeñas áreas superficiales y puede servir como técnica de caracterización para los diferentes alótropos de los materiales [138].

Proceso Físico

El proceso físico puede activarse haciendo incidir sobre una muestra de material un haz de electrones o con rayos X [139]. El fenómeno Auger puede explicarse como si sucediera en dos etapas (los dos procesos ocurren de manera simultánea y sólo se han separado para su análisis):

1. Un fotón de alta energía libera a un electrón interno (fotoelectrón) del átomo muestra, creando un hoyo. $A + h\nu \rightarrow A^+ + e^-$.
2. Un electrón decae desde un orbital de mayor energía para llenar el vacío creado, liberando suficiente energía para emitir un segundo electrón (electrón Auger) de uno de los orbitales más externos, $A^+ \rightarrow A^{2+} + e^-$ o por fluorescencia de rayos X, $A^+ \rightarrow A^{2+} + h\nu$. El proceso es esquematizado en la figura 3.7.1.

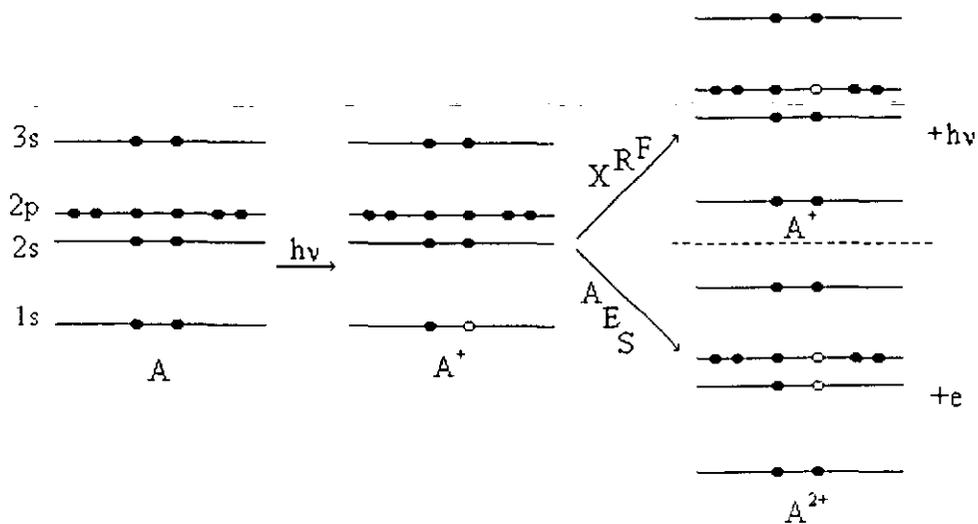


Figura 3.7.1. Esquema para el proceso de emisión Auger y de fluorescencia de rayos-X.

Para obtener la energía cinética de los electrones Auger, característica de los niveles involucrados, veamos la figura 3.7.1. La vacancia en la capa K es llenada por un electrón de la capa L₁. La diferencia de energía E_K - E_{L1} puede producir la emisión de un electrón de la capa L₂ y el resto es entregado como energía cinética característica, E_C. La transición se designa KL₁L₂ ya que usualmente se utilizan los nombres de los tres niveles que participan, en notación de rayos X [21]. La vacancia inicial puede estar en las capas L o M y puede intervenir la banda de valencia. Una estimación aproximada de la energía con que es emitido un electrón Auger toma en cuenta que el mismo no sale de un átomo neutro sino de un ion al que le falta un electrón (L₁ en el ejemplo anterior). Se considera la carga positiva en exceso y se utiliza la energía E_{L2} del orbital L₂ del siguiente elemento de la tabla periódica:

$$E_{KL_1L_2}^Z = E_K^Z - (E_{L_1}^Z + E_{L_2}^{Z+1}) \quad (3.7.1)$$

Donde las E_i son las energías de enlace (negativo de la energía del orbital) y Z es el número atómico. El diagrama de niveles de energía describiendo el proceso para la emisión Auger se muestra en la figura 3.7.2.

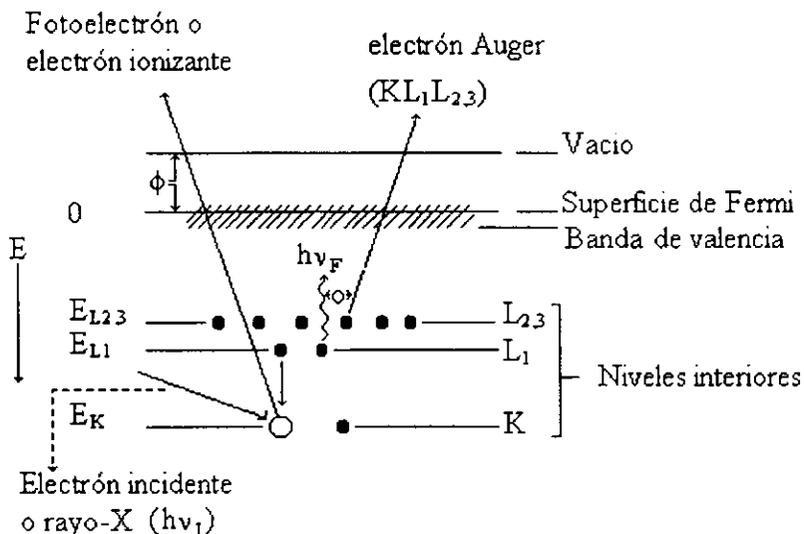


Figura 3.7.2. Diagrama de niveles de energía describiendo el proceso para la emisión de electrones Auger y fotoelectrones.

En el caso de sólidos, las muestras están conectadas eléctricamente al espectrómetro por lo que se genera un "potencial de contacto" relacionado con la diferencia entre las funciones de trabajo de la muestra y del espectrómetro, que acelera o retarda a los electrones. En algunos textos se incluye la función de trabajo φ del material con que está construido el espectrómetro en el término entre paréntesis de la ecuación (3.7.1) [139]. Al tomar como

referencia el nivel de Fermi no es necesario conocer la función de trabajo de la muestra para determinar las E_i . Esto es muy práctico desde el punto de vista experimental dado que se desconocen las funciones de trabajo de muchos elementos y su determinación no es sencilla [21].

Del análisis del proceso Auger pueden sacarse tres conclusiones: a) en los espectros de emisión de fotoelectrones generados por rayos X (XPS) aparecen picos Auger, b) dado que se trata de un reordenamiento electrónico interno que solo involucra niveles del átomo emisor, su energía no depende de la radiación incidente y c) E_C es característica del elemento emisor por lo que sirve para identificarlo (análisis composicional cualitativo).

Si bien los picos Auger surgen como subproducto en los espectros XPS y pueden contribuir a la identificación de los elementos de la superficie, es más usual la obtención de espectros Auger excitando la muestra con electrones. Ello es debido a que los haces de electrones pueden ser colimados con lentes electrostáticas o magnéticas permitiendo el análisis de pequeñas áreas de la muestra (algunos μm^2). Con electrones incidentes de energías que alcanzan 10 KV se obtienen intensidades de corrientes altas ($\cong 100 \mu\text{A}$) lo que permite reducir el tiempo de medida a algunos segundos. La contrapartida está dada por el gran fondo sobre el que se ubican los picos Auger, producido por electrones que degradaron su energía, electrones primarios retrodifundidos u otros secundarios. Es necesario, para reducir el fondo, recurrir a la diferenciación electrónica de los picos.

Los electrones Auger sufren en su trayectoria hacia la superficie colisiones con otros electrones del sólido que les producen pérdidas de energía. La alta probabilidad de estas colisiones inelásticas es la que determina que AES sea una técnica específica para el análisis de superficies. Solo los electrones emitidos por las últimas capas de la muestra alcanzan a salir con su energía intacta y dan lugar a los picos netos. Se asocia, por lo tanto, la profundidad de análisis de esta técnica con el camino libre medio inelástico de los electrones emitidos, λ . Empíricamente se determinó una relación $\lambda \propto E_C^{1/2}$ [21]. Para el rango de energías abarcado por AES la distancia media es de 5 a 30 Å. Por último, en un espectro AES, en su forma diferencial, la posición de los picos está representada por el mínimo de la señal y se puede relacionar la cantidad de un elemento con la altura "pico a pico" de la señal Auger.

Espectrómetro Auger

El requerimiento de la técnica es operar en ultra alto vacío (UHV). Esto se debe principalmente a la necesidad de mantener la muestra libre de contaminación durante las mediciones. Si se trabajase con alto vacío (10^{-6} Torr) en un segundo se formaría una monocapa de contaminación.

Ya sea que se utilicen rayos-X o electrones como radiación ionizante la técnica experimental es la misma, ya que la profundidad de muestreo de la superficie sólida sólo depende de la capacidad de escape de los electrones Auger, y no hay diferencia si son generados a mayor profundidad por los rayos-X o en la superficie por un haz primario de electrones. Para este último tipo de radiación, la fuente más usada en los espectrómetros modernos, es un filamento tipo cátodo de LaB_6 . Normalmente, la energía del haz producida por el cañón acelerador, proporcional al voltaje de aceleración, está entre 0.1 y 30 keV [21]. Dentro de la cámara, el haz de electrones fino es irradiado sobre la superficie de la muestra, la cual emite electrones Auger. Estos electrones entran en un analizador de energías, que es la parte básica del espectrómetro Auger. El analizador de espejo cilíndrico es el más

empleado en AES dado que posee una gran sensibilidad para áreas pequeñas de análisis. En la figura 3.7.3 se muestra un esquema de este tipo de analizador. El cual consiste de dos placas cilíndricas coaxiales, la interior conectada a tierra y la exterior con un voltaje variable negativo. Los electrones que son emitidos por la muestra pasan a través de una rendija hacia la zona entre los dos cilindros y cuando se aplica un voltaje V al cilindro externo, únicamente los electrones con energía equivalente a dicho voltaje pueden salir de esta zona, por otra rendija y alcanzar al detector. Comúnmente se utilizan detectores tipo multiplicadores electrónicos. Al incidir un electrón se produce un efecto de cascada que genera un pulso de salida, el que es amplificado y contado. Variando el voltaje del cilindro externo se puede obtener un espectro de la energía de los electrones.

Los datos se presentan como densidad de electrones $N(E)$ con energía E , contra energía de los electrones, una vez eliminado el fondo de electrones secundarios y retrodispersados.

El manejo del equipo y almacenamiento de los datos se realiza con computadoras personales.

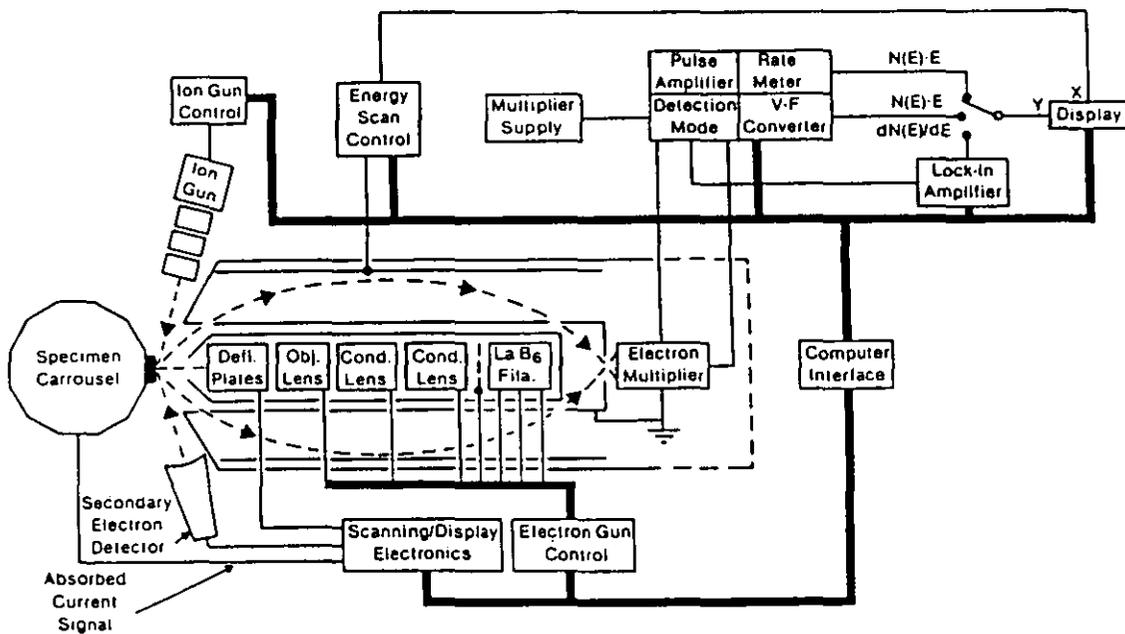


Figura 3.7.3. Diagrama de un espectrómetro Auger con analizador de espejo cilíndrico (tomado de la referencia [96]).

Espectros AES

Las transiciones Auger características pueden observarse para todos los elementos con 3 o más electrones y se utilizan para determinar la composición superficial de los materiales [96]. La técnica AES suele combinarse con barridos con iones de gases inertes para remover controladamente material de la superficie y obtener perfiles de concentración de los elementos presentes. Por ejemplo, T. Mega *et al.* [140] identificaron h-BN en hojas de acero grafitizado, a profundidades mayores de unos pocos nanómetros, con ayuda de un erosionado iónico con un haz de Ar^+ de 3 keV. También, por medio de un sistema de rastreo se puede barrer el haz electrónico sobre la superficie de la muestra y obtener un mapa bidimensional de la composición química de la superficie.

Aplicaciones de AES al estudio de superficies

En la microelectrónica la técnica es empleada en el análisis de fallas de componentes y en el control de los procesos. En la metalurgia se estudia por AES la cinética de segregación superficial, la composición interfacial o de los límites de grano, etc. [21]. En el análisis de películas de óxido en metales y en la detección de películas muy delgadas.

Ventajas

La mayor virtud de esta técnica es su relativamente sensibilidad uniforme a todos los elementos (excepto H y He). En AES el *límite de detección* de un elemento es alrededor del 0.1% de una monocapa o de 10^{18} átomos/cm³ [96]. La *resolución espacial* es de 25 a 50 nm. Por medio del uso de factores de sensibilidad para cada elemento, se puede llevar a cabo un análisis cuantitativo rápido [141].

Desventajas

El *daño superficial* producido con un haz electrónico es alto, particularmente debido al alto número de electrones secundarios que son producidos.

Los materiales aislantes presentan dificultades para ser analizados debido a que se genera en ellos una carga superficial durante el análisis. Los electrones que salen de la muestra dejan a ésta cargada positivamente y esta carga se traduce en corrimientos en los niveles de energía de la muestra respecto al nivel de Fermi [21]. Es necesario proveer un camino de baja resistencia para neutralizar esa carga, lo que generalmente se hace recubriendo el material con Au o Al.

3.8 Difracción de rayos X.

Para determinar la estructura atómica de los sólidos se utilizan los métodos de difracción, los cuales se clasifican de acuerdo al tipo de radiación empleada: rayos X, electrones o neutrones. Estos métodos se basan en los principios generales de la difracción de las ondas o partículas al pasar a través de una sustancia cristalina, que hace las veces de una rejilla de difracción, cuyo parámetro es igual, en orden de magnitud, a la distancia interatómica media (Angstroms) [142]. El patrón de difracción que se obtiene al dispersarse la radiación en el cristal, se graba sobre una película o placa fotográfica, o bien se determina la intensidad de radiación dispersada con un contador Geiger (u otro) y se obtiene el espectro. La técnica de difracción de rayos X tuvo su origen en 1912 cuando von Laue descubrió la capacidad de los cristales para difractar los rayos X. En un principio la técnica se empleó para determinar estructuras cristalinas y después se han encontrado otras aplicaciones entre las cuales están: análisis químico, medición de esfuerzos, determinación del tamaño de grano, etc.

W. L. Bragg en (1913) formuló de una manera simple el fenómeno de la difracción empleando las leyes de la reflexión de la óptica geométrica, y las leyes de la óptica física para la construcción del haz emergente. El resultado obtenido por Bragg es equivalente al tratamiento formal desarrollado por von Laue y Ewald (1921).

Ley de Bragg

Los rayos X son una forma de radiación electromagnética la cual tiene altas energías y longitudes de onda cortas-longitudes del orden de los espaciamientos atómicos en los sólidos. Cuando un arreglo de átomos espaciados regularmente es irradiado con rayos X, la radiación dispersada sufre interferencia. El proceso de dispersión se lleva a cabo de la siguiente manera: los rayos X interactúan con los electrones de los átomos provocando que vibren con la misma frecuencia de los rayos X, los electrones al vibrar emiten rayos X con la misma frecuencia y longitud de onda, de modo que el fenómeno completo puede verse como si los rayos incidentes simplemente se dispersaran al interactuar con los átomos del blanco. En algunas direcciones la interferencia es constructiva y en otras destructiva. Si el ángulo de incidencia es igual al ángulo de dispersión, los haces están dispersados en fase y la interferencia es constructiva.

Sin embargo, en un cristal, donde los átomos están arreglados en planos cristalinos igualmente espaciados, la interferencia constructiva sólo ocurre bajo condiciones más restrictivas. Considerando dos planos cristalinos (ver figura 3.8.1), se puede demostrar que la interferencia constructiva ocurre cuando la diferencia entre las trayectorias recorridas es igual a un número entero de la longitud de onda incidente. Esto es, la condición para la difracción es

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (3.8.1)$$

La ecuación (3.8.1) es conocida como la Ley de Bragg. Donde d es la distancia que separa a los planos, λ es la longitud de onda de la radiación incidente, n es un número entero igual al número de longitudes de onda que caben en la diferencia de caminos ópticos de rayos reflejados por planos adyacentes.

Si se consideran arreglos atómicos con átomos diferentes en planos consecutivos, puede obtenerse interferencias parcialmente destructivas, debido a la diferencia de fase entre las reflexiones producidas por cada tipo de plano. De modo que la intensidad de radiación dispersada está determinada por el arreglo atómico real o estructura atómica.

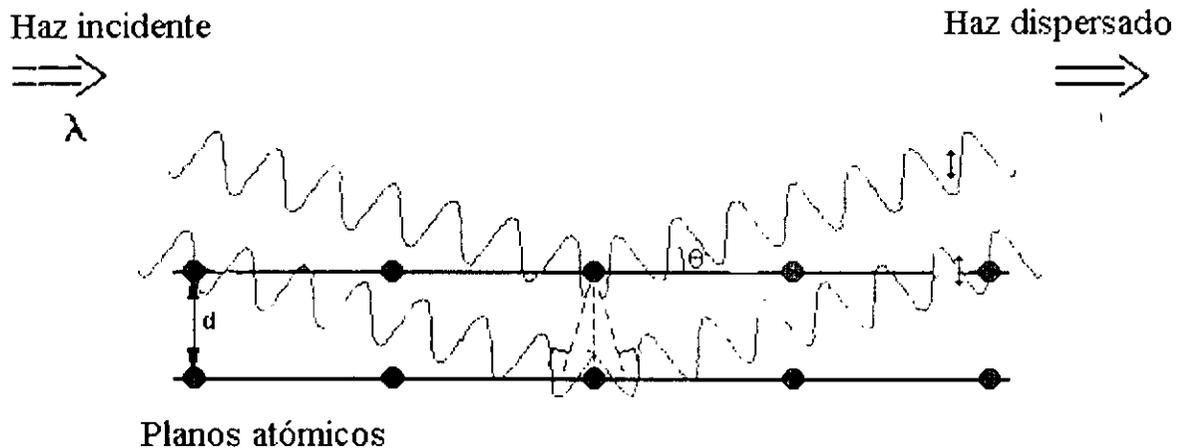


Figura 3.8.1. Difracción de rayos X por planos de átomos separados una distancia d .

Técnicas de difracción

Existen varias técnicas de difracción, como son: método de Laue, método del cristal rotatorio, método de Polvos o de Debye Scherrer y el difractómetro. En el método de Laue λ es variable y el ángulo de incidencia es fijo, para las otras técnicas λ es fija y el ángulo de incidencia es variable. En cuanto a sus principales usos, la técnica de Laue permite determinar la orientación cristalina así como el grado de perfección del cristal. La principal aplicación del método del cristal rotatorio es la determinación de estructuras cristalinas desconocidas. El método de polvos es muy utilizado cuando no se dispone de monocristales. Básicamente involucra la difracción de un haz monocromático de rayos X (generalmente provenientes de la radiación $K\alpha$ del cobre) por una muestra que puede ser un cristal finamente molido o un material policristalino. La ventaja de esta técnica es que dada la gran cantidad de cristales en la muestra, todas las orientaciones posibles de los planos de difracción se hallan presentes con igual probabilidad por lo que es posible detectar fácilmente los planos de interferencia constructiva predichos por la ecuación (3.8.1). En el presente trabajo se empleó un difractómetro, el cual mide la intensidad de los rayos X reflejados por un cristal, con un fotodetector de estado sólido en lugar de hacerlo con una película fotográfica [5]. El detector produce pulsos de corriente que son contados por un circuito externo apropiado, y éste número es directamente proporcional a la intensidad de los rayos X que alcanzan al detector. La geometría de la cámara de difracción se presenta

en la figura 3.8.2. La muestra se monta sobre una plataforma que puede girar en el eje de un cilindro, el detector y el generador de rayos X se montan sobre las paredes de este cilindro en forma tal que los tres se hallen coplanares. El detector esta montado sobre un soporte que gira en sincronía con la muestra, de manera que una rotación por un ángulo de 2θ del detector está acompañada automáticamente por una rotación θ de la muestra. Esto asegura que el ángulo de incidencia y el de difracción que se quiere detectar sean iguales. La intensidad de la reflexión es graficada contra el ángulo de Bragg (2θ) y guardada en una computadora, lo que permite hacer un análisis posterior con el Archivo de datos de Difracción en Polvos de la ASTM (American Society for Testing Materials).

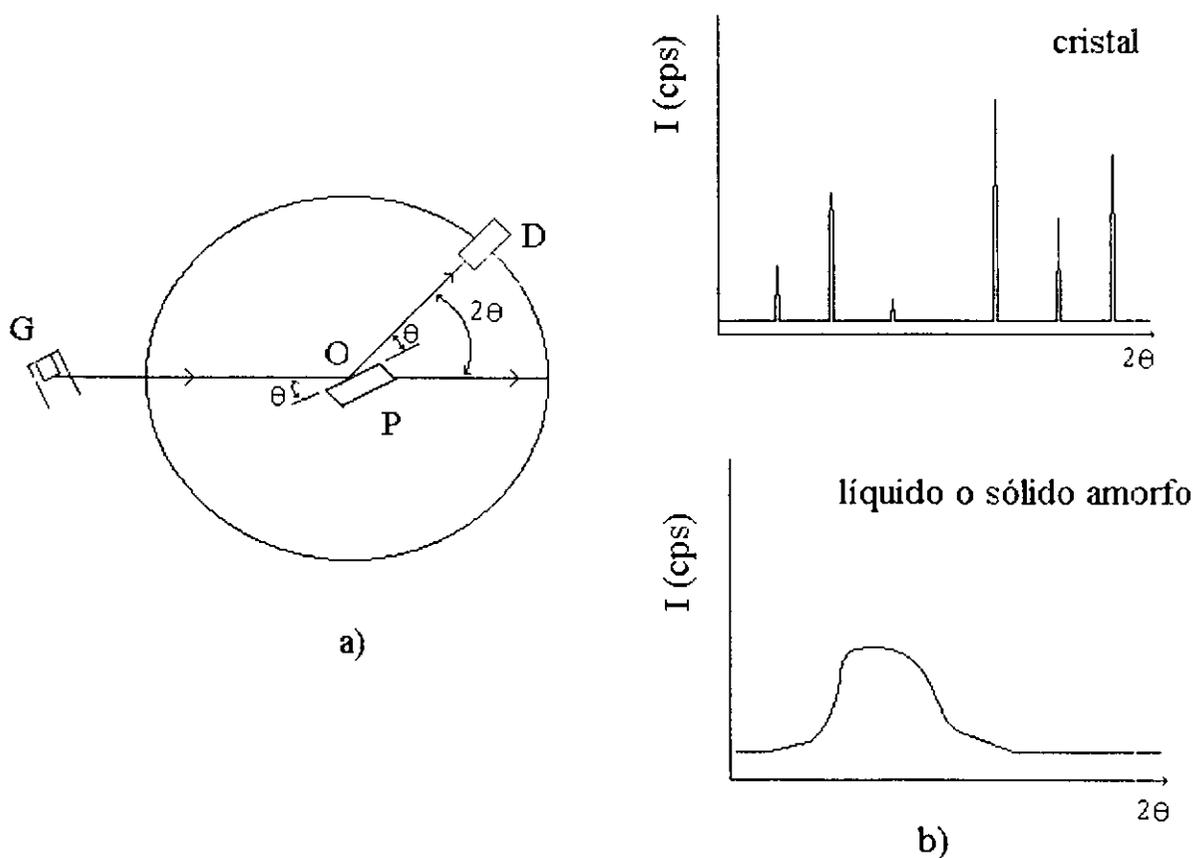


Figura 3.8.2. a) Diagrama de una cámara de difracción de rayos X en donde G es el generador de rayos X, D el detector, P el portamuestra, O el centro del círculo del difractómetro y θ el ángulo de incidencia de los rayos X: b) espectros de difracción para una muestra cristalina y para un material amorfo.

Las gráficas esquematizadas en la figura 3.8.2, nos dan el número de cuentas por segundo (proporcional a la intensidad de rayos X) contra el ángulo de difracción, con un conjunto de máximos, en los que hay difracción de Bragg, que indican la presencia de un material cristalino, en oposición al caso de un material amorfo donde se obtiene un continuo de intensidad. Lo que se debe a sus diferencias estructurales, ya que un sólido amorfo, por ejemplo un vidrio, presenta un orden de corto rango con sus vecinos más cercanos, pero no presenta orden en un rango más amplio. Por otro lado un sólido cristalino es aquel en el que su arreglo atómico se repite regularmente, es decir existe orden de largo alcance.

Cada sustancia produce un patrón de difracción característico, ya sea, que se encuentre en estado puro o, como constituyente de una mezcla de sustancias. El análisis cualitativo para una sustancia se basa en la identificación de su patrón de difracción, siempre que este se encuentre en la base de datos. Además, es posible realizar un análisis cuantitativo, ya que la intensidad de las líneas de difracción de un constituyente en una mezcla, depende de la proporción del constituyente en el espécimen. También, pueden diferenciarse las fases presentes de una sustancia, porque la forma de los patrones de cada una es diferente. Incluso puede determinarse el tamaño de grano cristalino a partir del ancho del pico a la mitad de la intensidad, ya que este se debe, principalmente, a pequeñas diferencias en el ángulo de Bragg, debidas al tamaño finito del monocristal que difracta.

Películas Delgadas

Cuando se aplica la técnica de difracción de rayos X a películas delgadas, se esta observando una microestructura policristalina totalmente diferente a la de bulto. Obviamente, el factor importante es que el fenómeno de difracción está determinado por la contribución de muchos planos del material, que en el caso de películas pueden ser sólo unos pocos planos, lo que provoca una disminución significativa en la intensidad detectada [143]. Si los picos tienen muy poca intensidad pueden quedar ocultos por otros o por el fondo, o bien no ser detectados, en todo caso hay que tomar en cuenta que los valores de intensidad que se encuentran en la base de datos corresponden a muestras en polvo. Además, la intensidad de las reflexiones de los rayos X es proporcional al poder dispersivo del átomo en la red cristalina (proporcional al número de electrones en el átomo) [144, 145] y las películas analizadas en el presente trabajo, están compuestas de elementos ligeros (B, C y N). No obstante, existen numerosos e importantes estudios en el campo de recubrimientos (textura cristalográfica, tensiones residuales, fases presentes, microdeformaciones) en el que la difracción de rayos X resulta ser una técnica no destructiva imprescindible [21].

3.9 Espectroscopía de emisión óptica (OES).

La espectrometría de emisión óptica es uno de los métodos físicos más antiguos de análisis, con el cual se pueden llevar a cabo determinaciones de multielementos y detección de trazas [99]. La misma, representa una técnica *in situ* no perturbadora para investigar y monitorear los procesos complejos que ocurren en un plasma tipo descarga luminiscente [146].

Principios

El espectro de emisión óptica de los átomos e iones proviene de las transiciones entre las capas electrónicas externas de los elementos químicos. Las transiciones dan lugar a un espectro de líneas en el cual la longitud de onda λ de las líneas está relacionada a la diferencia de energía ΔE de los niveles involucrados por:

$$\Delta E = hc/\lambda \quad (3.9.1)$$

Donde h es la constante de Planck y c la velocidad de la luz. De acuerdo al modelo atómico de Bohr, los niveles atómicos pueden ser descritos por los números cuánticos n , l , m y s y representados por el símbolo $n^m l_j$. El número cuántico principal n es descrito por:

$$E = -\frac{2\pi^2\mu Z^2 e^4}{n^2 h^2} \quad (3.9.2)$$

Donde μ es la masa reducida del electrón y el núcleo, Z la carga del núcleo, e la carga del electrón y $n = 1, 2, 3, \dots$. El número cuántico l está definido por la cuantización del momento del impulso del electrón como:

$$|L| = \frac{h}{2\pi} \sqrt{l(l+1)} \quad (3.9.3)$$

Donde $l = 0, 1, 2, \dots, n - 1$. El número cuántico magnético está relacionado a la cuantización del momento del impulso en la orientación por un campo externo y es definido por:

$$L_z = \frac{h}{2\pi} m_l \quad (3.9.4)$$

Con $m_l = \pm 1, \pm(l-1), \dots, 0$. El número cuántico de spin es introducido para describir el desdoblamiento de las líneas espectrales atómicas en un campo magnético y es definido por:

$$|S| = \frac{h}{2\pi} \sqrt{S(S+1)} \quad (3.9.5)$$

con S el momento de spin y para la componente en la dirección del campo s_z :

$$s_z = \frac{h}{2\pi} m_s \quad \text{con } m_s = \pm \frac{1}{2} \quad (3.9.6)$$

El momento de impulso \mathbf{L} y el momento de spin \mathbf{S} se combinan para dar un momento angular total \mathbf{J} para el cual

$$|\mathbf{J}| = \frac{h}{2\pi} \sqrt{j(j+1)} \quad (3.9.7)$$

con el número cuántico interno $j = l \pm s$. Cuando dos electrones de valencia están presentes, el acoplamiento del momento angular de ambos electrones da lugar a un momento angular total y el acoplamiento del momento de spin de ambos electrones a un momento de spin total, con lo que los números cuánticos totales son definidos como:

$$\mathbf{L} = l_1 + l_2 \quad (3.9.8)$$

$$\mathbf{S} = \sum_i s_i \quad (\text{igual a } 0 \text{ o } 1) \quad (3.9.9)$$

y

$$|\mathbf{J}| = \frac{h}{2\pi} \sqrt{J(J+1)} \quad \text{con } J = L - S, \dots, L + S \quad (3.9.10)$$

Los niveles de energía atómicos son indicados por los términos $n^m L_J$ y las transiciones radiativas solamente son permitidas cuando están asociadas a los cambios en los números cuánticos dados por: Δn es un número entero, $\Delta L = 0, \pm 1$, y $\Delta J = 0, \pm 1$.

Las líneas espectrales de interés en espectrometría atómica ocurren entre 160 y 800 nm. Su origen principal es la emisión de fotones que tiene lugar cuando las especies excitadas decaen a estados de menor energía [5]. En el capítulo dos de esta tesis, se revisan los principales procesos de excitación en las descargas gaseosas bajo presión reducida.

Debido a que el espectro de líneas es característico del elemento emisor, la existencia de líneas de longitud de onda conocida en él es un criterio para la presencia de un elemento arriba de un nivel de concentración detectable. Esto permite que la espectrometría de emisión sea una valiosa herramienta para el análisis cualitativo.

Intensidad de las líneas

La intensidad de las líneas emitidas por la descarga luminiscente se relaciona directamente con la densidad de átomos o iones presentes y es dada por la expresión para la radiancia en términos de la energía emitida por unidad de ángulo sólido:

$$I_{nm} = \frac{1}{2\pi} n_m A_{nm} h \nu_{nm} \quad (3.9.11)$$

Donde I_{nm} es la densidad de radiación ($\text{W}/\text{cm}^2 \cdot \text{sr}$), n_m es la densidad de los átomos o iones en estado excitado, h es la constante de Planck ($6.623 \times 10^{-27} \text{ erg} \cdot \text{s}$), A_{nm} es la probabilidad de transición de Einstein para la emisión espontánea (s^{-1}) y ν_{nm} es la frecuencia de la línea emitida (s^{-1}).

Si la fuente de radiación se encuentra en equilibrio térmico o en equilibrio termodinámico local (LTE), y la substancia a analizar esta parcialmente ionizada, las intensidades para las líneas iónicas y atómicas son dadas por:

$$I_{nm}^+ = \alpha_j n_j \frac{g_m e^{-E_m/kT} A_{nm} h \nu_{nm}}{Z(T)} \quad (3.9.12)$$

y

$$I_{nm} = (1-\alpha_j) n_j \frac{g_m e^{-E_m/kT} A_{nm} h \nu_{nm}}{Z(T)} \quad (3.9.13)$$

Donde E_m es la energía del estado excitado, n_j es la densidad total para todos los niveles del ion o átomo, α_j es el grado de ionización igual a $n_{ij}/(n_{aj}+n_{ij})$, n_{aj} es la densidad de átomos, n_{ij} la densidad de iones, g_m el peso estadístico del nivel excitado, k la constante de Boltzmann (1.38×10^{-16} erg/K). T la temperatura en grados Kelvin y $Z(T)$ es la función de partición dada por:

$$Z(T) = \sum_m g_m \exp(-E_m/kT) \quad (3.9.14)$$

Los pesos estadísticos son calculados del número cuántico J_m por la relación [4]:

$$g_m = 2J_m + 1 \quad (3.9.15)$$

Los principios del cálculo de las funciones de partición son dados por J. Ritcher [100], el cual menciona que para muchos casos el peso estadístico del nivel base g_1 es una aproximación suficiente de la función de partición.

Las intensidades de las líneas dadas por las ecuaciones (3.9.11-3.9.13) corresponden a iones y átomos, sin embargo, en la descarga gaseosa pueden estar presentes especies moleculares (OH, CN_2^+ , N_2^+ , ...) que den lugar a líneas de intensidad apreciable. Lo anterior es debido, a que los niveles electrónicos de algunas moléculas se sitúan tan cerca uno del otro que la emisión de radiación es en las regiones visible y ultravioleta [147]. Este es el caso, de las bandas: CN, OH, N_2^+ , etc. [99]. Para estas especies moleculares, en la región infrarroja cercana del espectro están presentes líneas debidas a la radiación emitida de las transiciones entre niveles vibracionales de los mismos estados electrónicos.

Espectrómetro dispersivo

Los espectrómetros dispersivos usados en espectrometría de emisión atómica con descargas luminiscentes normalmente usan rejillas de difracción como el elemento dispersivo [99]. Para determinaciones secuenciales de multielementos se utilizan monocromadores.

Como el ancho de las líneas analíticas en OES de descargas luminiscentes es del orden de 2 pm, se requiere un espectrómetro con un alto poder de detección para resolver las líneas y obtener razones señal a ruido máximas. La resolución teórica obtenida con una rejilla de difracción es dada por:

$$R_0 = Nm \quad (3.9.16)$$

Donde N es el número total de ranuras (constante de enrejado, líneas/mm \times ancho) y m es el orden. Normalmente, se requiere de una resolución práctica de 200,000 a 300 nm. Acordemente, se necesitan enrejados de alta resolución y espectrómetros con anchos de rendija angostos. En la figura 3.9.1 se muestran dos montajes diferentes utilizados en los espectrómetros secuenciales.

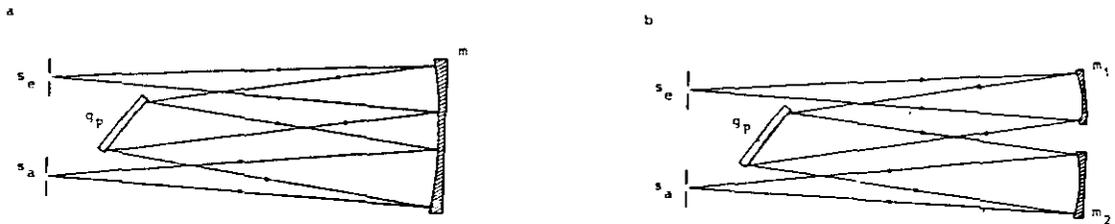


Figura 3.9.1. Montajes de (a) Ebert y (b) Czerny-Turner para monocromadores. s_e : rendija de entrada; s_a : rendija de salida; m , m_1 y m_2 : espejos; g_p : rejilla.

Normalmente, la detección de la radiación en OES se realiza empleando un fotomultiplicador. En este detector los fotones golpean un fotocátodo, del cual los fotoelectrones son liberados y acelerados por una serie de dinodos montados en una geometría de cascada con un ánodo en la última etapa. La corriente obtenida en el ánodo, proporcional al flujo de radiación, es amplificada e integrada en un capacitor y sometida a una conversión analógica-digital bajo el control de una computadora personal.

Ventajas y desventajas de la espectrometría de emisión óptica en descargas luminiscentes

Esta técnica permite el análisis de la constitución química del plasma sin perturbarlo. Dependiendo de las líneas de emisión consideradas pueden determinarse las temperaturas de los iones y átomos, así como el grado de ionización para los plasmas en equilibrio termodinámico completo o local a partir de las ecuaciones presentadas anteriormente. En ausencia del equilibrio termodinámico otros modelos de plasma deben ser considerados. Acordemente, las expresiones para las intensidades de las líneas así como las relaciones con las densidades de las partículas llegan a ser más complejas [99, 100]. Es importante tener presente que por espectroscopia de emisión, sólo se detectan las especies del plasma que emiten y que varias de las moléculas o radicales de interés no emiten. Además, el número de especies excitadas no es directamente proporcional al número de estas en el estado base, sino más bien depende de este en combinación con la distribución energética de los electrones en el plasma y dado que esta última cambia cuando se hace cualquier cambio en las condiciones experimentales, no es posible determinar como cambia el número de una especie presente en función de las condiciones experimentales. Lo que se hace en ciertos casos, es comparar el comportamiento de varias líneas con la línea de otra especie, lo cual es válido sólo si las transiciones a los estados excitados de todos los elementos considerados son producidas por electrones con la misma, o casi la misma energía.

CAPÍTULO 4. DESARROLLO EXPERIMENTAL.

En este capítulo se presenta una breve descripción del sistema de espurreo empleado en la preparación de las películas de nitruro de carbono y nitruro de boro. También, se dan las condiciones de depósito empleadas en la preparación de ambos tipos de películas y de los sustratos empleados. Finalmente, se hace una descripción de las especificaciones técnicas de los equipos empleados en la caracterización de las películas.

4.1. Sistema de Espurreo con Magnetron.

El depósito de las películas fue llevado a cabo en un sistema de espurreo con magnetron. El sistema esta constituido esencialmente de la cámara de reacción, el sistema de vacío, el sistema de suministro de gases y la fuente de potencia del plasma. En las figuras 4.1.1 y 4.1.2 se presentan los esquemas simplificados de la cámara de reacción y del sistema de vacío (con el suministro de gases). A continuación se describen brevemente las partes del sistema:

a) *La cámara de reacción* de acero inoxidable, es un cilindro de 42 cm de diámetro por 22 cm de altura en su interior, la tapa de la cámara es una plancha que se levanta para tener acceso a la cámara, para su limpieza o cambio de muestras. Sin embargo, en el presente trabajo se utilizó un "brazo" (construido sobre la tapa) y una antecámara para hacer el cambio de muestras (con un atravesador lineal). Con el objetivo de mantener el vacío dentro de la cámara entre depósitos sucesivos. En la tapa se encuentra el cátodo con imán permanente con el blanco que se quiere espurrear, el cual es enfriado al igual que la bomba turbomolecular por un flujo de agua. Las muestras se colocan sobre un portasustrato colocado por atrás del blanco a una distancia de 4.5 cm (distancia óptima determinada experimentalmente). El portasustrato se calienta por medio de una resistencia hasta una temperatura máxima de ~ 450 °C.

b) *Fuente de potencia del plasma.* Se emplearon dos tipos de fuentes de potencia, una de corriente continua y otra de radiofrecuencia (13.56 MHz) con su sistema de acoplamiento, para depositar el nitruro de carbono y el nitruro de boro, respectivamente.

c) *Sistema de vacío.* Este es formado por una bomba turbomolecular (capacidad = 330 l/s) auxiliada por una bomba mecánica de dos etapas. Las presiones en la cámara fueron de 10^{-6} Torr, no obstante el uso del "brazo" de la tapa y el calentamiento exterior (con pistola de aire caliente) de la cámara permitió en algunos casos lograr presiones del orden de 10^{-7} Torr (en aproximadamente 36 hrs.) medidas por un ionization gauge tube. Debido a que la bomba turbomolecular no opera a presión atmosférica se hace un vacío primario en la cámara de depósito con la bomba mecánica. Cuando la presión dentro de la cámara es menor a 10^{-1} Torr, se enciende la boma turbomolecular y la mecánica la auxilia descargando la salida de la turbomolecular. Las diferentes partes del sistema están separadas por válvulas neumáticas, las cuales necesitan una presión de aire mínima de 80 psi para funcionar. En caso de falla en la energía eléctrica o en la presión, las válvulas se cierran automáticamente protegiendo al sistema. Los gases evacuados del reactor se expulsan por una línea de escape abierta a la atmósfera. Durante el depósito de la película, una válvula de conductancia variable permite establecer una diferencia de presión entre la bomba turbomolecular y la cámara de reacción, lo cual, junto con la cantidad de gas que es admitido en la cámara, determina la presión de trabajo del sistema.

d) *Suministro de gases.* En los depósitos se emplearon argón y nitrógeno de pureza 99.999%. La proporción de gas que es admitido en la cámara se regula mediante dos controladores de flujo másico (MKS modelo 247c) acoplados a un manómetro de capacitancia variable. Este arreglo permite controlar automáticamente la cantidad de cada gas y la razón entre ellos que deben ser admitidos en la cámara para alcanzar la presión y proporción de gases preestablecidas.

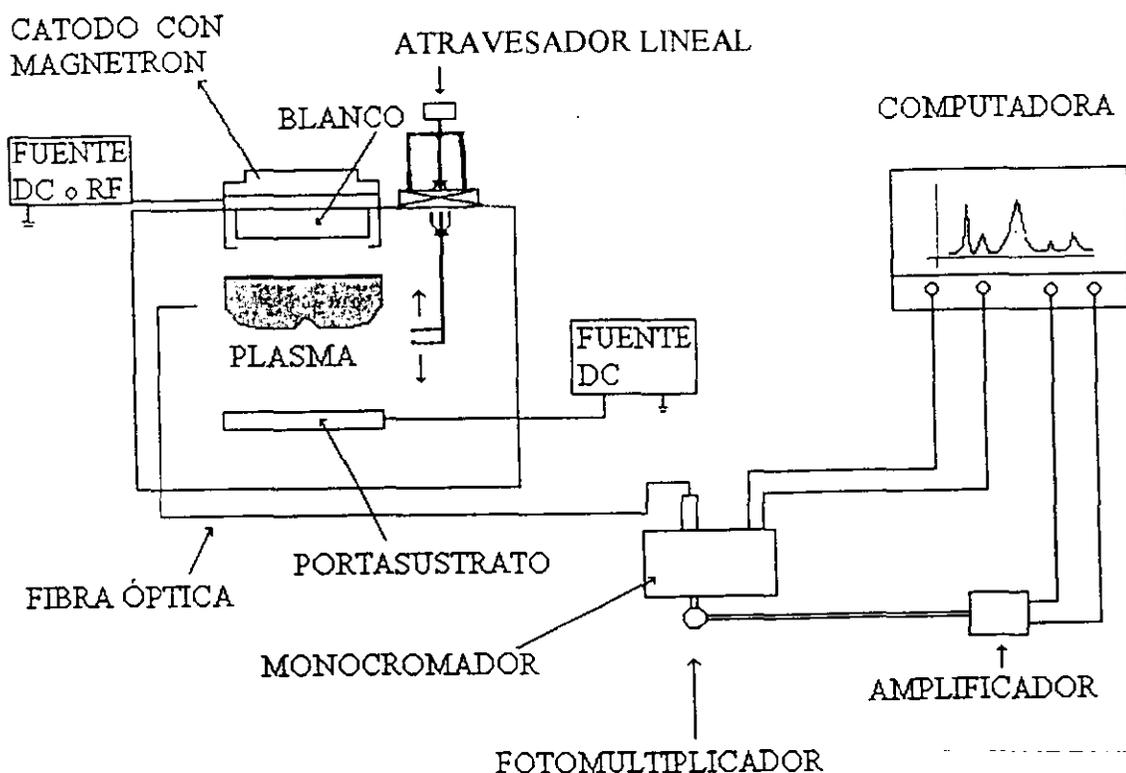


Figura 4.1.1. Diagrama del sistema de depósito por Espurreo Reactivo con Magnetron.

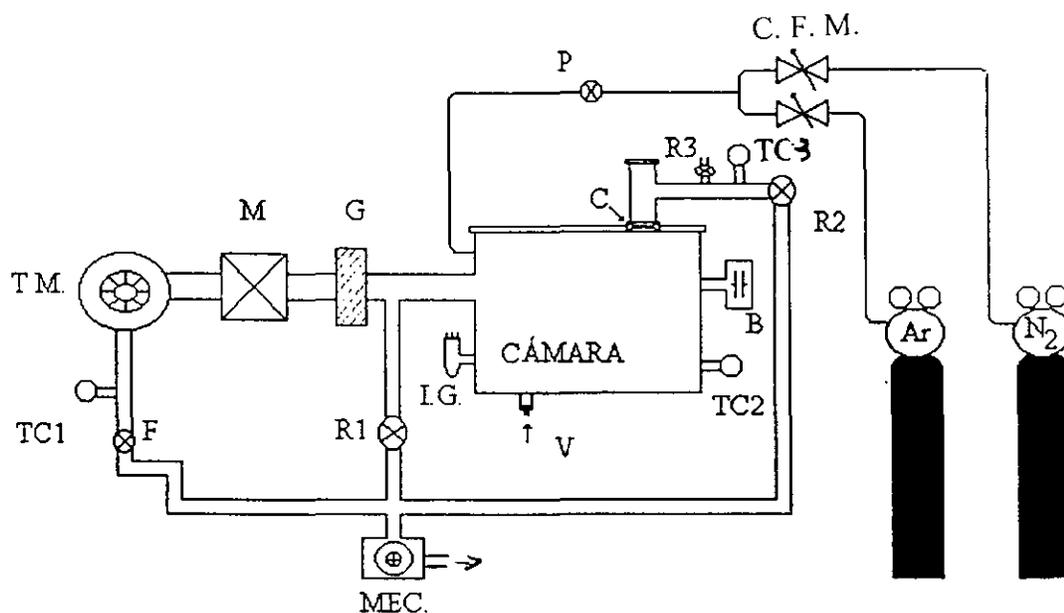


Figura 4.1.2. Diagrama del sistema de vacío: T. M. (bomba turbomolecular), MEC. (bomba mecánica), M (válvula principal de cortina), G (válvula de garganta), F (válvula foreline), R1 y R2 (válvulas roughing), V y R3 (válvulas de venteo), C (válvula de cortina), P (válvula de paso), B (baratrón), I. G. (ionization gauge tube), TC1, TC2 y TC3 (medidores tipo Pirani), C. F.M. (controladores de flujo másico).

4.2. Preparación de las películas de nitruro de carbono

Las películas de nitruro de carbono fueron preparadas por espurreo reactivo DC con magnetrón sobre obleas de silicio (100) usando un blanco de grafito CERAC de 10.2 cm de diámetro, 6.4 mm de espesor y 99.99% de pureza [1]. La limpieza previa de los sustratos es descrita en el otro apartado de este capítulo. Se polarizó negativamente, entre 0 a -400 V, con una fuente de poder de corriente continua, a fin de producir un bombardeo iónico de la superficie del sustrato, el cual tiene un efecto benéfico como proceso de limpieza para remover átomos no deseados enlazados débilmente en la superficie, así como incrementar la razón N/C, dureza, etc.

La manera de producir el espurreo fue la siguiente: se introdujo argón en la cámara de vacío junto con el gas reactivo nitrógeno en un intervalo de presiones entre 10 y 40 mTorr, precedidas por una presión base del orden de 10^{-7} Torr. La razón de flujos $A = \Phi_{Ar}/(\Phi_{Ar} + \Phi_{N_2})$ fue variada entre 0 y 1, manteniendo fijo el flujo total entre 30 y 35 sccm. Se emplearon corrientes DC entre 0.1 y 1 A y voltajes entre 550 y 625 V. Las condiciones de preparación usadas en el reactor de espurreo son mostradas en la Tabla 4.2.1.

Tomando en cuenta que las propiedades de las películas depositadas dependen de las condiciones bajo las cuales se prepararon, las condiciones de depósito fueron variadas como se indica a continuación.

Se prepararon una serie de muestras variando la temperatura del sustrato (medida antes del depósito) para diferentes voltajes de polarización aplicados al portasustrato, manteniendo constantes los restantes parámetros de depósito. Las muestras preparadas se presentan en las Tablas 4.2.2-4.2.5.

De igual manera se prepararon otras muestras variando el voltaje de polarización aplicado al portasustrato para diferentes temperaturas de depósito (temperatura del sustrato), manteniendo constantes los restantes parámetros de depósito. Las muestras preparadas se presentan en las Tablas: 4.2.6-4.2.9.

Tabla 4.2.1. Parámetros de depósito empleados para preparar las películas de C_xN_y .

Parámetro	Intervalo
Temperatura de depósito T_d (°C)	30 - 450
Flujo de argón Φ_{Ar} (sccm)	0 - 30
Flujo de nitrógeno Φ_{N_2} (sccm)	0 - 28
Razón de flujos $A = \Phi_{Ar}/(\Phi_{Ar} + \Phi_{N_2})$	0 - 1
Presión de depósito P_d (mTorr)	10 - 40
Potencia de espurreo P_{DC} (W)	55 - 600
Voltaje de polarización V_p (V)	0 - -400
Tiempo de depósito t_d (min)	20 - 240

Tabla 4.2.2 Muestras de CN preparadas sobre silicio, a diferentes temperaturas, $P_d = 20$ mTorr, $P_{dc} = 125$ W, $V_p = 0$ V, $\Phi_{N_2} = 20$ sccm y $t_d = 20$ min.

Muestra	Temperatura (° C)
CN1sp	30
CN2sp	150
CN3sp	300
CN4sp	400

Tabla 4.2.3 Muestras de CN preparadas sobre silicio, a diferentes temperaturas, $V_p = -200$ V, $P_d = 20$ mTorr, $P_{dc} = 125$ W (54 W para CN15sp), $\Phi_{N_2} = 18 - 22$ sccm y $t_d = 20 - 30$ min.

Muestra	Temperatura (° C)
CN14sp	400
CN13sp	300
CN5sp-bis	151
CN15sp	125
CN8sp	22

Tabla 4.2.4 Muestras de CN preparadas sobre silicio, a diferentes temperaturas, $V_p = -300$ V, $P_d = 20$ mTorr, $P_{dc} = 118$ W (55 W para CN18sp), $\Phi_{N_2} = 16 - 24$ sccm y $t_d = 24 - 30$ min.

Muestra	Temperatura (°C)
CN16sp	409
CN6sp	150
CN18sp	118

Tabla 4.2.5 Muestras de CN preparadas sobre silicio, a diferentes temperaturas, $V_p = -400$ V, $P_d = 20$ mTorr, $P_{dc} = 125$ W, $\Phi_{N_2} = 17 - 24$ sccm y $t_d = 20 - 30$ min.

Muestra	Temperatura (°C)
CN23sp	22
CN9sp	60
CN19sp	118
CN10sp	150
CN11sp	300
CN17sp	405

Tabla 4.2.6 Muestras de CN preparadas sobre silicio, a diferentes voltajes de polarización, $T_d = 23\text{ }^\circ\text{C}$, $P_d = 20\text{ mTorr}$, $P_{dc} = 125\text{ W}$, $\Phi_{N_2} = 18\text{-}24\text{ sccm}$ y $t_d = 20\text{ -}30\text{ min}$.

Muestra	Voltaje de polarización (V)
CN26sp	-400
CN7sp	-300
CN8sp	-200
CN971sp	0

Tabla 4.2.7 Muestras de CN preparadas sobre silicio, a diferentes voltajes de polarización, $T_d = 150\text{ }^\circ\text{C}$, $P_d = 20\text{ mTorr}$, $P_{dc} = 125\text{ W}$, $\Phi_{N_2} = 20\text{ sccm}$ y $t_d = 20\text{ -}30\text{ min}$.

Muestra	Voltaje de polarización (V)
CN5sp	-200
CN6sp	-300
CN10sp-bis	-400

Tabla 4.2.8 Muestras de CN preparadas sobre silicio, a diferentes voltajes de polarización, $T_d = 300\text{ }^\circ\text{C}$, $P_d = 20\text{ mTorr}$, $P_{dc} = 125\text{ W}$, $\Phi_{N_2} = 17\text{-}21\text{ sccm}$ y $t_d = 20\text{ -}30\text{ min}$.

Muestra	Voltaje de polarización (V)
CN11sp	-400
CN12sp	-300
CN13sp	-200
CN3sp	0

Tabla 4.2.9 Muestras de CN preparadas sobre silicio, a diferentes voltajes de polarización, $T_p = 400\text{ }^\circ\text{C}$, $P_d = 20\text{ mTorr}$, $P_{dc} = 120\text{ W}$ (125 W para CN4sp), $\Phi_{N_2} = 20\text{ -}24\text{ sccm}$ y $t_d = 20\text{ -}30\text{ min}$.

Muestra	Voltaje de polarización (V)
CN4sp	0
CN16sp	-300
CN17sp	-400

En la Tabla 4.2.10 y 4.2.11 se presentan dos series de muestras preparadas a diferentes razones de flujo Ar/N_2 , para dos voltajes de polarización diferentes, con los restantes parámetros de depósito constantes.

La Tabla 4.2.12 presenta un conjunto de muestras preparadas a iguales condiciones de depósito para tres tiempos de depósito diferentes.

Tabla 4.2.10. Muestras de CN preparadas sobre silicio. a diferentes razones de flujo, $P_d = 20$ mTorr, $T_d = 150$ °C, $P_{dc} = 115$ W, $V_p = 0$ V y $t_d = 20 - 30$ min.

muestra	Φ_{Ar} (sccm)	Φ_{N_2} (sccm)
CN2sp	0	23
CNsp21.hrf	16	16
CNsp30.hrf	21	0

Tabla 4.2.11. Muestras de CN preparadas sobre silicio. a diferentes razones de flujo, $P_d = 20$ mTorr, $T_d = 150$ °C, $P_{dc} = 114$ W, $V_p = -200$ V y $t_d = 20 - 24$ min.

muestra	Φ_{Ar} (sccm)	Φ_{N_2} (sccm)
CN5sp	0	20
CNsp16.hrf	6	18
CNsp17.hrf	6	16
CNsp18.hrf	30	10

Tabla 4.2.12 Muestras de CN preparadas sobre silicio, a diferentes tiempos de depósito, $T_p = 150$ °C, $V_p = -200$ V, $P_d = 20$ mTorr, $P_{dc} = 125$ W (120 W para CNsp25.hrf), $\Phi_{N_2} = 21$ sccm.

Muestra	Tiempo de depósito (t_d)
CN5sp	20
CNsp25.hrf	60
CN27sp	240

4.3. Preparación de las películas de nitruro de boro.

Las películas de nitruro de boro fueron preparadas por espurreo reactivo con magnetrón de un blanco de h-BN CERAC de alta pureza (99.9%) con un diámetro de 10.2 cm y un espesor de 6.4 mm, sobre los siguientes sustratos: silicio cristalino con orientación (100), cuarzo, acero inoxidable AISI 316 y aluminio comercial F1100.

El material a ser depositado constituye el "blanco" el cual es espurreado (erosionado) y el sustrato es colocado directamente enfrente del blanco (4.5 cm), para recibir el flujo del material espurreado el cual se condensa sobre su superficie y forma el recubrimiento. El portasustrato se calienta mediante una resistencia eléctrica a temperaturas de entre 22 y 350 °C. Además, se polariza negativamente con una fuente de poder de corriente directa, aplicando voltajes de 0 a -200 V.

A fin de producir el espurreo, se introdujo argón en la cámara de vacío junto con el gas reactivo nitrógeno (para suplir la deficiencia en este constituyente del blanco compuesto, que se descompone químicamente por bombardeo iónico del gas inerte [94]), en un intervalo de presiones entre 2.4 y 9.1 mT. La razón de flujos $\Lambda = \Phi_{N_2} / (\Phi_{Ar} + \Phi_{N_2})$ fue variada entre 0 y 1 por medio de controladores de flujo, manteniendo fijo el flujo total en alrededor de 18 sccm. Los gases permiten formar un plasma por medio de una descarga eléctrica de radio frecuencia (13.56 MHz), con el blanco como cátodo. Se utiliza una fuente de poder comercial (CPS-1000RF). La potencia total de radiofrecuencia fue variada entre 150 y 350 W.

A fin de optimizar el proceso de depósito y lograr la obtención de películas de BN con el contenido de fase cúbica más alto posible, se variaron los diferentes parámetros de depósito en los rangos dados en la Tabla 4.3.1.

Inicialmente, se prepararon una serie de muestras usando valores iguales de los parámetros de depósito con el fin de determinar la reproducibilidad en las propiedades medidas de las películas producidas. Después, se evaluó el contenido de fase cúbica en BN mediante espectroscopía infrarroja, y se observó como cambiaba variando la razón de flujos de gases argón/nitrógeno, manteniendo constantes los restantes parámetros de depósito.

Se tomaron los valores iniciales de la literatura reportada [148, 53, 149, 150, 151]: $P_d = 6$ mTorr, $T_d = 350$ °C, $P_{rf} = 250$ W, $V_p = -150$ V y $t_d = 30$ min. La presión base (previa al depósito) fue de 3.9×10^{-6} a 7.7×10^{-6} Torr.

En la Tabla 4.3.2 se presentan las muestras preparadas, escribiendo con "negritas" los datos correspondientes a la muestra que presentó el mayor pico de absorción para la fase cúbica de BN en el espectro Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR). Por lo que, para la siguiente serie de depósitos se toma la razón de flujos $\Lambda = 0.25$.

El siguiente parámetro que se varió fue la temperatura del sustrato y en la Tabla 4.3.3 se presentan las muestras preparadas a tres diferentes temperaturas. La película que presentó el pico FTIR más grande del c-BN fue preparada a 350 °C.

También se varió la presión de depósito, las muestras preparadas se indican en la Tabla 4.3.4. En este caso, la película preparada a 3.6 mTorr mostró el pico FTIR para c-BN más grande. Después se varió el voltaje de polarización aplicado al sustrato, a los valores mostrados en la Tabla 4.3.5. Obteniéndose un mayor contenido de c-BN en la muestra preparada a -150 V.

Tabla 4 3 1 Parámetros de depósito empleados para preparar películas de BN

Parámetro	Intervalo
Temperatura de depósito T_d (°C)	22 - 350
Flujo de argón Φ_{Ar} (sccm)	0 - 19.4
Flujo de nitrógeno Φ_{N_2} (sccm)	0 - 18.5
$A = \Phi_{Ar}/(\Phi_{Ar} + \Phi_{N_2})$	0 - 1
Presión de depósito P_d (mTorr)	2.5 - 9
Potencia de radiofrecuencia P_{rf} (W)	155 - 350
Voltaje de polarización V_p (V)	-200 - 0
Tiempo de depósito t_d (min.)	15 - 120

Tabla 4 3 2 Muestras de BN preparadas sobre silicio, a diferentes razones de flujo, $P_d = 6$ mTorr, $T_d = 350$ °C, $P_{rf} = 250$ W, $V_p = -150$ V y $t_d = 30$ min.

muestra	Φ_{Ar} (sccm)	Φ_{N_2} (sccm)	A
BN4	13.6	0	1.00
BN5	13	4	0.76
BN6	7.6	7.6	0.50
BN7	4.2	12.6	0.25
BN8	0	17.3	0

Tabla 4.3.3. Muestras de BN preparadas sobre silicio, a diferentes temperaturas, $A = 0.25$, $P_d = 6$ mTorr, $P_{rf} = 250$ W, $V_p = -150$ V y $t_d = 30$ min.

Muestra	T_d (°C)
BN22	350
BN10	260
BN11	154

Tabla 4.3.4. Muestras de BN preparadas sobre silicio, a diferentes presiones, $A = 0.25$, $T_d = 350$ °C, $P_{rf} = 250$ W, $V_p = -150$ V y $t_d = 30$ min.

Muestra	P_d (mTorr)
BN17	9.1
BN7	6.1
BN19	4.5
BN18	3.6
BN20	2.5

La variación en la potencia de radiofrecuencia se dió en las muestras presentadas en la Tabla 4.3.6. Para este conjunto de muestras, se obtuvo el mayor pico de absorción FTIR de la fase c-BN para aquella preparada a 250 W.

Tabla 4.3.5. Muestras de BN preparadas sobre silicio, a diferentes voltajes de polarización, $A = 0.25$, $T_d = 350\text{ }^\circ\text{C}$, $P_{rf} = 250\text{ W}$ y $t_d = 30\text{ min}$.

Muestra	V_p (V)
BN12	-100
BN10	-150
BN13	-200

Tabla 4.3.6. Muestras de BN preparadas sobre silicio, a diferentes potencias de radiofrecuencia, $A = 0.25$, $T_d = 350\text{ }^\circ\text{C}$ y $t_d = 30\text{ min}$.

Muestra	P_{rf} (W)
BN15	350
BN18	250
BN16	150

El comportamiento del contenido de fase cúbica también fue estudiado como función del tiempo de depósito medido en minutos. Se prepararon 4 muestras con los mismos parámetros de depósito, correspondientes a la muestra que dio el pico mayor de absorción FTIR para la fase cúbica en el proceso de optimización previo (BN18). Las películas con sus tiempos de depósito correspondiente son presentadas en la Tabla 4.3.7.

Tabla 4.3.7 Muestras preparadas a $T = 350\text{ }^{\circ}\text{C}$, $A = 0.25$, $P_d = 3.6\text{ mTorr}$, $P_{rf} = 250\text{ W}$ y diferentes tiempos de depósito.

Muestra	t_d (min)
BN25	15
BN18	30
BN24	60
BN26	120

Debido al enorme potencial que representan los recubrimientos de BN en la industria metal-mecánica, se prepararon muestras sobre sustratos metálicos en las condiciones que producen el valor más grande de % c-BN para las películas depositadas sobre silicio. Esto es, sobre acero inoxidable AISI 316 y aluminio comercial (F1100). La rugosidad superficial es 2369 \AA y 245 \AA para aluminio y acero inoxidable respectivamente [152]. Las películas preparadas con estos sustratos a diferentes voltajes de polarización son mostradas en la Tabla 4.3.8

Tabla 4.3.8. Muestras de BN preparadas sobre acero inoxidable (ac) y aluminio (al), a diferentes voltajes de polarización, $A = 0.25$, $T_d = 350\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{rf} = 250\text{ W}$, $t_d = 30\text{ min}$. para BN18 y BN31 y $t_d = 61\text{ min}$. para BN32.

Muestra	P_{rf} (W)
Bnac31, Bnal31	-50
Bnac32, Bnal32	-100
Bnac18, Bnal18	-150

4.4 Sustratos.

Las películas de nitruro de carbono y nitruro de boro se hicieron sobre diversos sustratos²: silicio cristalino con orientación (100), acero inoxidable AISI 316, aluminio comercial F1100 debido principalmente a que: 1.- Una aplicación potencial de este tipo de películas, es en el recubrimiento de metales (sobre todo en aceros) [22]; 2.- Las limitaciones propias de cada técnica de caracterización empleada, restringen el uso de ciertos sustratos al estudiar la película depositada sobre ellos y 3.- Se desea estudiar la influencia del sustrato sobre el recubrimiento.

La adherencia de la película al sustrato es un problema de primordial importancia y se ve afectada por la presencia de diversos contaminantes [148]. Estos pueden ser partículas discretas, gases adsorbidos e incluso películas contaminantes depositadas. Los contaminantes superficiales en forma de películas o bien de partículas se pueden clasificar como compuestos moleculares, materiales iónicos y especies atómicas. Los compuestos moleculares se originan a partir de vapores orgánicos condensados de lubricantes, grasas, residuos de solventes, recipientes de plástico y óxidos metálicos. Los contaminantes iónicos comprenden aniones y cationes principalmente de compuestos inorgánicos que son adsorbidos o químicamente enlazados, tales como iones de sodio, flúor o cloro.

Con el objeto de limpiar los sustratos, de una gran parte de los contaminantes mencionados, se llevo a cabo para todos el siguiente procedimiento de limpieza: Las muestras se colocaron por 5 minutos en baño ultrasónico, primero en acetona y luego en 2-propanol. después se secaron con nitrógeno (N₂) antes de introducirse a la cámara de depósito.

4.5. Especificaciones técnicas de los equipos de caracterización.

Perfilómetro.

Mediante perfilometría se midió el espesor de las películas depositadas sobre los diferentes sustratos, para ello se emplearon mascarillas de silicio.

El perfilómetro empleado en este trabajo es un Dektak IIA fabricado por Veeco Instruments Inc., del IIM-UNAM [101]. Tiene una resolución vertical de 5 Å. La resolución horizontal depende de la velocidad de barrido y de la longitud de la muestra.

El equipo cuenta con una cámara de vídeo con una amplificación de 70x que permite obtener una imagen amplificada de la zona que se está analizando.

Como puntos de referencia para nivelar los datos, se escogieron dos puntos en el sustrato (ver sección 3.1) sin depósito, pero próximos a la película. Esto se hizo en todas las mediciones de espesor, ya que en la práctica el tomar los puntos de referencia en la película conduce a medidas distintas. Lo cual ocurre porque las tensiones presentes en la película pueden doblar los sustratos afectando la medida del espesor.

² Las dimensiones de los sustratos fueron: 1 cm² (silicio); 1.2 cm x 2.5 cm (acero inoxidable y aluminio).

Elipsómetro.

El índice de refracción fue medido para las películas depositadas sobre silicio. Para cada película se realizaron tres mediciones en diferentes puntos de la muestra. Los espesores de las películas analizadas en esta tesis, fueron no mayores a 1 y 0.2 μm para nitruro de carbono y nitruro de boro, respectivamente.

Se empleó un elipsómetro manual marca Gaertner modelo L117 (del IIM-UNAM) que utiliza como fuente luminosa un láser de Helio-Neón cuyo haz es de aproximadamente 1 mm de diámetro con longitud de onda de 6328 \AA y de potencia menor a 1 mW [153]. Los tambores que permiten rotar el polarizador y el analizador están graduados para medir ángulos de 0° a 360° con intervalos de 1° y cuentan con una escala Vernier que permite medir hasta décimas de grado (0.1°). El ángulo de incidencia usado fue de 70° . Los valores del índice de refracción y del espesor de la película se calculan usando un programa de cómputo de la misma compañía.

La precisión dada por el fabricante en la medida de espesores es hasta de 2.5 \AA , con respecto al índice de refracción la precisión se ve afectada por diferentes factores tales como: alteraciones de la película causadas por las condiciones ambientales de humedad y temperatura. Sin embargo, la precisión y reproducibilidad del equipo son buenas entre distintos operarios cuando la muestra no ha sido movida. En el caso de las películas depositadas en este trabajo, la dispersión entre las medidas fue del orden del 1 %.

Espectrofotómetro de Absorción Infrarroja por Transformada de Fourier.

Los espectros vibracionales de las películas fueron obtenidos con un espectrómetro FTIR Nicolet 210 (del IIM-UNAM) [154].

Las muestras fueron caracterizadas en el rango de 400 a 4000 cm^{-1} con una resolución de 4 cm^{-1} . La velocidad de barrido del espejo móvil del Interferómetro de Michelson es de 0.032 cm/s y el sistema toma 60 barridos por minuto. El límite de detección del espectrómetro es superior al 0.1 %.

Las mediciones de absorbancia se hicieron para las películas depositadas sobre silicio y se tomaron con el haz incidiendo normalmente sobre la superficie. Las mediciones de reflectancia se hicieron para las películas de nitruro de boro sobre aluminio y acero inoxidable a un ángulo de 45° entre el haz y la normal al sustrato.

Los espectros se obtuvieron de la siguiente manera: a la señal del sistema película-sustrato se le resta la señal del sustrato solo (referencia).

Espectrómetro de Microsonda Raman.

Los espectros vibracionales de las películas de nitruro de carbono fueron obtenidos con un espectrómetro de microsonda Raman Dilor LabRaman (del CINVESTAV-Querétaro) usando un láser con una longitud de onda de 632.8 nm como fuente de excitación.

Los espectros se colectaron por 30 segundos en el rango de 500 a 3000 cm^{-1} con una resolución de 3 cm^{-1} . Las mediciones de Intensidad Raman se hicieron para las películas depositadas sobre silicio.

Acelerador Van de Graaff.

Para la obtención de los espectros RBS se empleó el acelerador Van de Graaff de 5.5 MeV del Instituto de Física (UNAM). Las películas de CN caracterizadas fueron depositadas sobre silicio. Una descripción del acelerador puede ser encontrada en la referencia [5].

Las partículas α de 1.94 MeV fueron utilizadas como proyectiles. El haz de partículas se hizo incidir perpendicularmente a la superficie de la muestra, detectándose las partículas retrodispersadas a un ángulo de 165° . El ángulo sólido Ω subtendido por el detector de estado sólido fue de 1.8 msr. La resolución en energía total del espectrómetro RBS fue de 25 keV.

El análisis cuantitativo de las películas de CN fue llevado a cabo simulando el espectro de partículas α obtenido en las mediciones, mediante el programa RUMP [133]. El procedimiento de análisis se puede dividir en cinco etapas:

- a) Se actualizan en el programa los parámetros empleados para la adquisición de datos: la energía y el tipo de iones, la geometría usada y el valor de las constantes de conversión de número de canal a energía del ion detectado.
- b) Tomando como referencia la composición que se espera de la película de CN, se propone un espesor y la concentración relativa de cada elemento constituyente.
- c) Con los datos anteriores el programa RUMP genera una simulación, la cual se compara con el espectro obtenido en las mediciones.
- d) A partir de la anterior comparación se proponen nuevos valores del espesor de la película y de la concentración de cada elemento. Si es necesario se añaden nuevas capas con algunos contaminantes que pueden estar presentes en la muestra, por ejemplo el oxígeno.
- e) El procedimiento es repetido hasta obtener el mejor ajuste.

La composición correspondiente a la simulación que más se parece al espectro obtenido experimentalmente corresponde a la composición de la película analizada.

La incertidumbre en el valor del factor de frenamiento es del 5%, por lo que respecta a los parámetros usados, la carga total que incide sobre la muestra y la energía de los proyectiles, representan la mayor fuente de error experimental. Así, el análisis por RUMP permitió determinar la composición de la simulación que mejor se ajusta al espectro experimental con una precisión promedio del 6%.

Espectrómetro de Rayos X de Energía Dispersiva.

Para el estudio de la morfología superficial y estequiometría de las películas de CN y BN depositadas sobre silicio, se emplearon dos equipos comerciales diferentes. El primero fue un microscopio electrónico de barrido Leica-Cambridge Instruments (del IIM-UNAM), en el cual se usó un estándar de nitruro de boro (MicroSpec) suministrado por el fabricante del microscopio, y la muestra de alta pureza de melamina ($C_3N_6H_3$). El error relativo en las mediciones es del 2%. La composición atómica de la melamina determinada fue: %at C = 27.37 y %at N = 72.63. El factor de corrección para la fracción de nitrógeno en las películas es $f = \frac{[\text{átomos de N}] - (\text{átomos de N} - \text{átomos de C})_{\text{melamina}}}{0.7263}$. Así, la fracción atómica de nitrógeno x_N en las películas es:

$$x_N = f * x_N' = 0.9179 \left[\frac{\%atN}{\%atN + \%atC} \right]_{\text{experimental}} \quad (4.5.1)$$

La composición en peso del estándar de BN, de 99.99% de pureza, es la siguiente: % B = 43.55 y % N = 56.45. Asumiendo esta pureza para el estándar, la relación entre los picos EDS da la relación entre factores de sensibilidad para cada elemento, lo cual elimina el uso de tablas; suponiendo que la excitación de las líneas es independiente de la concentración, comparando la relación entre picos de las muestras con la del estándar se obtiene la relación B/N. Esta simplificación permite observar ciertas tendencias de la razón B/N y arroja valores bajos de impurezas como: oxígeno, carbono y argón. Los resultados obtenidos con este equipo serán denotados con *.

Una muestra pequeña del blanco de h-BN, empleado en el sistema de espurreo, fue analizada en el microscopio Leica bajo las siguientes condiciones de toma: voltaje de aceleración del haz de 20 kV y un ángulo de toma de 35°. El factor de corrección ZAF para la línea 5 K α del boro fue: Z/2.643848, A/0.088671, F/1.000253. El factor de corrección ZAF para la línea 7 K α del nitrógeno fue: Z/2.098317, A/0.085374, F/1.000000. Los porcentajes en peso normalizados fueron: %B = 45.3594 y %N = 54.6406. Los porcentajes atómicos fueron: %at B = 51.8218 y %at N = 48.1782.

El segundo equipo fue un microscopio electrónico de barrido JSM-5400LV (JEOL) en combinación con un espectrómetro de rayos X de energía dispersiva (Voyager Noran). Este equipo (propiedad del IF-UAP) cuenta con un detector de Si(Li) con una ventana delgada polimérica (Norvar) con un porcentaje de transmisión alto en la región de rayos X de baja energía. En este equipo, los espectros EDS fueron tomados a un voltaje de aceleración de 3 y 5 kV, a 200 y 500 ampliificaciones, con tiempos de adquisición de 500 y 1000 s, a un ángulo de toma de 25° y $\chi^2 < 10$.

Debido a que los recubrimientos de CN y BN son aislantes se llevo a cabo una cuantificación por EDS de la muestra de h-BN sin y con recubrimiento de Al y de Au [136]. Los resultados se muestran en la Tabla 4.5.1. Para las muestras analizadas sin recubrimiento se emplearon voltajes de aceleración menores a 5 kV [155].

Tabla 4.5.1. Cuantificación por EDS de la muestra de h-BN sin y con recubrimiento de Al y de Au. -(Al o Au) significa que no se tomo en cuenta en la cuantificación.

muestra	% at B	% at C	% at N	% at O	% at otros	χ^2	B/N
Al/BN	29.78	38.69	22.5	8.09	0.69 (Al)	32.53	1.32
Al/BN	29.26	38.91	23.16	8.42	-(Al)	52.85	1.26
Au/BN	33.54	22.29	37.46	1.87	4.42 (Au)	1.51	0.90
Au/BN	34.32	24.87	38.34	2.03	-(Au)	2.53	0.90
BN	48.74	9.29	40.87	1.06	≤ 0.05	42.21	1.19

Espectrómetro de Microsonda Auger.

Para la obtención de los espectros AES de la película de BNsp18 depositada sobre silicio se empleó un equipo de Microsonda Auger JEOL modelo JAMP-7800 del Instituto de Física (UAP). En este equipo se logra una presión de vacío última de 10^{-10} Torr. La fuente del haz electrónico primario (filamento tipo cátodo: LaB_6) fue operada a 5 keV y 2.26×10^{-7} A o 10 keV y 1.17×10^{-7} A. Bajo estas condiciones el diámetro del haz es de 35 nm. Los valores bajos tanto de la corriente como de la energía del haz primario, minimizan cualquier daño inducido por el haz electrónico y también minimiza la adquisición de carga por la superficie [138]. El ángulo de incidencia del haz fue de 50° . La resolución en energía: 0.05% a 0.5%. El comando del equipo y almacenamiento de datos se realizó con una computadora personal.

El espectro de la película de BNsp18 depositada sobre aluminio se obtuvo en un espectrómetro VARIAN dotado de un analizador de espejo cilíndrico del Departamento de Física y Astronomía de la Universidad de York. La fuente del haz electrónico primario (filamento) fue operada a 3 keV. El diámetro del haz fue de 0.5 mm y la resolución en energía de 0.5 eV. El ángulo de incidencia del haz fue de 85° .

Difractómetro de Rayos X.

Los difractogramas de rayos X se tomaron para películas de CN y BN depositadas sobre silicio. Se usó un difractómetro marca Siemens modelo D500 (del IIM-UNAM). La radiación fue la emisión $K\alpha$ del cobre ($\text{Cu } K\alpha_{1,2}$), con longitud de onda promedio $\lambda_{K\alpha} = 1.5406 \text{ \AA}$. El método utilizado es el de difracción de polvos, colocando la película en el plano de trabajo del difractómetro como si fuera polvo. Las condiciones de operación empleadas fueron: paso angular 0.01° , tiempo de paso 0.6 segundos, las medidas se tomaron en modo continuo y el rango fue de 2 a 70° . El voltaje aplicado al tubo generador de rayos X fue de 30 KeV y la corriente de electrones sobre el blanco de Cu fue de 20 mA. Los espectros XRD se tomaron a temperatura ambiente.

Espectroscopia de Emisión Óptica (OES)

Los espectros de emisión óptica, obtenidos durante la preparación de las películas de BN y CN, fueron tomados a través de una fibra óptica de cuarzo recubierta de oro (0.3 mm de diámetro y 1.5 m de longitud) que va del interior de la cámara a un monocromador Acton Research SpectraPro-500 (del IIM-UNAM). La densidad de ranuras en el monocromador fue de 1200/mm. La radiación fue detectada por un fotomultiplicador Hamamatsu R955. Los espectros fueron tomados en el intervalo de 275 a 800 nm con una resolución de 2.5 Å. El comando del equipo y almacenamiento de datos se realizó con una computadora personal.

Capítulo 5. Resultados.

Las películas de nitruro de carbono tenían un color café oscuro o negro; las que se prepararon sin un voltaje de polarización, a 20 mTorr y temperatura ambiente fueron fáciles de rayar con pinzas metálicas. Mientras que, las películas preparadas bajo un voltaje de polarización (-300 V), una presión menor (20 mTorr) y a una temperatura de 250 °C fueron difíciles de rayar con pinzas metálicas.

Las películas de nitruro de boro tenían ya sea un color azul o amarillo pálido o eran transparentes, estas últimas se despegaron parcialmente y resultaron con altos contenidos de fase cúbica.

5.1 Determinación del espesor de las películas.

5.5.1. Películas de C_3N_2 .

En la figura 5.1.1 se muestra un perfil del espesor típico de una película de C_3N_2 depositada sobre silicio (a 125 W, 300 °C, A = 0.25, -300 V y 60 min). Las películas preparadas presentaron un espesor uniforme.

Independientemente de las condiciones de preparación, la mayoría de las películas depositadas sobre silicio tienen un espesor $< 1\mu\text{m}$. A pesar del aumento en el tiempo de depósito (hasta 4 horas) esto no implicó un aumento en la tasa de depósito (espesor/tiempo de depósito), por el contrario esta disminuyó. La incertidumbre en el espesor fue de $\pm 7\%$.

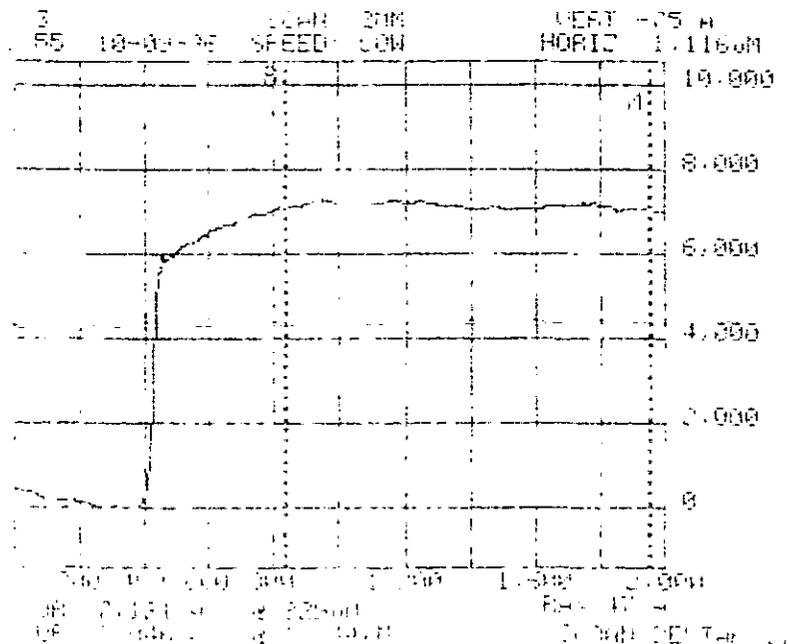


Figura 5.1.1. Perfil del espesor típico de una película de C_3N_2 depositada sobre silicio.

5.1.2. Películas de BN.

En la figura 5.1.2 se muestra un perfil del espesor típico de una película de BN depositada sobre silicio (preparada a 300 °C, 250 W, A = 0.5, 4 mtorr, -100 V y 30 min.). La incertidumbre en el espesor fue de $\pm 7\%$. Las películas preparadas presentan un espesor uniforme.

La mayoría de las películas preparadas tienen un espesor no mayor a 0.2 μm . La películas con espesor cercano a 1 μm , fueron preparadas sobre aluminio y resultaron con un contenido de c-BN $\leq 36\%$. El aumento en el tiempo de depósito (hasta 2 horas) no implicó un aumento en la tasa de depósito y se presentó el espurreo en las películas (re-espurreo).

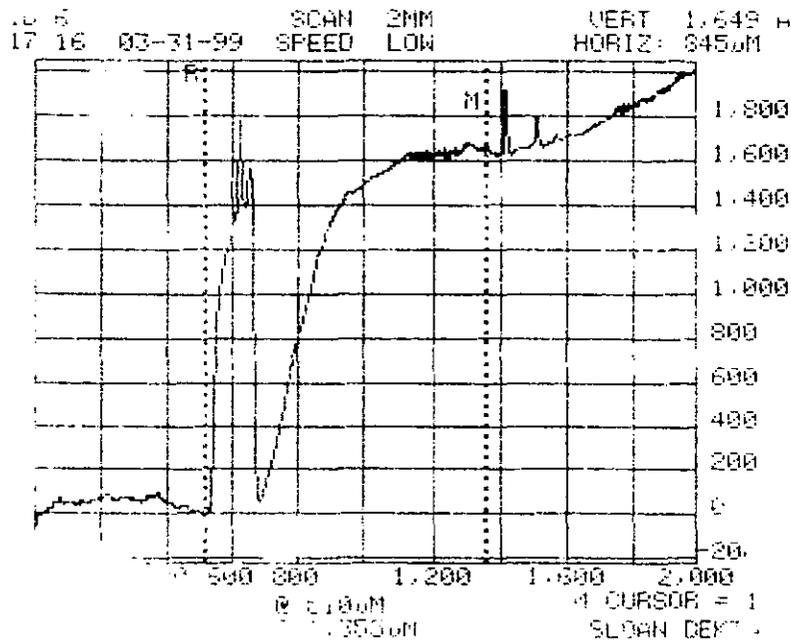


Figura 5.1.2. Perfil del espesor típico de una película de BN depositada sobre silicio.

5.2 Determinación de la Tasa de depósito.

5.2.1 Películas de C_xN_y .

Se evaluó la tasa de depósito de las películas preparadas a diferentes temperaturas de depósito para diferentes voltajes de polarización aplicados al sustrato, manteniendo constantes los restantes parámetros de depósito. Los resultados se presentan en la figura 5.2.1. Para -200 V la tasa de depósito se mantiene prácticamente constante y a -300 V hay una disminución de la tasa de depósito con el aumento de la temperatura. Las películas preparadas sin aplicar un voltaje al sustrato tienen tasa de depósito máxima para 300 °C que disminuye bruscamente al aumentar más dicho voltaje. A -400 V la tasa de depósito es máxima para 150 °C. En la misma figura se puede ver que en general la tasa de depósito disminuye al aumentar el voltaje aplicado al sustrato.

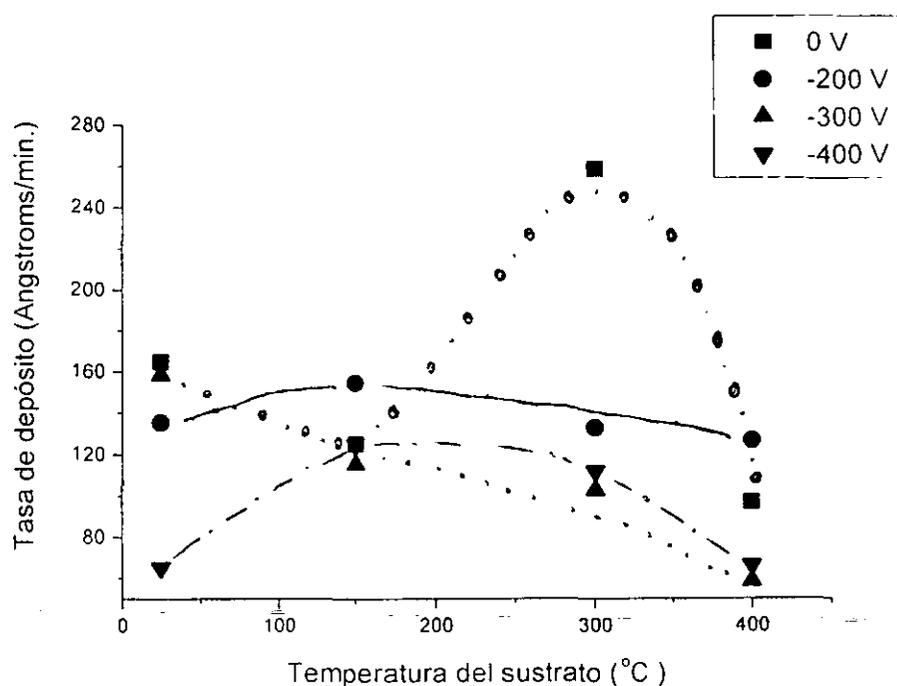


Figura 5.2.1. Tasa de depósito en función de la temperatura del sustrato para las películas de C_xN_y preparadas a diferentes voltajes de polarización. Los otros parámetros de depósito son: $A = 0$, $P_d = 20$ mTorr, Potencia del plasma = 125 W, $t_d = 20-30$ min. Las líneas sólo son una guía para el ojo.

En la figura 5.2.2 se presenta la tasa de depósito en función de la potencia en el plasma para las películas de C_xN_y . Independientemente de las otras condiciones de preparación, la tasa de depósito aumento al aumentar la potencia del plasma. En la figura 5.2.3 se presenta la tasa de depósito en función de la razón de flujos $A = Ar/(Ar+N_2)$ para las películas de C_xN_y preparadas a -200V, 150 °C, 20 mTorr y una potencia del plasma entre 115 y 120 W.

La tasa de depósito disminuye monótonamente con el aumento del gas argón en la cámara. En general, un aumento en el tiempo de depósito de las películas no aumenta la tasa de depósito, por el contrario, la disminuye. Se encuentra que las más altas tasas son para las películas preparadas sin voltaje de polarización.

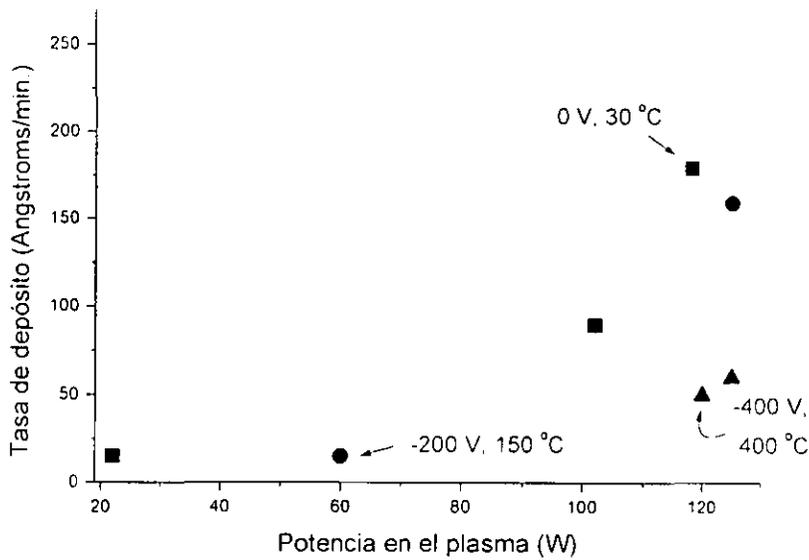


Figura 5.2.2. Tasa de depósito en función de la potencia en el plasma para las películas C_xN_y . Los otros parámetros de depósito fueron $P_d = 20$ mTorr, $A = 0$ y $t_d = 20-30$ min.

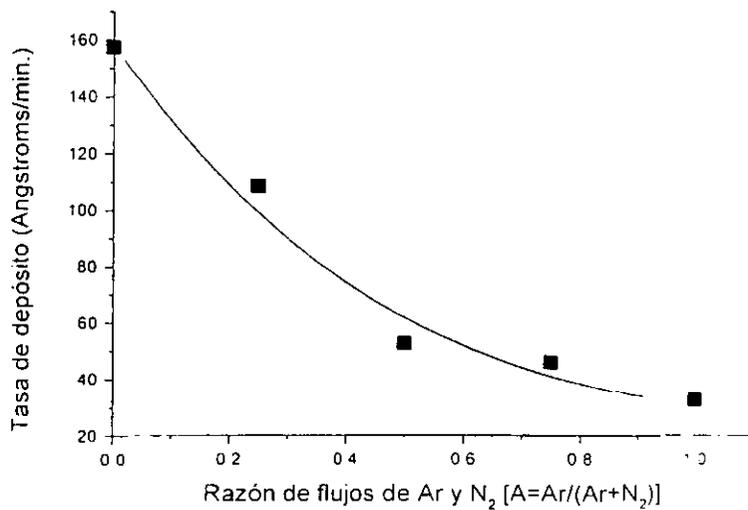


Figura 5.2.3. Tasa de depósito en función de la razón de flujos $A = Ar/(Ar+N_2)$ para las películas de $C_{1-x}N_x$ preparadas a $-200V$, 150 °C, 20 mTorr y una potencia del plasma entre 115 y 120 W. La línea continua sólo es una guía para el ojo.

5.2.2 Películas de BN.

La influencia de los parámetros de depósito sobre la tasa de depósito, fueron evaluados y los resultados se presentan a continuación.

La tasa de depósito fue evaluada para las películas preparadas a diferentes temperaturas de depósito para un voltaje de polarización aplicado al sustrato de -150 V para dos potencias del plasma (150 y 250 W), manteniendo constantes los restantes parámetros de depósito ($A = 0.25$, $P_{dep} = 6$ mTorr, $t_d = 30-45$ min.). Los resultados se presentan en la figura 5.2.4. La tasa de depósito aumenta con el incremento de la temperatura para 250 W y disminuye para 150 W. El aumento de la tasa de depósito con la potencia en el plasma es mostrado en la figura 5.2.5 para las películas de BN preparadas a 350 °C, con los otros parámetros de depósito constantes (depósito ($A = 0.25$, $P_{dep} = 6$ mTorr, $t_d = 30-45$ min.).

En la figura 5.2.6 se muestra la tasa de depósito en función de la razón de flujos Ar y N₂ para las películas de BN preparadas a 350 °C, 250 W, 6 mTorr y $t_d = 30$ minutos. Se puede observar que la presencia de Argón en el plasma incrementa la tasa de depósito. Manteniendo los parámetros de depósito anteriores constantes, la influencia de la presión de depósito sobre la tasa de depósito, puede apreciarse en la figura 5.2.7. Hay una disminución monótona de la tasa de depósito con la presión de depósito.

Por ultimo en la figura 5.2.8 se muestra la tasa de depósito en función del voltaje de polarización aplicado al sustrato para dos grupos de películas de BN. El primer grupo de muestras fue preparado a 350 °C, 250 W, $A = 0.25$ y 3.6 mTorr, el segundo a 250 °C, 250 W, $A = 0.75$ y 6 mTorr. Independientemente de las condiciones de preparación, la tasa de depósito disminuye con el aumento del voltaje aplicado al sustrato.

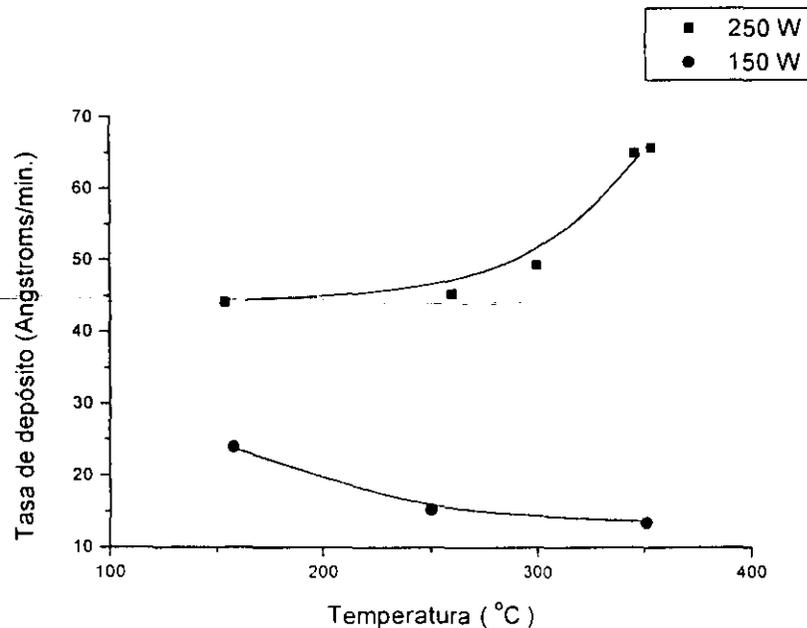


Figura 5.2.4. Tasa de depósito en función de la temperatura del sustrato para las películas de BN preparadas a un voltaje de polarización aplicado al sustrato de -150 V y a dos potencias del plasma (150 y 250 W). Las líneas continuas sólo son una guía para el ojo.

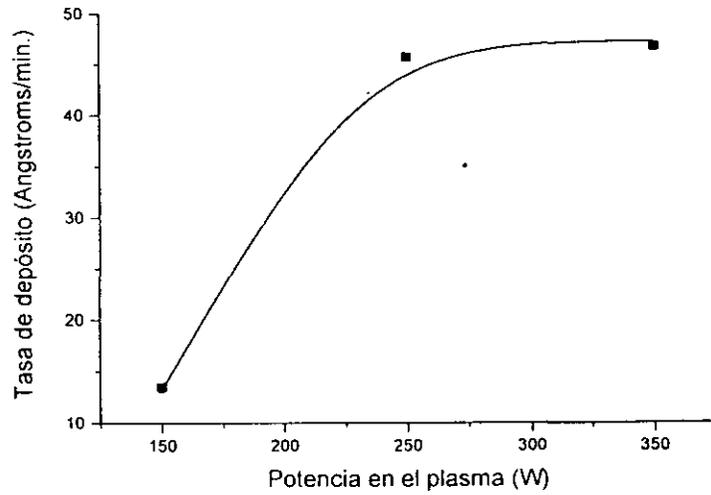


Figura 5.2.5. Tasa de depósito en función de la potencia en el plasma para las películas de BN preparadas a 350 °C. La línea continua es sólo una guía para el ojo.

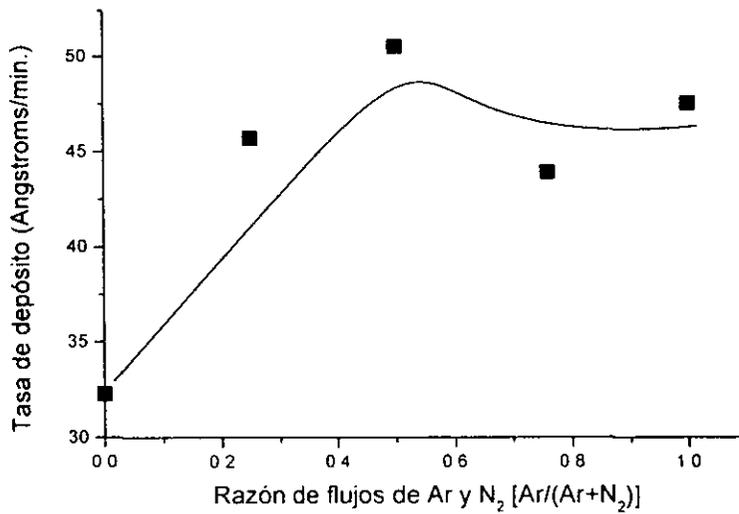


Figura 5.2.6. Tasa de depósito en función de la razón de flujos entre Ar y N₂ para las películas de BN preparadas a 350 °C, 250 W, 6 mTorr y t_d = 30 min. La línea continua es sólo una guía para el ojo.

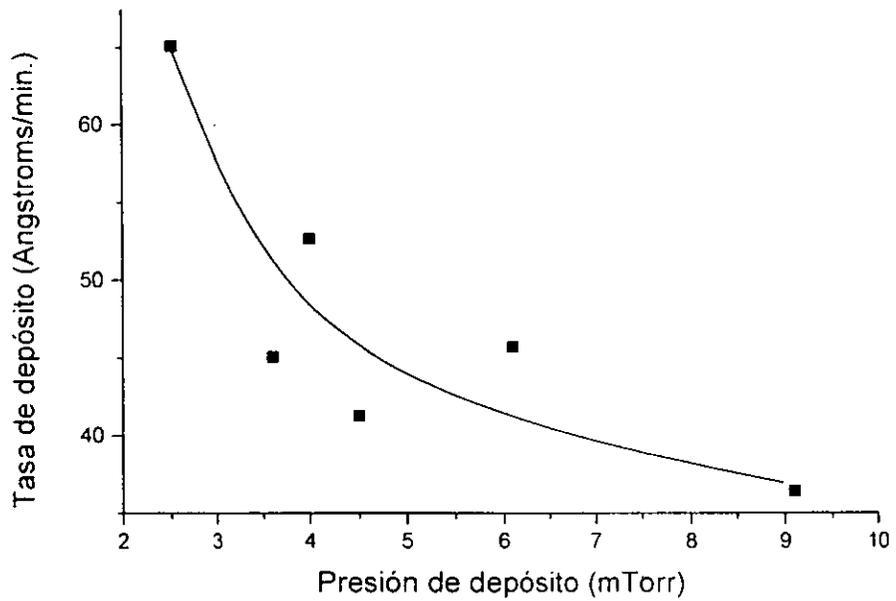


Figura 5.2.7. Tasa de depósito en función de la presión de depósito para las películas de BN preparadas a 350 °C. La línea continua sólo es una guía para el ojo.

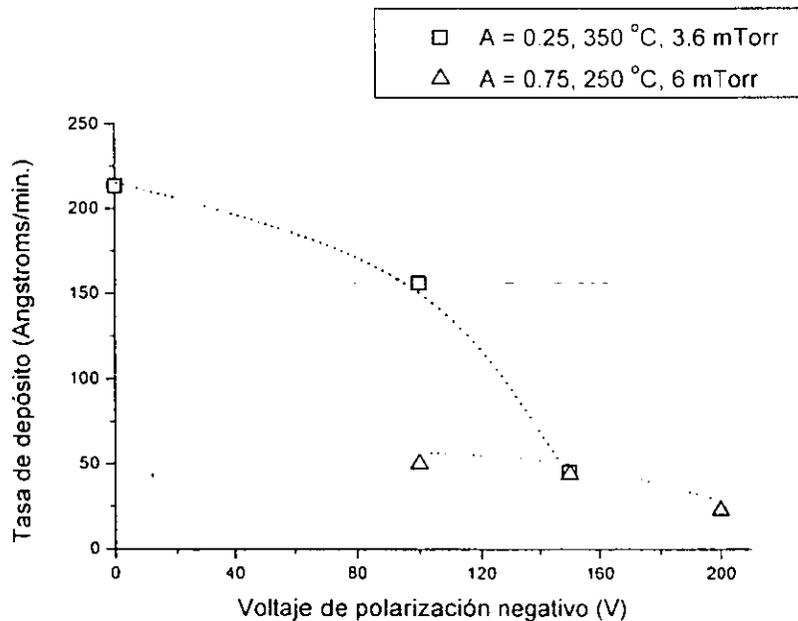


Figura 5.2.8. Tasa de depósito en función del voltaje de polarización aplicado al sustrato para dos grupos de películas de BN. Las líneas punteadas sólo son una guía para el ojo.

5.3 Determinación del índice de refracción.

En general, el índice de refracción depende de la composición y de la densidad de la película. Para las películas de nitruro de carbono y nitruro de boro preparadas, sólo fue determinada la composición.

5.3.1 Películas de C_xN_y .

En la figura 5.3.1 se presenta la gráfica del índice de refracción (n) en función de la razón de flujo de Ar, $A = \Phi_{Ar}/(\Phi_{Ar} + \Phi_{N_2})$ para muestras preparadas a 150°C , -200 V y 20 mTorr . La potencia en el plasma fue de: 100, 110, 115, 120 y 125 W . El tiempo de depósito fue de 24 minutos, excepto para dos muestras con $A = 0$ y 1 que se prepararon en 20 y 38 minutos respectivamente. A medida que el contenido de Argón en la mezcla fue aumentado, las películas producidas presentaron un índice de refracción menor y simultáneamente una disminución en el contenido de nitrógeno (ver figura 5.6.1).

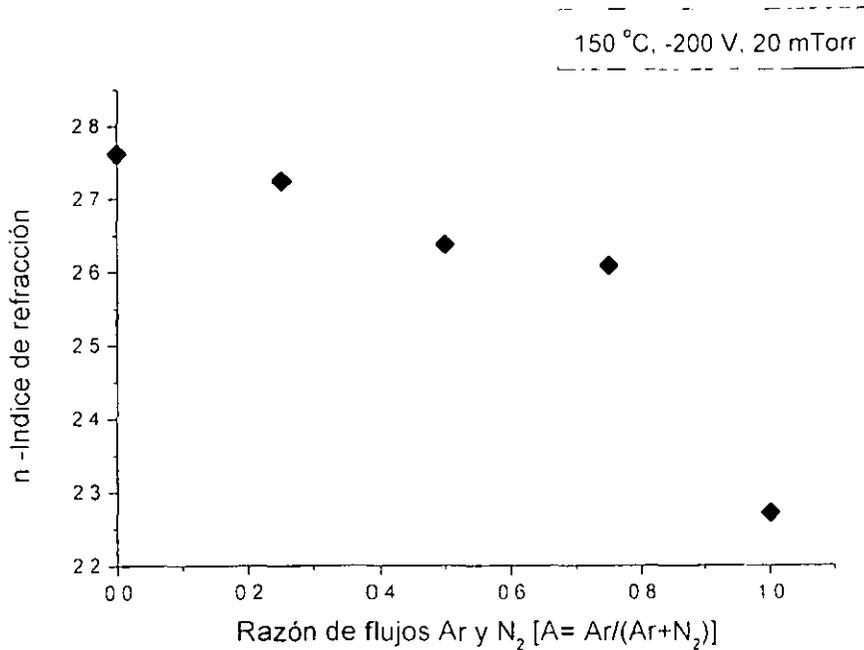


Figura 5.3.1. Índice de refracción (n) en función de la razón de flujos Ar y N_2 , $A = Ar/(Ar+N_2)$ para muestras preparadas a 150°C , -200 V y 20 mTorr . Se indican las barras de error ($\sim 1\%$).

Independientemente, de los demás parámetros de depósito, el índice de refracción fue alto (~ 2.7) para potencias en el plasma altas (~ 120 W).

En la figura 5.3.2 se presenta la gráfica del índice de refracción (n) en función de la fracción de nitrógeno " y " en las películas de C_xN_y preparadas bajo diferentes condiciones de depósito. Los datos de composición provienen de los análisis por EDS y RBS. Las muestras utilizadas en este último análisis se prepararon a 150 °C, -200 V y a diferentes razones de flujos Ar y N_2 . Las muestras analizadas por EDS se prepararon sin Argón a un voltaje de -200 a -400 V y $T = 22-150$ °C. Tomando en cuenta la incertidumbre experimental de cada variable (1% para n , 2 y 10 % para x_N obtenido de EDS y RBS respectivamente) se observa que el índice de refracción no muestra una variación clara para $0.45 < y < 0.65$; lo cual en parte puede ser a la ausencia de una relación entre " y " y la densidad de las partículas.

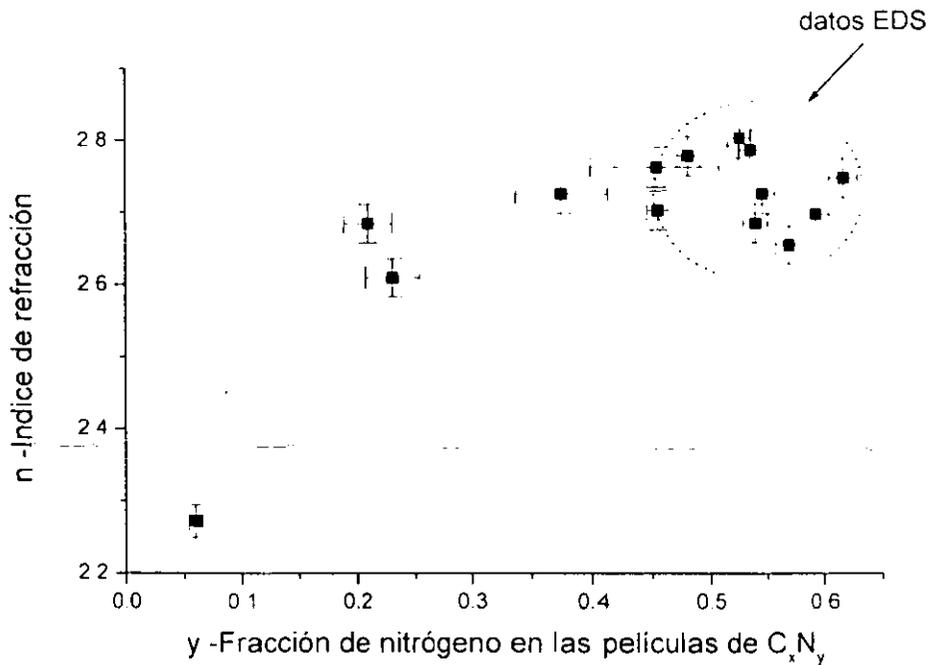


Figura 5.3.2. Índice de refracción (n) en función de la fracción de nitrógeno " y " presente en las películas de C_xN_y preparadas bajo diferentes condiciones de depósito. La incertidumbre en los datos es del 1% para n , 2 y 10 % para los datos de " y " provenientes de EDS y RBS respectivamente.

5.3.2 Películas de BN.

En la figura 5.3.3 se presenta la gráfica del índice de refracción (n) en función de la razón de flujos entre Ar y N_2 para muestras preparadas a 6 mTorr, -150 V, 250 W por 30 min. La incertidumbre en los resultados $\sim 1\%$ corresponde a la desviación estándar calculada para los datos obtenidos. El valor del índice de refracción para flujos de argón bajos o igual a cero coincide con los valores reportados para materiales con un alto contenido de fase cúbica (2.117 a 589.3 nm, 2.12 a 600 nm, 2.1 a 632.8 nm) [1, 9, 11]. Las películas correspondientes fueron transparentes en el visible y estequiométricas. A mayores flujos de argón se obtuvieron películas con altos índices de refracción, de color café claro u oscuras y no estequiométricas. Un comportamiento similar fue observado empleando otros sistemas de espurreo, en los cuales el sustrato se polarizó con una fuente de poder RF y se empleó un electromagneto para aumentar el campo magnético *sentido* por los electrones, a diferentes razones de Ar y N_2 [55, 56].

El índice de refracción de las películas de BN depositadas sobre silicio varió entre 1.21 y 2.95, resaltando que en ambos extremos no se registró la fase cúbica por FTIR. Las películas de BN correspondientes, están formadas por h-BN (de acuerdo a su FTIR). Sin embargo, en cuanto al extremo inferior el índice de refracción resultó ser menor que el calculado de la gráfica de n vs. Energía del fotón (1.55 a 632.8 nm) [9]. Lo cual es un indicio de una estructura menos densa y con más defectos. El extremo superior corresponde a una película depositada empleando sólo Argón.

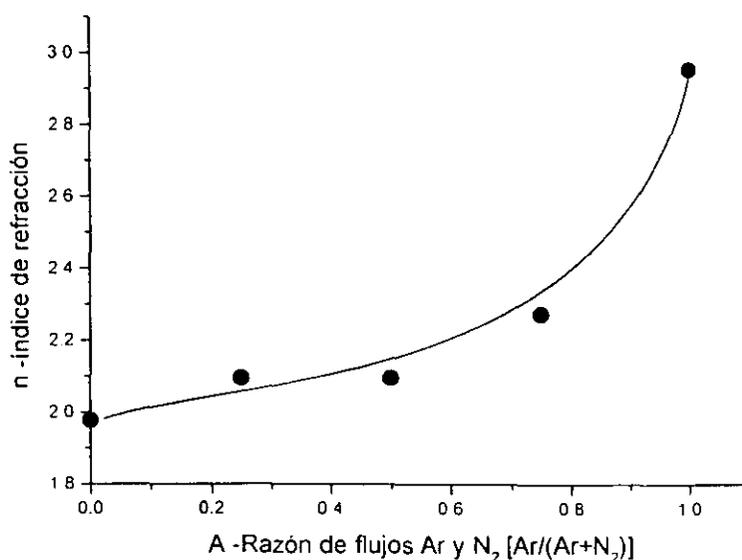


Figura 5.3.3. Índice de refracción en función de la razón de flujos entre Ar y N_2 para las películas de BN depositadas sobre silicio.

El índice de refracción se incrementó ligeramente (de 1.84 a 2.10) con la temperatura de depósito para la potencia de 250 W. Un comportamiento opuesto sucedió para una potencia menor (150 W), esto es. n fue de 2.60 a 1.21.

En la figura 5.3.4, la influencia de la composición es estudiada. Puede observarse, que mientras la composición es cercana a la estequiométrica el valor del índice de refracción es cercano a 2.1 y las películas presentan un alto contenido de fase cúbica, lo cual coincide con los datos reportados en la literatura ($1.0 < B/N < 1.1$ para 70-80% c-BN) [1]. Cuando la razón B/N llega a ser mayor a 1.15, el valor del índice disminuye bruscamente para luego aumentar. Tanto el valor menor como el mayor del índice de refracción corresponden a películas puramente hexagonales. Lo cual concuerda con los datos de la literatura ($B/N = 2$ o 1.3 para películas formadas sólo de h-BN) [55, 56].

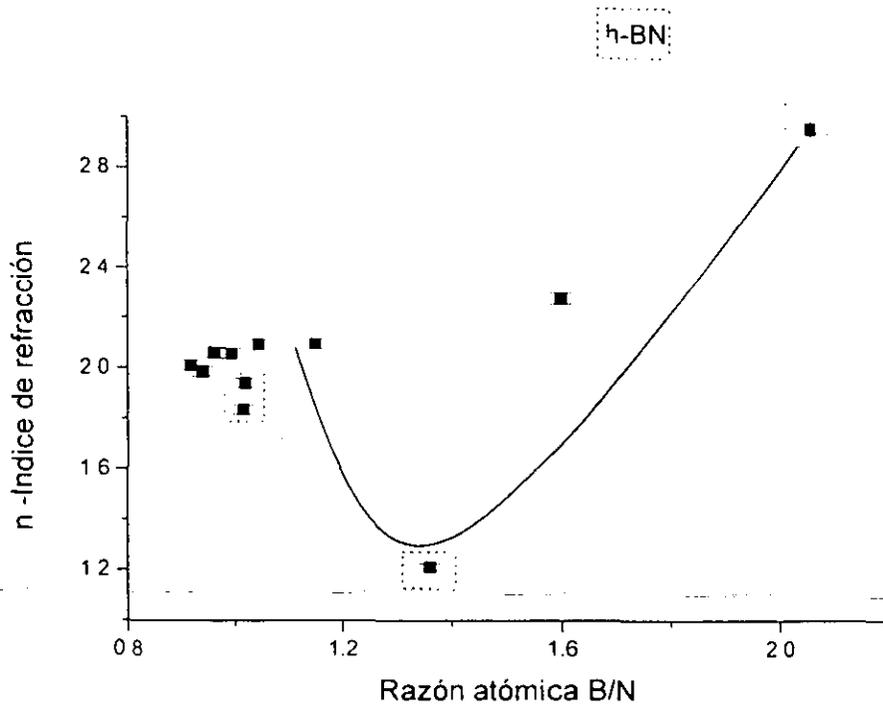


Figura 5.3.4. Índice de refracción en función de la razón atómica B/N para las películas de BN. Se enmarcan con línea punteada los datos de las películas compuestas mayormente por fase hexagonal. La línea continua sólo es una guía para el ojo.

5.4 Análisis FTIR.

El estudio de los espectros infrarrojos para las películas de nitruro de carbono se centra en la banda ancha observada de 900 a 1800 cm^{-1} , cuyo estudio ha sido motivo de gran discusión. Debido a que por un lado se le asocia con vibraciones en anillos grafiticos que han perdido su simetría por la incorporación de nitrógeno [156] y por otro lado este mecanismo de activación es cuestionado, dando lugar a la posibilidad de que otras estructuras estén presentes [157, 158]. En cuanto al análisis infrarrojo de las películas de nitruro de boro, este es dirigido a la determinación de su contenido de fase cúbica.

5.4.1 Películas de nitruro de carbono.

En la figura 5.4.1, se muestran los espectros de absorción infrarroja para las películas de nitruro de carbono preparadas a diferentes temperaturas de depósito (125, 150 y 400 $^{\circ}\text{C}$) y a un voltaje de polarización aplicado al sustrato de -200 V. Los restantes parámetros de depósito fueron: flujo de N_2 y Ar igual a 20 y 0 sccm, respectivamente; presión de depósito = 20 mTorr, intensidad de corriente del plasma = 0.2 A y 0.1 A para la película preparada a 125 $^{\circ}\text{C}$, el tiempo de depósito = 20 minutos excepto para la película depositada a 400 $^{\circ}\text{C}$ que fue de 30 minutos.

Los espectros de las películas muestran una banda pequeña alrededor de 725 cm^{-1} la cual es asociada a modos de deformación (*bending*) fuera del plano del anillo grafitico o de dominios sp^2 semejantes a grafito [77, 159]. C. W. Ong *et al.* [77] y R. Kaltofen *et al.* [92] asocian estos modos de deformación a bandas encontradas en la región de 840-670 cm^{-1} y a 750 cm^{-1} respectivamente. También, la banda de absorción ancha de alta intensidad de 900 a 1800 cm^{-1} es asociada a anillos grafiticos. Esta banda muestra dos picos principales, uno a ~1520 cm^{-1} relacionado a modos de vibración en el plano de dominios sp^2 semejantes a grafito (banda G) y otro a ~1300 cm^{-1} relacionado a modos de vibración en el plano en la superficie de los dominios sp^2 (banda D) [77, 159, 156, 92]. Para un anillo grafitico simétrico, estas bandas son prohibidas en el IR pero activas en el Raman. Una primera interpretación del espectro IR para CN propone que algunos átomos de carbono en los anillos son remplazados por átomos de nitrógeno. La simetría del anillo es así rota y los modos llegan a ser activos en el infrarrojo [156]. Además, existen las bandas centradas en 1520 y 1300 cm^{-1} asociadas a enlaces C=N (iminas) y C-N (aminas) respectivamente, por otros autores [77, 159]. La banda a 2225 cm^{-1} es atribuida al modo de estiramiento de los enlaces -C \equiv N (nitrilo), -N \equiv C $^-$ (isonitrilo) y grupos -N=C=N- [161, 162, 163, 164]. La película preparada a 400 $^{\circ}\text{C}$ muestra el pico a 1300 cm^{-1} más prominente que el asociado a 1520 cm^{-1} y desplazado hacia números de onda más bajos en ~70 cm^{-1} , al mismo tiempo que la banda del nitrilo disminuye en intensidad [160]. Para las películas cuyos espectros FTIR se muestran en la figura 5.4.1, el contenido de nitrógeno se mantuvo constante mientras que, el índice de refracción disminuyó al elevar la temperatura del sustrato lo cual es mostrado en los apartados de EDS y elipsometría de este capítulo [165, 166].

En la figura 5.4.2 se muestran los espectros de absorción infrarroja para las películas de nitruro de carbono preparadas a diferentes temperaturas del sustrato (22, 300 y 400 $^{\circ}\text{C}$) sin aplicar un voltaje de polarización al sustrato. Los restantes parámetros de depósito fueron: flujo de N_2 y Ar igual a 20 y 0 sccm, respectivamente; presión de depósito = 20 mTorr, intensidad de corriente del plasma = 0.2 A y el tiempo de depósito fue de 20 minutos.

Los espectros de las películas muestran la banda pequeña alrededor de 738 cm^{-1} asociada a modos de deformación fuera del plano del anillo grafitico. La banda ancha más intensa de 1000 a 1800 cm^{-1} muestra solo un pico principal a $\sim 1560\text{ cm}^{-1}$ relacionado a modos de vibración en el plano de dominios sp^2 semejantes a grafito. Para la máxima temperatura, el pico se desplaza hacia números de onda mayores en $\sim 27\text{ cm}^{-1}$. La banda a 2200 cm^{-1} , es atribuida al modo de estiramiento de los enlaces $-C=N$, y la banda a 1900 cm^{-1} es atribuida a los modos de estiramiento antisimétricos $C=C=N$, $N=C-N$ y $C=C=C$ por T. Iwasaki [167]. La banda entre 3350 y 3600 cm^{-1} es asociada con el modo de estiramiento N-H y la banda centrada en 2750 cm^{-1} es asociada con el modo de estiramiento C-H y/o O-H [165, 159, 156, 92, 168, 169, 170, 167, 171, 172]. En la región de números de onda más pequeños, la banda pequeña a 875 cm^{-1} y el pico a 600 cm^{-1} corresponden a modos de vibración asociados al doble enlace

\diagup C-CH₂. sin embargo, la banda pequeña puede ser asociada junto con la banda centrada en 738 cm^{-1} con el enlace Si-C [164]. El contenido de nitrógeno para la película preparada a temperatura ambiente fue de 54 % at. determinado por EDS. Para esta película y la preparada a $150\text{ }^\circ\text{C}$, el índice de refracción fue igual y más alto que el de las películas preparadas a mayor temperatura.

En la figura 5.4.3 se muestra la posición del máximo de la banda (900 - 1800 cm^{-1}) de las películas preparadas a diferentes voltajes de polarización, con los restantes parámetros de depósito iguales a: flujo de nitrógeno = 18 a 24 sccm, presión de depósito = 20 mTorr, potencia de espurreo = 115 a 125 W. El tiempo de depósito fue de 20 a 30 minutos. La posición del máximo de la banda es medida directamente del espectro de cada muestra. En la gráfica se indican algunos de los porcentajes atómicos de N medidos por EDS para la película señalada. La posición del máximo de la banda ancha del espectro muestra un corrimiento hacia números de onda menores al aumentar el voltaje de polarización aplicado al sustrato de 0 a -300 V , independientemente de la temperatura de depósito. Sin embargo, al aumentar el voltaje a -400 V , el máximo se desplazó a mayores números de onda. En el caso de las películas preparadas a temperatura ambiente el primer corrimiento señalado va acompañado de una disminución en el contenido de nitrógeno.

En la figura 5.4.4 se muestra la posición del máximo de la banda (900 - 1800 cm^{-1}) de las películas preparadas a diferentes temperaturas de depósito, los valores para los restantes parámetros de depósito son indicados en la descripción de la figura 5.4.3.

Con el objeto de estudiar las posibles vibraciones asociadas a la banda ancha de 1000 a 1800 cm^{-1} del espectro infrarrojo, esta fue ajustada a dos curvas Gaussianas, utilizando el programa MicrocalTMOriginTM, Version: 5.0, Microcal Software, Inc. Además, se desea saber si las bandas obtenidas del ajuste, se comportan de igual manera que las bandas grafiticas del espectro Raman (bandas D y G), como ha sido propuesto por Kaufman et al. [156]. Del ajuste son obtenidos: la posición de los picos $x_1(D)$, $x_2(G)$ y la relación de sus intensidades I_D/I_G (definida como el área de la banda D dividida por el área de la banda G), el error estandar fue $\chi^2 \times 10^{-4}$, $\Delta I \times 2.5\%$, $\Delta x < 0.5\%$. El aspecto de las curvas ajustadas es similar, según se halla aplicado o no un voltaje de polarización al sustrato. Además, las diferencias en la posición de los centros y en los anchos de las bandas son más grandes que los errores experimentales o del ajuste.

En la figura 5.4.5 se presenta el resultado del ajuste a dos curvas Gaussianas de la banda ancha de 1000 a 1800 cm^{-1} del espectro infrarrojo para la muestra CNsp16ar preparada

aplicando un voltaje de polarización al sustrato de -300 V. Los otros parámetros de depósito fueron: $A = 0$, $P_d = 20$ mTorr, $T = 409$ °C, Potencia = 120 W y $t_d = 26$ min. Las películas preparadas con un voltaje de polarización aplicado al sustrato, presentan un espectro asimétrico desplazado hacia números de onda menores (alrededor de ~ 1260 cm^{-1}), lo cual fue observado antes en los espectros de la figura 5.4.1. Las películas preparadas sin voltaje de polarización, presentan un espectro asimétrico desplazado hacia números de onda mayores (alrededor de ~ 1600 cm^{-1}), lo cual fue observado antes en los espectros de la figura 5.4.2.

En las figuras 5.4.6, 5.4.7 y 5.4.8 se presentan los valores de las posiciones de los picos D y G, así como la razón I_D/I_G de los espectros FTIR ajustados a curvas Gaussianas en función de la temperatura de depósito, para dos grupos de muestras sin y con un voltaje de polarización aplicado al sustrato igual a -400 V. La posición de los picos D y G se desplaza hacia números de onda mayores al aumentar la temperatura de depósito para las películas preparadas sin aplicar un voltaje de polarización. Cuando se aplicaron -400 V al sustrato el desplazamiento de los picos fue hacia números de onda menores. En cuanto a la razón I_D/I_G , disminuye en ambos casos al aumentar la temperatura, sólo que lo hace más suavemente cuando se aplican -400 V al sustrato.

En la figura 5.4.9 se presenta la posición de los picos D y G del espectro FTIR ajustado en función del voltaje de polarización aplicado al sustrato, para muestras preparadas a 400 °C.

En la figura se observa un corrimiento de ambos picos hacia números de onda menores al aumentar el voltaje de polarización. En la figura 5.4.10 se presenta la razón de intensidades I_D/I_G de los espectros FTIR ajustados a curvas Gaussianas en función del voltaje de polarización aplicado al sustrato, para muestras preparadas a 400 °C. Encontrando que la razón de intensidades aumenta al aplicar un voltaje de polarización al sustrato y que es máxima para -300 V.

En la figura 5.4.11 se presenta la posición del pico FTIR del espectro ajustado a dos Gaussianas en función del índice de refracción de las películas de C_xN_y , preparadas con y sin voltaje de polarización. Hay un corrimiento de los picos D y G hacia números de onda mayores al aumentar el índice de refracción de las muestras sin aplicar un voltaje de polarización al sustrato. El aumento es del orden de ~ 80 cm^{-1} en $x_1(D)$ y de ~ 20 cm^{-1} en $x_2(G)$. Para el otro conjunto de muestras $x_1(D)$ disminuyó en ~ 37 cm^{-1} y $x_2(G)$ en ~ 22 cm^{-1} .

En la figura 5.4.12 se muestra la razón de intensidades de los picos D y G del espectro FTIR ajustado en función del índice de refracción de las películas de C_xN_y , preparadas con y sin voltaje de polarización. Para las primeras, la razón disminuye en $\sim 14\%$ al aumentar el índice de refracción, con la excepción de la película con un $n = 2.74$ para la cual la disminución fue de $\sim 46\%$. En las películas preparadas a 0 V, hay una disminución en la razón I_D/I_G al aumentar n . Sin embargo, para estas películas la variación en el índice de refracción cae dentro del error experimental ($\sim 1\%$) por lo que no se puede atribuir a esta dicha disminución.

Para algunas de las muestras preparadas bajo un voltaje de polarización, se llevó a cabo un ajuste del espectro FTIR a tres Gaussianas. Los centros de las cuales fueron: 1228, 1374 y 1532 cm^{-1} . Las dos últimas bandas están cercanas a los centros de los picos del espectro Raman ajustado a dos Gaussianas. La banda centrada en 1228 cm^{-1} podría corresponder al alargamiento del enlace C-N para una amina alifática terciaria que absorbe en la región de 1030-1230 cm^{-1} [92, 164].

Por último, una serie de muestras se recocieron a 450 °C por una hora en atmósfera de nitrógeno. En la figura 5.4.13 se presenta el espectro infrarrojo antes y después de recocer una muestra preparada aplicando un voltaje de polarización al sustrato de -200 V. Es importante señalar, que el recocido se llevo a cabo un año después de la fecha de preparación y que la película estuvo expuesta al aire. No obstante, la película fue estable a ambas pruebas. En las figuras 5.4.14 se presenta el espectro infrarrojo antes y después de recocer una muestra preparadas a 0V. La muestra se preparó con una razón de Argón 0.25 y su espectro antes de recocer muestra signos de incorporación de grandes proporciones de agua (banda de absorción ancha alrededor de 3000 cm^{-1}). Una vez recocida la muestra, en su espectro infrarrojo la banda pequeña alrededor de 2220 cm^{-1} es visible, así como la banda centrada en 2364 cm^{-1} asociada al CO_2 . También, esta muestra, mostro estabilidad ante el recocido a la temperatura indicada.

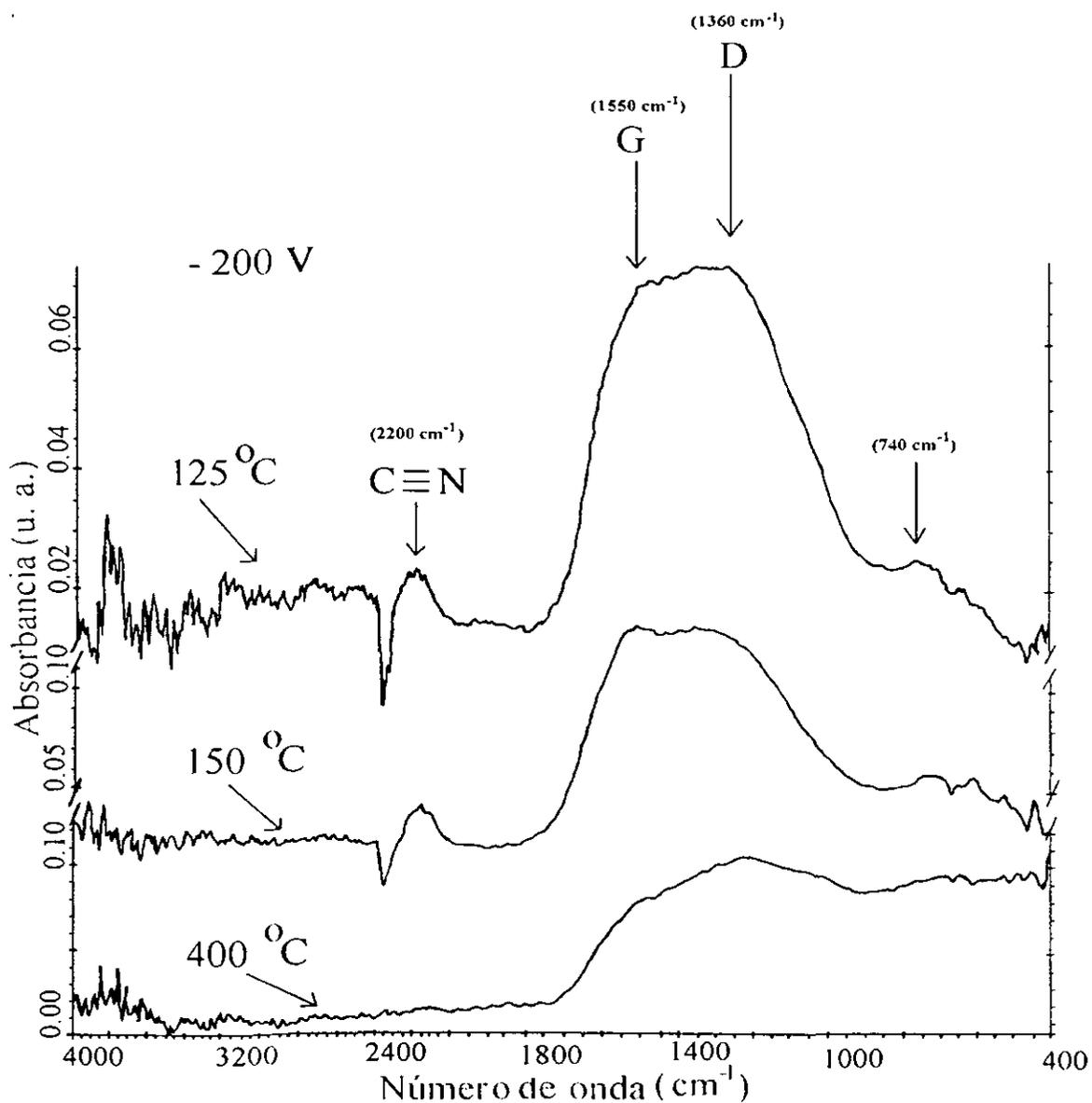


Figura 5.4.1. Espectros de absorción Infrarroja para las películas de CN preparadas a diferentes temperaturas de depósito (125 °C, 150 °C y 400 °C). El voltaje de polarización aplicado al sustrato fue de -200 V.

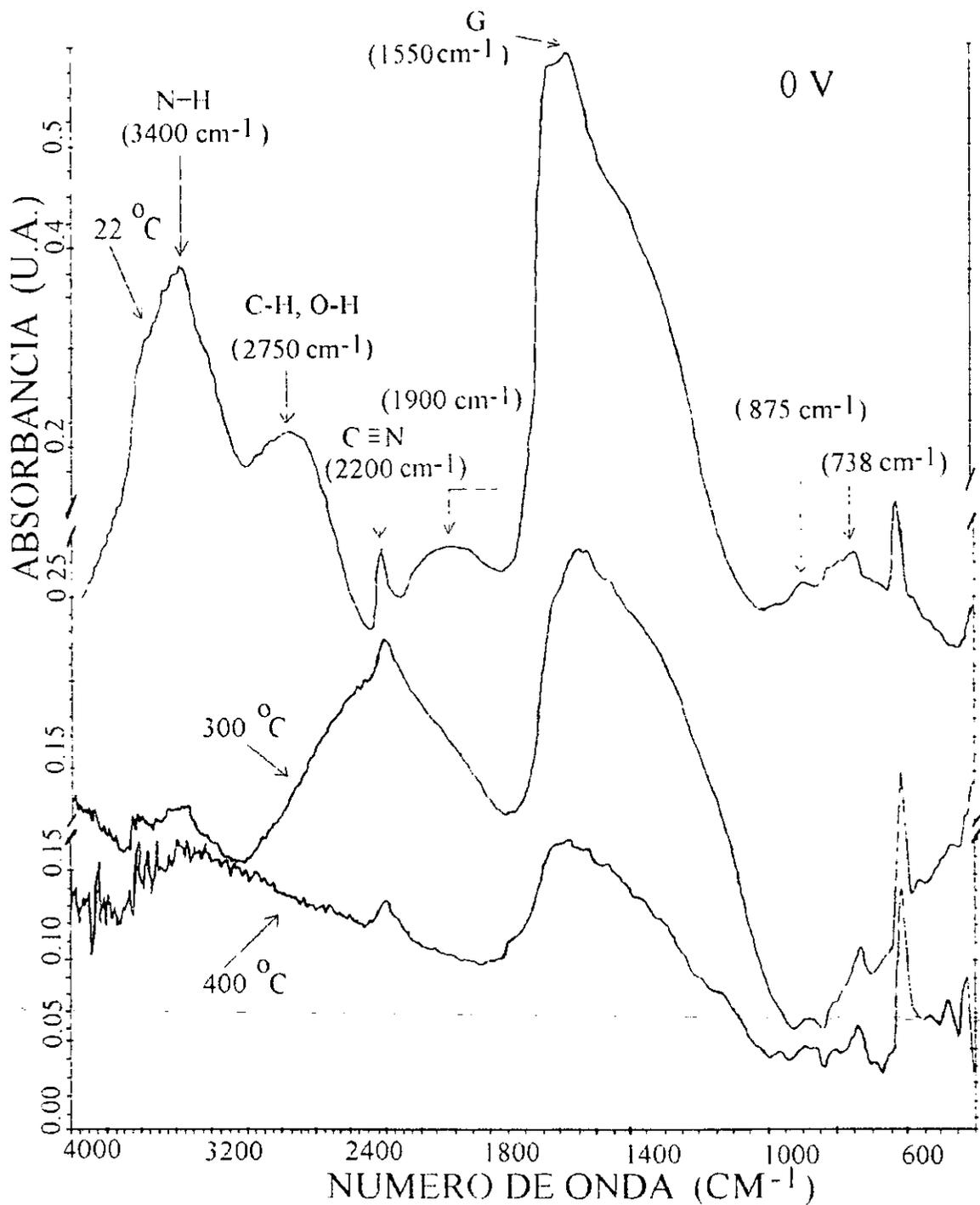


Figura 5.4.2 Espectros de absorción Infrarroja para las películas de CN preparadas a diferentes temperaturas de depósito (22 °C, 125 °C, 150 °C y 400 °C) y sin aplicar voltaje de polarización al sustrato

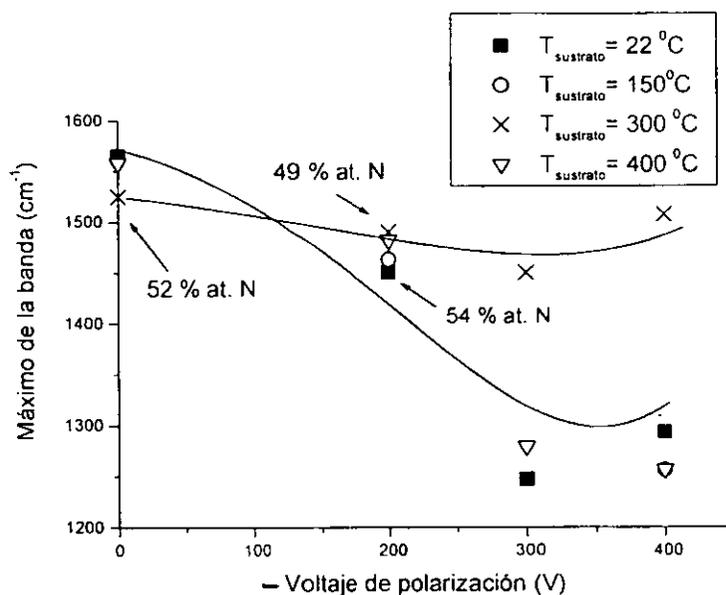


Figura 5.4.3. Posición del máximo de la banda ($900\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$) de las películas preparadas a diferentes voltajes de polarización, con los valores para los restantes parámetros de depósito dados en el texto. En la gráfica se indican los porcentajes atómicos de N medidos por EDS para la película señalada. Las líneas continuas solo son una guía para el ojo.

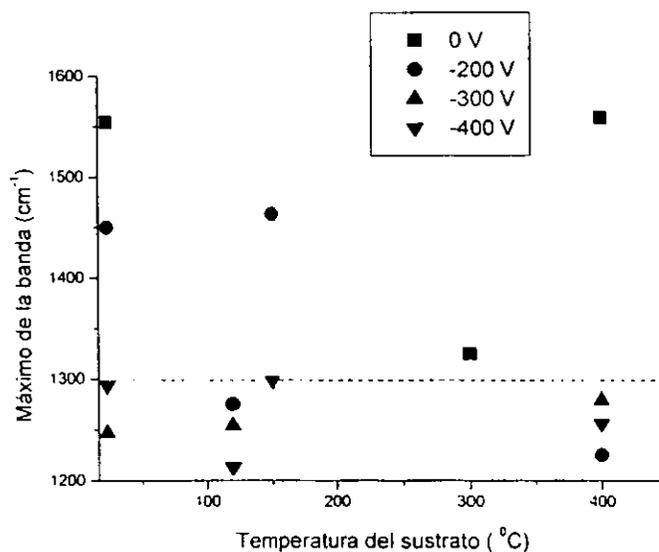


Figura 5.4.4. Posición del máximo de la banda ($900\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$) de las películas preparadas a diferentes temperaturas de depósito, con los valores para los restantes parámetros de depósito indicados en el texto. La línea punteada solo son una guía para el ojo.

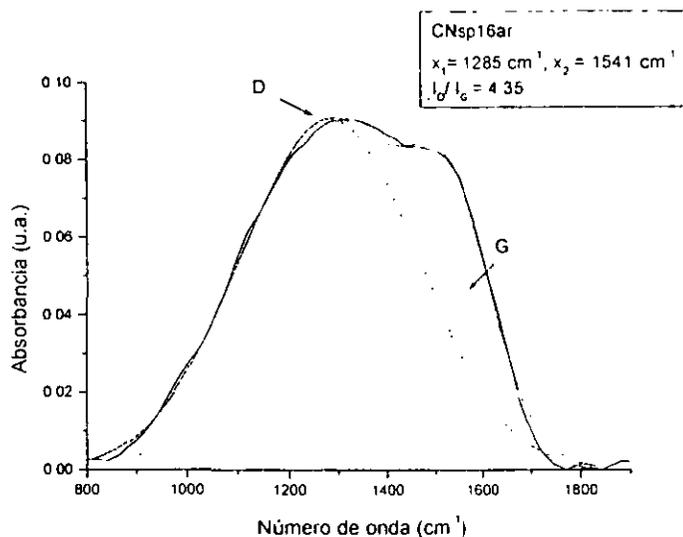


Figura 5.4.5. Ajuste a dos curvas Gaussianas de la banda ancha de 1000 a 1800 cm^{-1} del espectro infrarrojo para la muestra CNsp16ar preparada aplicando un voltaje de polarización al sustrato de -300 V. Los otros parámetros de depósito fueron: $A = 0$, $P_d = 20$ mTorr, $T = 409$ °C, Potencia = 120 W y $t_d = 26$ min. En la gráfica se indican los dos picos resultantes y la relación entre sus intensidades.

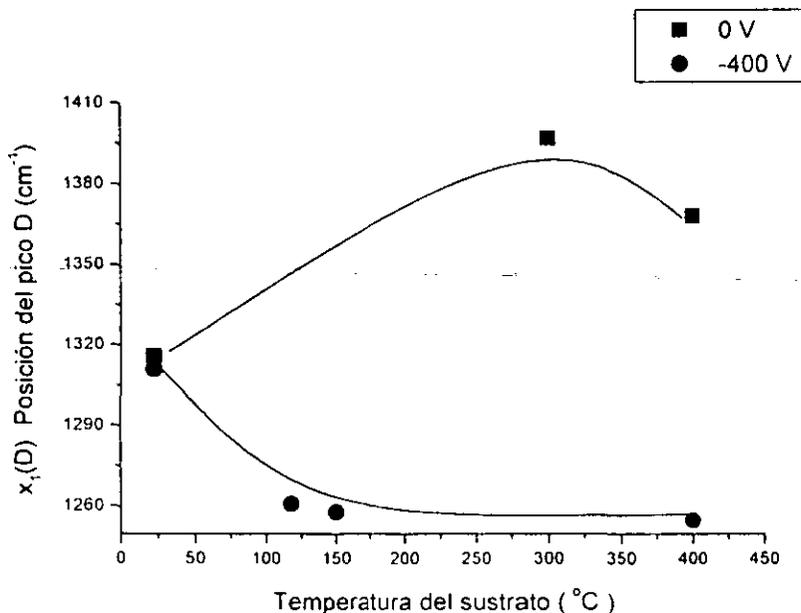


Figura 5.4.6. Posición del pico D del espectro FTIR ajustado en función de la temperatura de depósito, para muestras preparadas con y sin voltaje de polarización aplicado al sustrato. Las líneas continuas solo son una guía para el ojo.

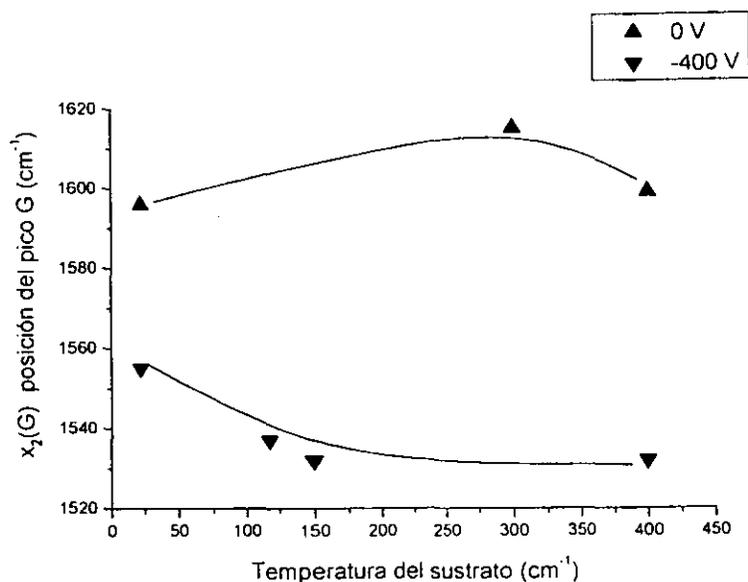


Figura 5.4.7. Posición del pico G del espectro FTIR ajustado en función de la temperatura de depósito, para muestras preparadas aplicando un voltaje de polarización de -400 V. Las líneas continuas solo son una guía para el ojo.

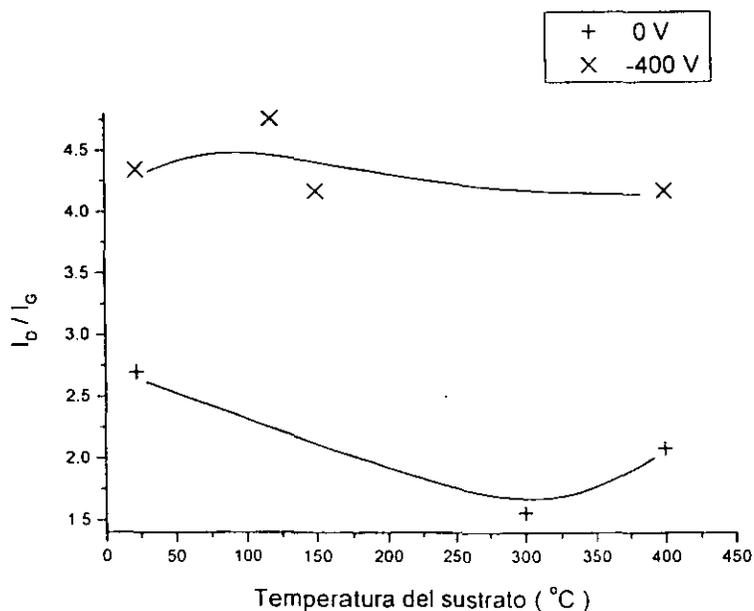


Figura 5.4.8. Razón de intensidades I_D/I_G de los espectros FTIR ajustados a curvas Gaussianas en función de la temperatura de depósito, para dos grupos de muestras sin y con un voltaje de polarización aplicado al sustrato igual a -400 V. Las líneas continuas solo son una guía para el ojo.

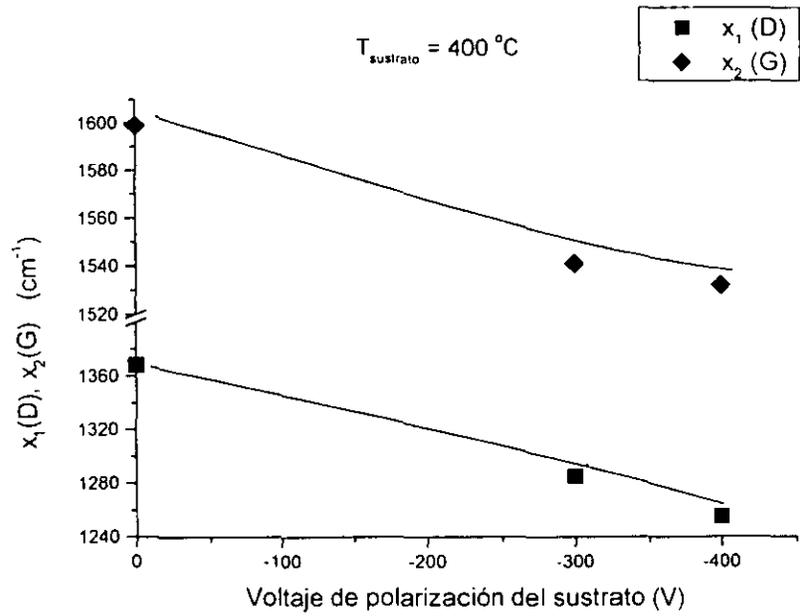


Figura 5.4.9. Posición de los picos D y G del espectro FTIR ajustado en función del voltaje de polarización aplicado al sustrato, para muestras preparadas a $400\text{ }^{\circ}\text{C}$. Las líneas continuas solo son una guía para el ojo.

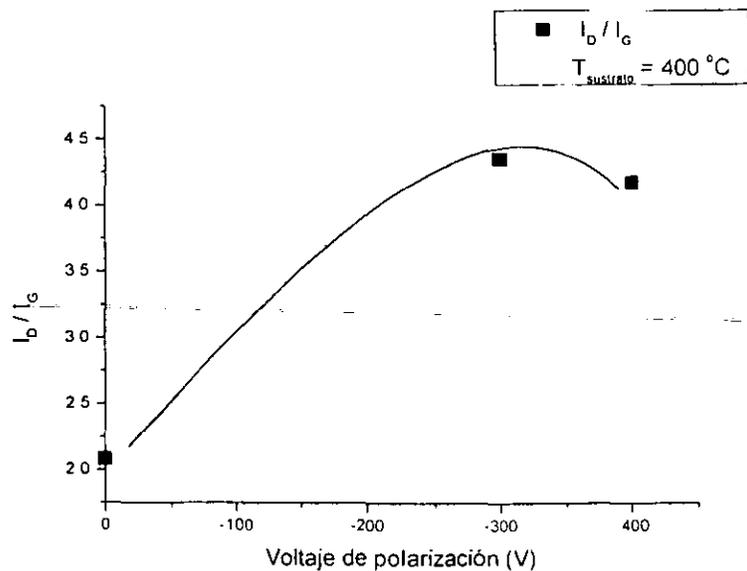


Figura 5.4.10. Razón de intensidades I_D/I_G de los espectros FTIR ajustados a curvas Gaussianas en función del voltaje de polarización aplicado al sustrato, para muestras preparadas a $400\text{ }^{\circ}\text{C}$. La línea continua solo es una guía para el ojo.

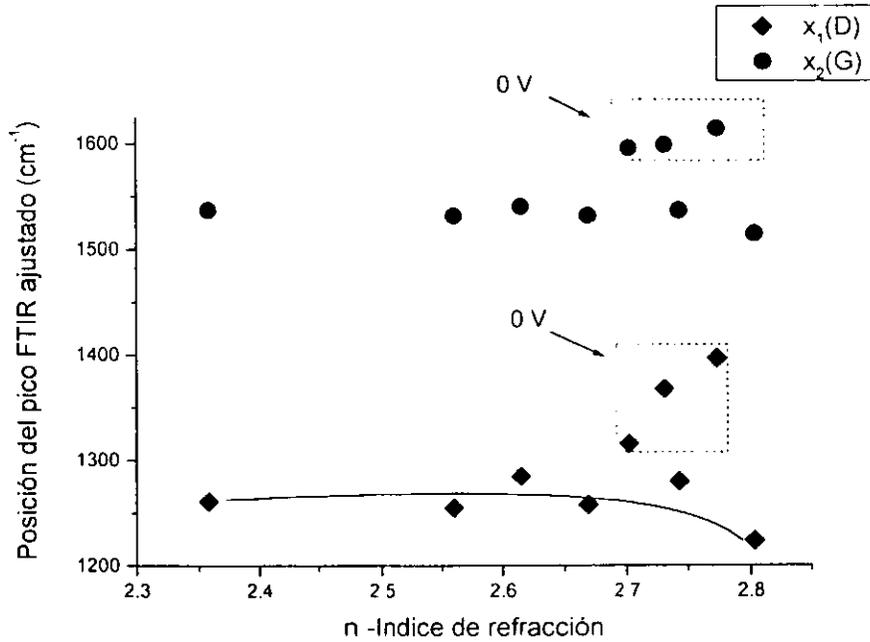


Figura 5.4.11 . Posición del pico FTIR del espectro ajustado a dos Gaussianas en función del índice de refracción de las películas de C_xN_y preparadas con y sin voltaje de polarización. Las líneas continuas sólo son una guía para el ojo.

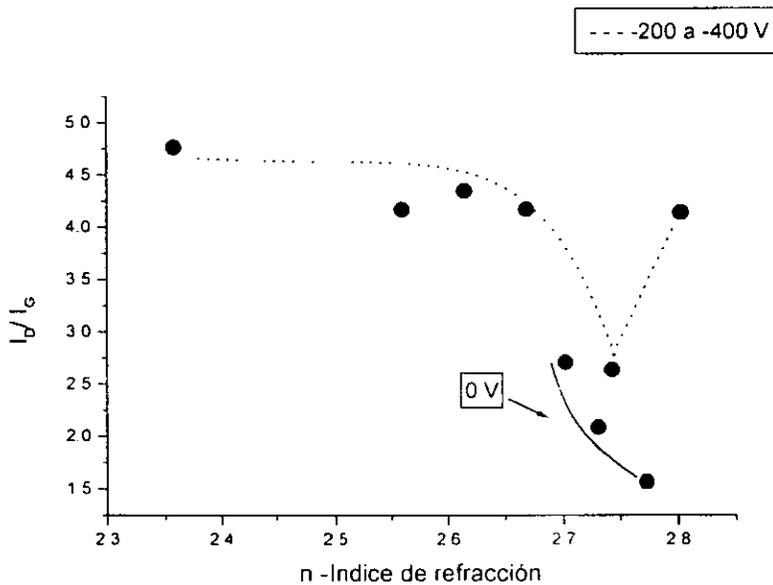


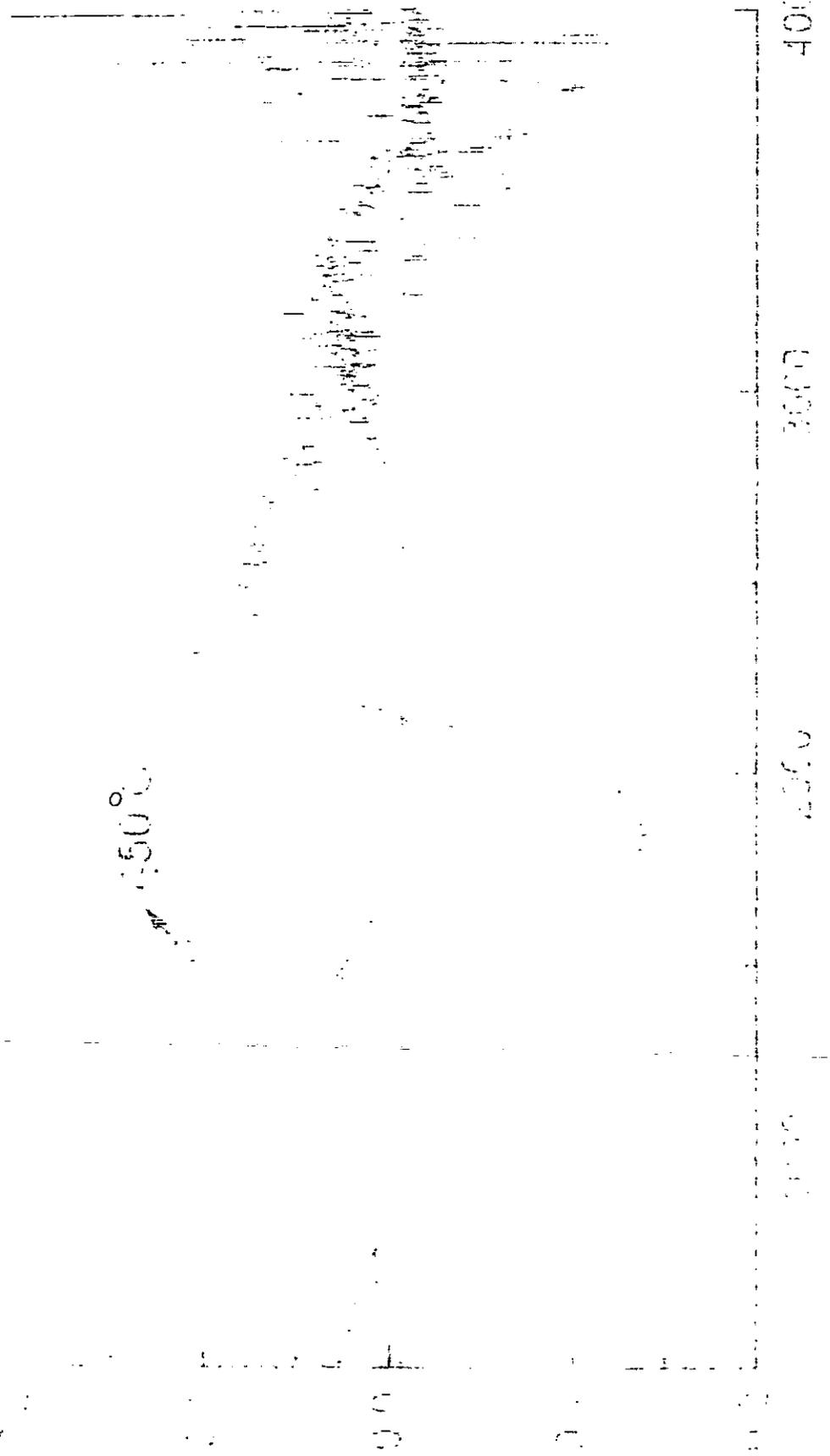
Figura 5.4.12 . Razón de intensidades de los picos D y G del espectro FTIR ajustado en función del índice de refracción de las películas de C_xN_y preparadas con y sin voltaje de polarización. Las líneas solo son una guía para el ojo.

Al. 75P con y sin recocimiento a $T=450^{\circ}\text{C}$

CN17

CN17R

absorbancia (%)



CNSP23.HRF con y sin recocimiento a $T=450^{\circ}\text{C}$ 1 hr

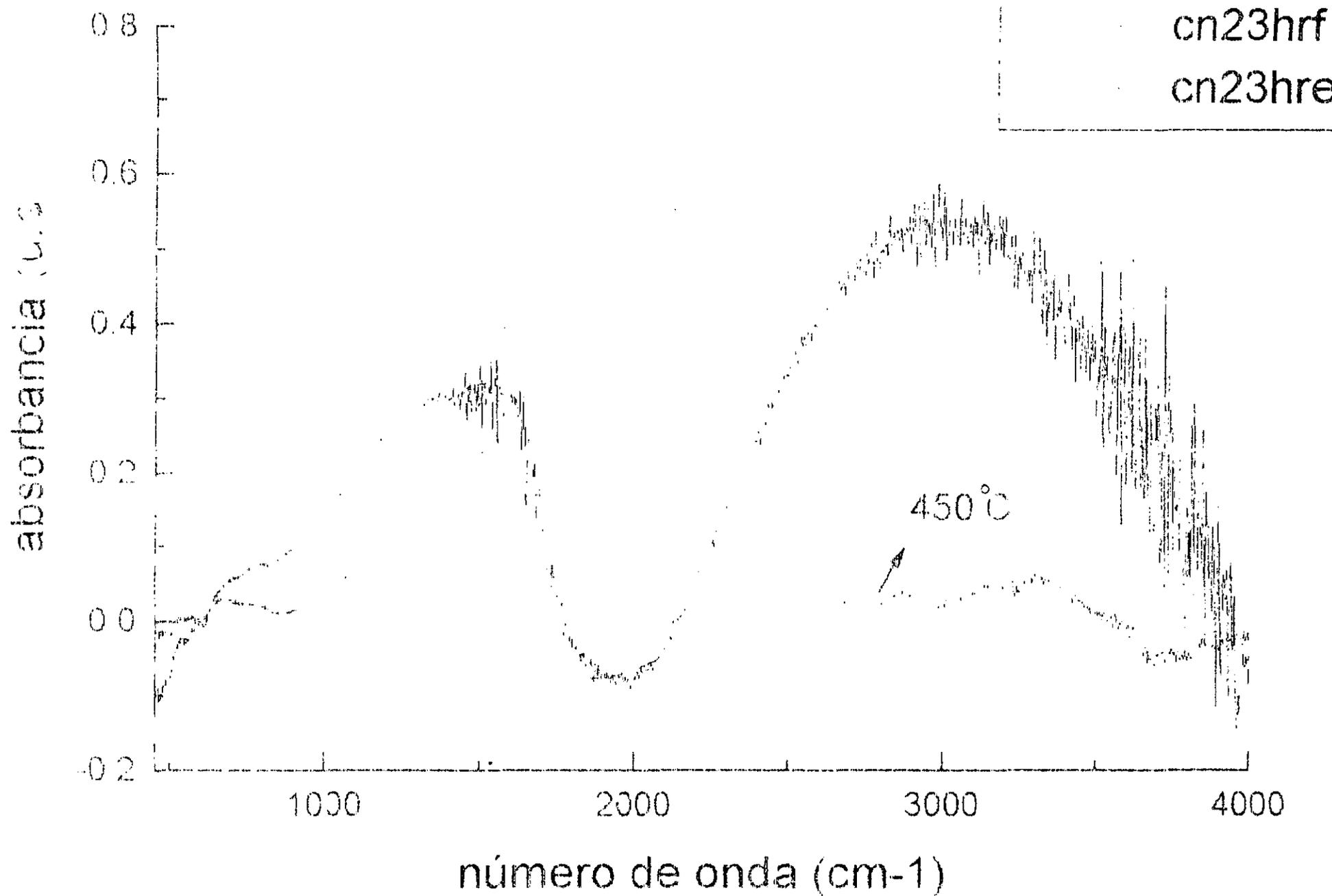


Figura 5.4.14. Espectro infrarrojo antes y después de recocer una muestra preparada sin aplicar un voltaje de polarización al sustrato.

5.4.2 Determinación del contenido de fase cúbica en las películas de nitruro de boro.

En esta sección se presenta un método para calcular el contenido de c-BN presente en películas de h/c-BN, a partir de la Ley de Lambert-Beer y del *coeficiente de absorción inducida de Einstein*. Se calcula la constante de calibración T_i que relaciona la intensidad del modo de absorción con la concentración de osciladores para cada fase presente en la película. Se encuentra la ecuación que relaciona la intensidad relativa de absorción de la fase cúbica determinada experimentalmente con el % de osciladores sp^3 calculado teóricamente. Además, se obtiene el momento dipolar promedio $|\mu_y|$ de la molécula de BN y su relación con T_i y el % de osciladores sp^3 .

En la figura 5.4.1 se presenta el espectro FTIR de películas de BN depositadas sobre silicio a diferentes potencias de radiofrecuencia. Se indican los modos de vibración centrados en 1402 y 775 cm^{-1} asociados a la fase hexagonal y el modo centrado en 1103 cm^{-1} asociado a la fase cúbica. También, en la figura se indica el contenido de fase cúbica de las películas calculado como se indica a continuación.

Determinación del contenido de fase cúbica en las películas de BN.

La disminución en intensidad de la radiación al penetrar una distancia dl de la película se calcula partiendo de la forma diferencial de la Ley de Beer

$$-dl = 2.303 \alpha(\nu) l C dl \quad (5.4.1)$$

Donde I es la intensidad de la radiación, C es la concentración molar, l es el espesor de la película y $\alpha(\nu)$ es el coeficiente de absorción molar.

La intensidad total en la región de absorción (*banda*) es dada por el *coeficiente de absorción integrada*

$$\tilde{A} = \int_{\text{banda}} \alpha(\omega) d\omega \quad (5.4.2)$$

O en términos de la absorbancia A

$$\tilde{A} = (Cl)^{-1} \int_{\text{banda}} A(\omega) d\omega \quad (5.4.3)$$

De la relación entre el número de moléculas en un cm^3 y C de la sustancia

$$n = N_A C / 1000 \quad (5.4.4)$$

Donde N_A es el número de Avogadro, la ecuación (5.4.3) se puede escribir como

$$\tilde{A} = N_A (n/1000l)^{-1} \int_{\text{banda}} A(\omega) d\omega \quad (5.4.5)$$

Por otro lado, la razón de transferencia de moléculas del estado i al estado j por acción de la radiación esta dada por [173]

$$(B_{ij}) \rho_r = \frac{8\pi^3}{3h^2} |\mu_{ij}|^2 \rho_r \quad (5.4.6)$$

Donde B_{ij} es el coeficiente de absorción inducida de Einstein, $|\mu_{ij}|$ es el momento de transición promedio y ρ_r la densidad de energía de la radiación.

Ya que una cantidad de energía $h\nu_{ij}$ es removida de la radiación incidente por cada transferencia, la disminución en intensidad, o energía, del haz pasando a través de una longitud dl de la muestra es

$$-dI = \frac{8\pi^3}{3h^2} |\mu_{ij}|^2 \rho_r h \nu_{ij} n dl \quad (5.4.7)$$

I la energía fluyendo a través de un área de 1 cm^2 en 1 s , y ρ_r están relacionadas por [105]

$$I = \frac{c}{\eta} \rho_r \quad (5.4.8)$$

Aquí c es la velocidad de propagación de la luz y η es el índice de refracción del medio. Si se sustituye a (5.4.8) en (5.4.7) se tiene

$$-dI = \frac{8\pi^3}{3h^2} |\mu_{ij}|^2 \frac{I \eta}{c} h \nu_{ij} n dl \quad (5.4.9)$$

y en (5.4.9) se sustituye a (5.4.4)

$$-dI = \frac{8\pi^3}{3h} |\mu_{ij}|^2 \frac{I}{c} \eta \nu_{ij} N_A \frac{C}{1000} dl \quad (5.4.10)$$

Comparando a la ecuación (5.4.10) con la forma diferencial de la Ley de Beer ec. (5.4.1), se tiene

$$\alpha(\nu) = \frac{8\pi^3 N_A \eta}{3hc(1000)(2.303)} \nu_{ij} |\mu_{ij}|^2 \quad (5.4.11)$$

y

$$\tilde{A} = \frac{8\pi^3 N_A}{3hc(1000)(2.303)} \omega_{ij} |\mu_{ij}|^2 \quad (5.4.12)$$

igualando las ecuaciones (5.4.3) y (5.4.12), y reagrupando términos

$$n_i = T_i(\eta/\omega_{ij})^{-1} \int_{\text{banda}} A(\omega) d\omega \quad (5.4.13)$$

donde

$$T_i = \frac{3hc(2.303)}{8\pi^3} |\mu_{ij}|^{-2} \quad (5.4.14)$$

La relación entre T_i y la constante de calibración A_i de Jäger [105] es

$$A_i = T_i \eta^{-1} \quad (5.4.15)$$

El número de unidades estructurales XY en un sólido puede ser calculado por:

$$N = \rho_p N_A V / M_i \quad (5.4.16)$$

Donde ρ_p es la densidad de la película, V el volumen y M_i la masa molecular de XY. Asumiendo que los enlaces B-N pueden describirse como osciladores independientes, se obtiene de las ecuaciones (5.4.13), y (5.4.16) para las películas de h-BN

$$T_{\text{hBN}} (\eta l \omega_{\text{hBN}})^{-1} \int_{\text{banda}} A(\omega) d\omega = N_A \rho_{\text{hBN}} (M_{\text{hBN}})^{-1} \quad (5.4.17)$$

Donde la densidad de la película se tomó de la literatura, a falta de una determinación propia y es $\rho_{\text{hBN}} = 2.05 \text{ g cm}^{-3}$ [11, 123] y $M_{\text{hBN}} = 24.8167 \text{ g mol}^{-1} = M_{\text{cBN}} = M_{\text{BN}}$.

Los valores de la absorción integrada para los dos modos de vibración, se obtuvieron realizando un ajuste a una función Gaussiana de las curvas de absorción (A vs. ω). Se empleó el programa Microcal^{IM}Origin^{IM}, Version: 5.0, Microcal Software, Inc. Los resultados del ajuste se muestran en la Tabla 5.4.1 para dos diferentes muestras, como ejemplo. Con la absorbancia integrada conocida, se calculó T_{hBN} de la ecuación (5.4.17) y los resultados se muestran en la Tabla 5.4.2 para las dos películas.

La constante T_{cBN} , para películas con mezclas de h/c-BN, se calculó usando la ecuación

$$T_{\text{cBN}} (\eta l \omega_c \rho_c)^{-1} \int_{\text{banda}} A_{\text{cBN}}(\omega) d\omega + T_{\text{hBN}} (\eta l \omega_h \rho_h)^{-1} \int_{\text{banda}} A_{\text{hBN}}(\omega) d\omega = N_A (M_{\text{BN}})^{-1} \quad (5.4.18)$$

Donde $\rho_{\text{cBN}} = 3.13 \text{ g cm}^{-3}$ [11, 123]. Con T_{hBN} (de una película con espesor semejante) y T_{cBN} la fracción de volumen de los osciladores sp^3 se estimó de la ecuación anterior, esto es

$$f_{\text{cBN}} = M_{\text{BN}} (N_A)^{-1} T_{\text{cBN}} (\eta l \omega_c \rho_c)^{-1} \int_{\text{banda}} A_{\text{cBN}}(\omega) d\omega \quad (5.4.19)$$

Los resultados del ajuste a una función Gaussiana de las curvas espectrales de las muestras con h/cBN se presentan en la Tabla 5.4.3 para dos películas. La constante T_{cBN} correspondiente a cada curva se da en la Tabla 5.4.4. La determinación del porcentaje de fase cúbica ($f_c \times 100$) presente en las películas de h/c-BN se da en la Tabla 5.4.5.

En la figura 5.4.2 se presenta la gráfica del % de osciladores sp^3 en función de la intensidad relativa de absorción de la fase cúbica para las películas de h/c-BN para 1390 cm^{-1} .

En la figura 5.4.3 se presenta la gráfica del logaritmo del % de osciladores sp^3 en función del logaritmo de la intensidad relativa de absorción de la fase cúbica para las películas de c/h-BN. La ecuación " $y = 3.63 x^{0.72}$ " describe la línea que mejor ajusta a los datos experimentales, incluyendo los puntos (0, 0) y (100, 100). Donde $y = \%$ osciladores sp^3 y $x = A_c (A_c + A_h)^{-1} \times 100$.

El momento dipolar promedio $|\mu_{ij}|$, o momento de transición de la molécula, es obtenido de la ecuación (5.4.14) y es graficado en función de T_h y T_c en las figuras 5.4.4 y 5.4.6 respectivamente. En las figuras 5.4.5 y 5.4.7 se presentan los resultados del ajuste lineal para $|\mu_{ij}|$ vs. T_h y T_c respectivamente.

Tabla 5.4.1. Resultados del ajuste de las curvas de absorción IR para dos muestras de h-BN. Función: $y = y_0 + (\tilde{A} / (w * (\sqrt{\pi}/2) * \exp(-2((x-x_c)/w)^2))$, $y_0 =$ offset, $x_c =$ centro del pico, $w =$ ancho del pico a la mitad del máximo de intensidad, $\tilde{A} =$ área del pico y χ^2 error en el ajuste de la curva.

muestra	y_0	x_c	w	\tilde{A}	χ^2
BNsp3	-0.0011	1340.5991 ± 0.5362	200.2831 ± 1.0725	33.3106 ± 0.1545	2E-5
	-0.0003 $\pm 1.7E-4$	761.0536 ± 0.5827	61.0007 ± 1.3068	1.8800 ± 0.0414	3.0931E-6
BNsp16	0	1388.2829 ± 0.3445	79.5327 ± 0.7287	0.8522 ± 0.0074	1.0022E-7
	-0.0002	776.1926 ± 0.2926	44.4670 ± 0.9757	0.4768 ± 0.0042	1.4E-7

Tabla 5.4.2. Constante $T_{hBN} = n\eta l \omega_m [A(\omega) d\omega]^{-1}$ para los modos de vibración presentes en dos películas de h-BN.

muestra	espesor l	índice de refracción η	ω_m	Absorción integrada	T_{hBN}
	cm		cm^{-1}	cm^{-1}	cm^{-2}
BNsp3	1.031E-5	2.941	1340.5991	33.3106	6.07049E19
			761.0536	1.8800	6.1061E20
BNsp16	6.047E-6	1.212	1388.2829	0.8522	5.9393E20
			776.1926	0.4768	5.9351E20

Tabla 5.4.3. Resultados del ajuste de las curvas de absorción IR para dos muestras de h/c-BN. Función: $y = y_0 + (\tilde{A} / (w * (\sqrt{\pi}/2) * \exp(-2((x-x_c)/w)^2))$, y_0 = offset, x_c = centro del pico, w = ancho del pico a la mitad del máximo de intensidad, \tilde{A} = área del pico.

muestra	y_0	x_c	w	\tilde{A}	χ^2
BNsp5	-0.0030	1386.1892 ± 0.5286	101.9043 ± 1.0573	6.7896 ± 0.061	7.119E-6
	-0.0010	1083.9502 ± 0.1616	92.5421 ± 0.3235	4.1542 ± 0.0126	3.3256E-7
	-0.00211	776.0656 ± 0.8484	61.6587 ± 1.6968	1.6953 ± 0.0404	5.1621E-6
BNsp18	-0.0007 ± 0.0002	1414.6595 ± 0.8905	97.1036 ± 3.0041	1.4416 ± 0.0616	1.0464E-6
	0.0020 ± 0.0004	1101.0096 ± 0.4958	102.6802 ± 1.2246	10.7708 ± 0.1446	2E-5
	0.0000 ± 0.0001	776.8230 ± 0.4128	43.3019 ± 0.9808	0.3483 ± 0.0086	1.4896E-7

Tabla 5.4.4. Constante de T_{cBN} para el modo de vibración presente en las películas de h/c-BN.

muestra	espesor l	índice de refracción η	ω_{lm}	Absorción integrada	T_{cBN}
	cm		cm^{-1}	cm^{-1}	cm^{-2}
BNsp5	1.317E-5	2.27	1386.1892	6.7896	4.1987E20
			1083.9502	4.1542	
BNsp18	1.352E-5	2.06	1414.6595	1.4416	2.0886E20
			1101.0096	10.7708	
			776.8230	0.3483	2.0648E20

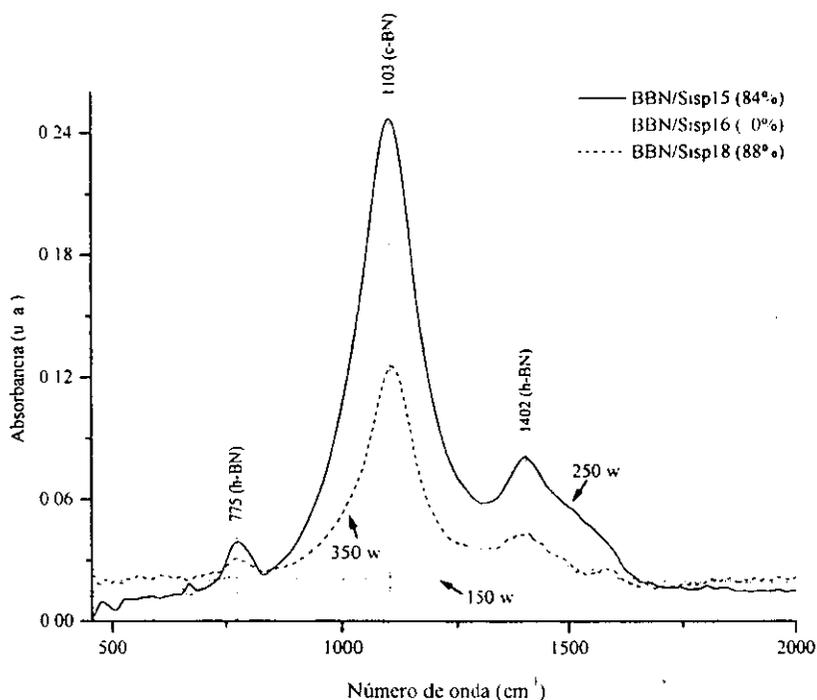


Figura 5.4.1* Espectros de absorbancia FTIR de películas de BN depositadas sobre silicio a diferentes potencias de radiofrecuencia, las cuales se indican en la figura. Los números de onda asociados a la fase hexagonal (775 cm^{-1} y 1402 cm^{-1}) y a la fase cúbica (1103 cm^{-1}), se indican arriba de la banda de vibración correspondiente. Los contenidos de fase cúbica se dan entre paréntesis para cada muestra.

Tabla 5.4.5. Resultados del análisis FTIR y determinación del porcentaje de fase cúbica presente en las películas de h/c-BN. * $A_{h,c} = I_{h,c}$ en la ecuación (3.3.24).

muestra	$x = A_c / (A_c + A_h) \times 100$ ecuación (3.3.24)*	lg x	y = % de osciladores sp^3 ecuación (5.4.19)	lg y
BNsp5	42	1.62	71	1.85
BNsp6d	62	1.79	88	1.94
BNsp7IR	77	1.89	89	1.95
BNsp8IR	55	1.74	86	1.93
BNsp10	53	1.72	90	1.95
BNsp18	84	1.92	97	1.99
BN9ar99	6	0.78	14	1.15

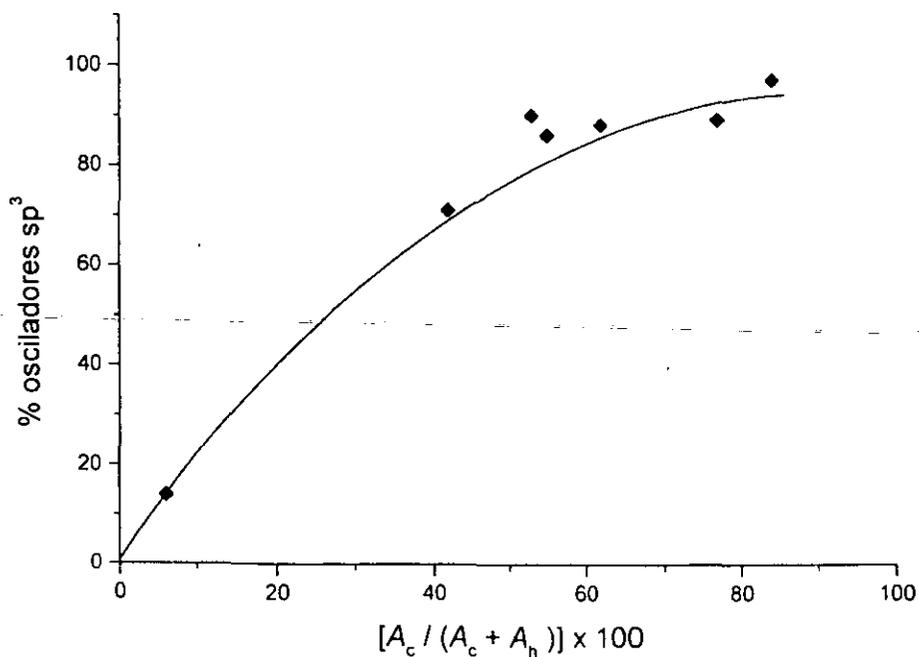


Figura 5.4.2.* % de osciladores sp^3 en función de la intensidad relativa de absorción de la fase cúbica para las películas de c/h-BN depositadas en esta tesis. La línea continua solo sirve de guía para el ojo.

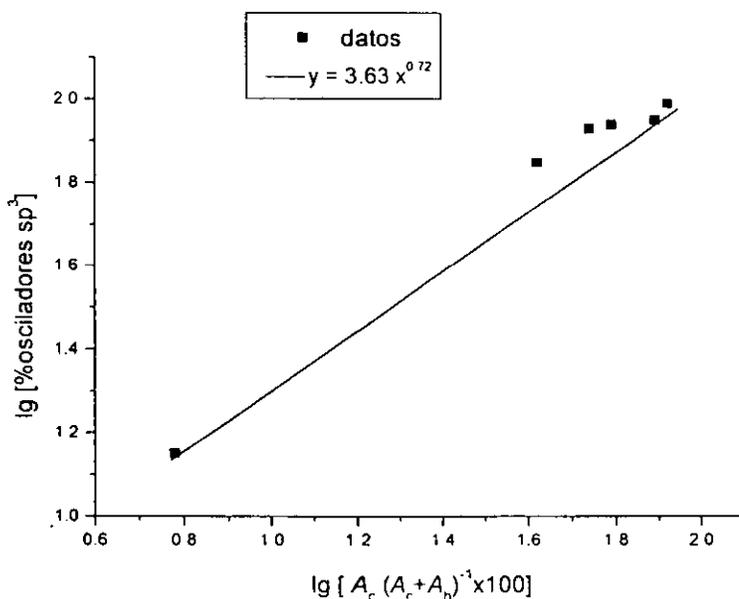


Figura 5.4.3. Logaritmo del % de osciladores sp^3 en función del logaritmo de la intensidad relativa de absorción de la fase cúbica para las películas de c/h-BN depositadas en esta tesis. La ecuación " $y = 3.63 x^{0.72}$ " describe la línea que mejor ajusta a los datos experimentales. Donde $y = \% \text{ osciladores } sp^3$ y $x = A_c (A_c + A_h)^{-1} \times 100$.

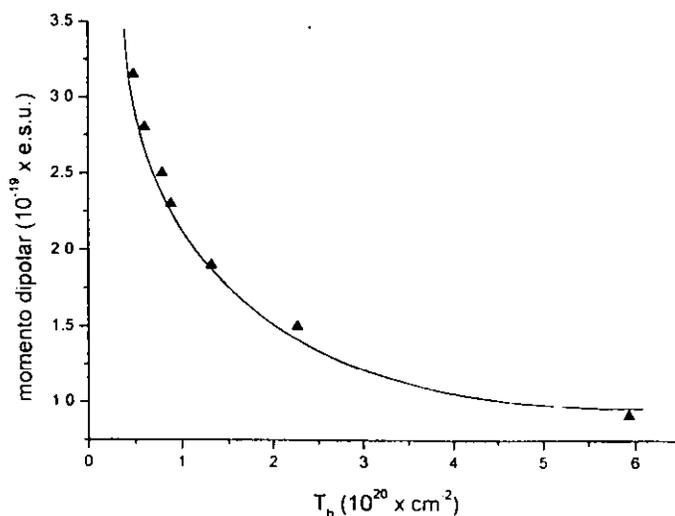


Figura 5.4.4. Momento dipolar promedio de la molécula de BN en función de la constante de calibración T_h (1390 cm^{-1}) para las películas de h-BN depositadas en esta tesis. La línea continua solo es una guía para el ojo.

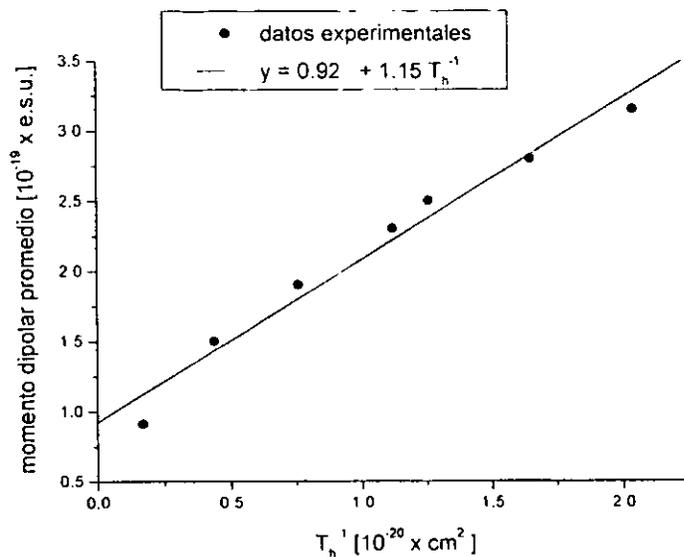


Figura 5.4.5.* Momento dipolar promedio en función de T_h^{-1} para las películas de h-BN depositadas en esta tesis. La ecuación " $y = 0.92 + 1.15 T_h^{-1}$ " describe la línea que mejor ajusta a los datos experimentales.

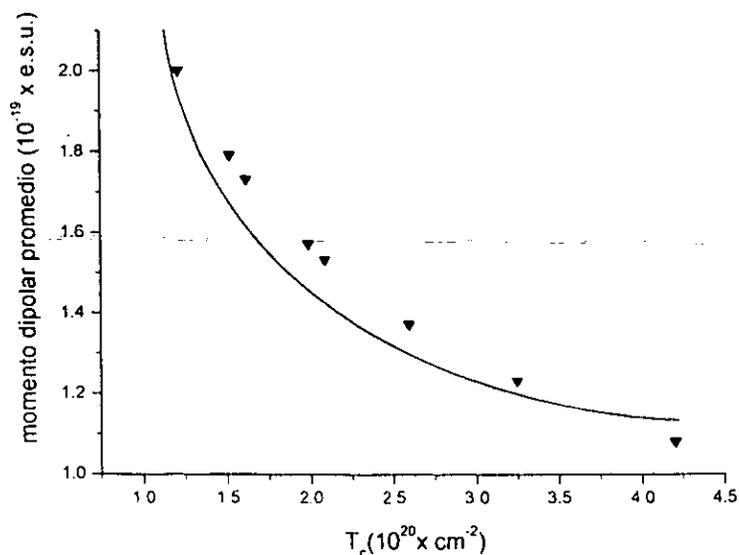


Figura 5.4.6.* Momento dipolar promedio de la molécula de BN en función de la constante de calibración T_c (calculada con T_h para 1390 cm^{-1}) para las películas de h/c-BN depositadas en esta tesis. La línea continua solo es una guía para el ojo.

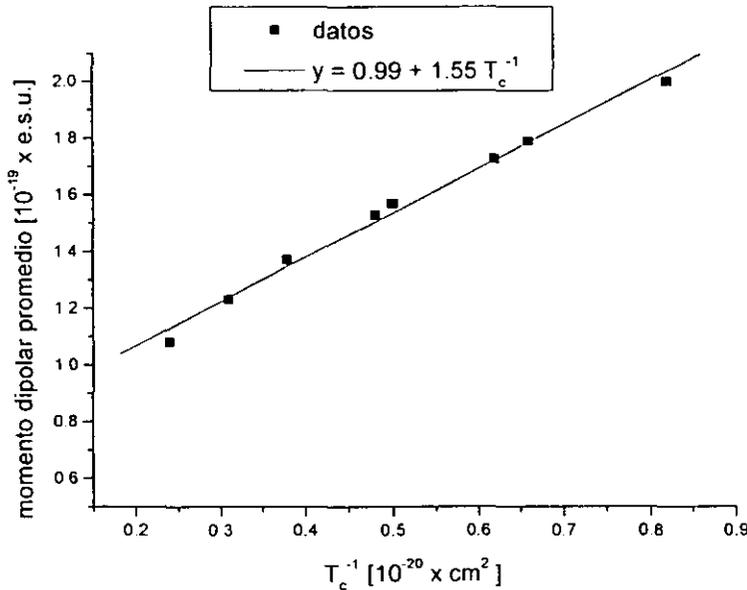


Figura 5.4.7* Momento dipolar promedio en función de T_c^{-1} para las películas de h/c-BN depositadas en esta tesis. La ecuación " $y = 0.99 + 1.55 T_c^{-1}$ " describe la línea que mejor ajusta a los datos experimentales.

En las figuras 5.4.8, 5.4.9, 5.4.10, 5.4.11 y 5.4.12 se presenta el contenido de fase cúbica de las películas de BN, depositadas sobre silicio, en función de: la potencia de radiofrecuencia, la razón de flujos, temperatura, presión de depósito y voltaje de polarización del sustrato, respectivamente. En las figuras 5.4.13 y 5.4.14 se presentan los espectros FTIR de películas de BN depositadas sobre silicio a diferentes razones de flujo $A = (\Phi_{Ar}/(\Phi_{Ar} + \Phi_{N_2}))$ y temperaturas de depósito, respectivamente. De las figuras se puede observar la gran influencia de los parámetros de depósito sobre el contenido de fase cúbica. Se determinó un umbral en los valores de dichos parámetros para la formación de material cúbico, por abajo del cual se obtiene sólo material hexagonal. Esto es, se requiere trabajar en el sistema de espurreo con magnetrón a potencias del plasma mayores a 150 W, a razones de flujo entre Ar y N_2 menores a 1 (un poco de N_2 es suficiente), a temperaturas por arriba de los 150 °C, a presiones por debajo de 9 mTorr y aplicando un voltaje de polarización negativo al sustrato mayor a 50 V. Incluso, para $A = 0$ y un voltaje de polarización de -150 V, el contenido de fase cúbica es máximo. Estos resultados son un reflejo de que los procesos durante el depósito de c-BN son determinados por el bombardeo iónico y la temperatura del sustrato. A mayores potencias en el plasma y voltajes de polarización del sustrato, mayor será el bombardeo por parte de los iones sobre la película y más alto su contenido de fase cúbica. A bajos valores de "A", cuando casi sólo nitrógeno es usado, hay reportes de que la temperatura electrónica crece y por lo tanto la ionización [174]; así, el flujo de iones nitrógeno sobre la superficie, otra variable que afecta el bombardeo iónico, se incrementa y con este el contenido de fase cúbica. Sin embargo, si se usa sólo nitrógeno como gas de

espurreo y reactante, la tasa de depósito desciende notoriamente (ver figura 5.2.6) sugiriendo que se alcanza el régimen de reespurreo. En el presente trabajo, se establece un límite inferior para temperatura de depósito $T_s \approx 150 \text{ }^\circ\text{C}$ para que se obtenga la fase cúbica en las películas, por abajo del cual no se forma c-BN. No se encontró un límite superior, ya que el rango de exploración de temperaturas fue corto. En la literatura existen reportes de crecimiento de c-BN aún para $T_s = 1300 \text{ }^\circ\text{C}$ [1].

El rango de presión óptimo para la formación de c-BN esta entre $2 < P_{\text{dep}} < 6 \text{ mTorr}$, una presión por encima de este rango esta relacionada con una trayectoria libre media menor y un número promedio de choques entre partículas mayor, lo que repercute en un menor número de partículas que alcanzan al sustrato (menor bombardeo). El tiempo de residencia de una especie ($\tau = pV/S$) y la trayectoria libre media ($\lambda = kT(2\pi)^{-1/2}/pd^2$) dentro del reactor en el intervalo de presiones considerado están entre $27\text{s} < \tau < 48 \text{ s}$ y $50 \text{ cm} < \lambda < 100 \text{ cm}$, respectivamente. Donde: p es la presión de depósito, V el volumen del reactor igual a 30.8 l, S el flujo total de gases igual a 18 sccm, $T = 300 \text{ K}$ y d es el radio de las partículas que colisionan (valor promedio del radio covalente del B y N) igual a 0.8 \AA . Si el choque incluye especies moleculares, λ es sobrestimado por este cálculo.

En la figura 5.4.12 se observa que a despecho del sustrato empleado, hay un voltaje de polarización óptimo para obtener el mayor porcentaje de fase cúbica en las películas. Se puede observar que en el caso del aluminio (ver figura 5.4.15), en las películas preparadas a altos voltajes de polarización, no sólo se forma c/h-BN sino también otro tipo de material (AlN) y aún así se obtiene c-BN. En la figura 5.4.16 se muestra el espectro de reflectancia infrarroja para las películas de BN preparadas sobre acero inoxidable a diferentes voltajes de polarización del sustrato. Se observa que para -150 V , se obtiene mayor contenido de fase cúbica en la película sobre aluminio que en aquella depositada sobre acero. La influencia del sustrato (morfología superficial, dureza mecánica, naturaleza química, etc.) sobre la etapa de nucleación y crecimiento de las películas así como en su adherencia requiere de un estudio más profundo, el cual se ha iniciado y se han presentado resultados preliminares [152].

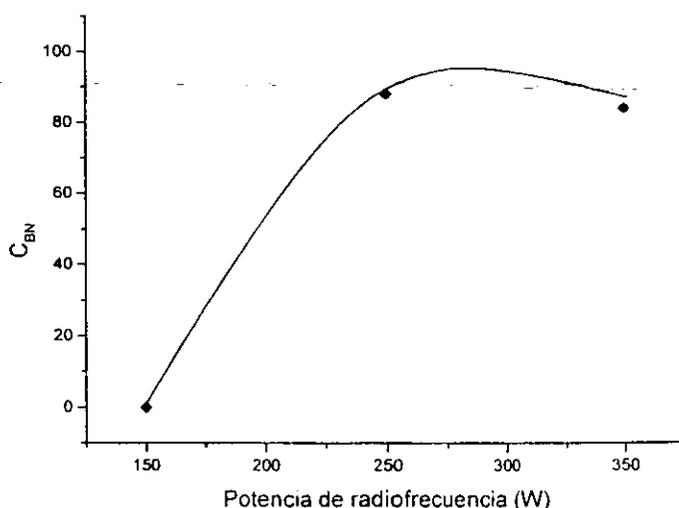


Figura 5.4.8.* Contenido de fase cúbica (C_{BN}) de las películas de BN preparadas bajo diferentes potencias de radiofrecuencia. La línea continua solo es una guía para el ojo.

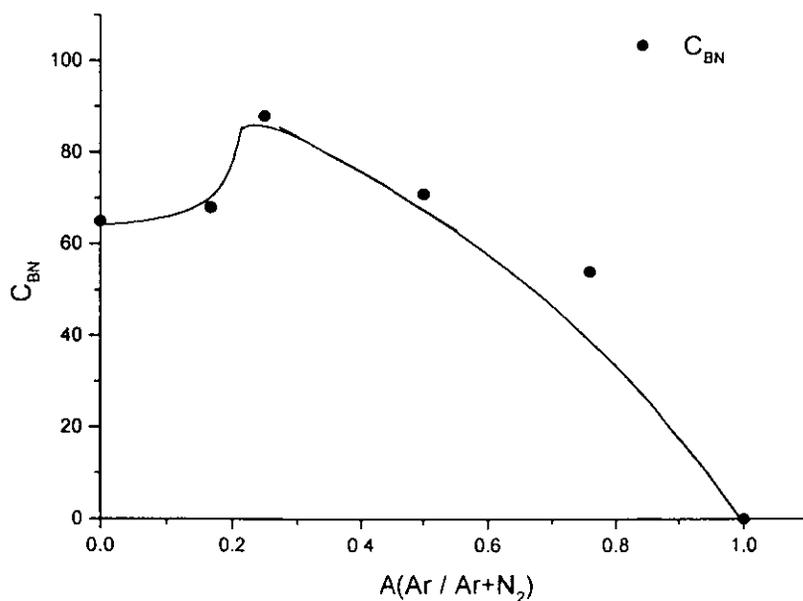


Figura 5.4.9.* Contenido de fase cúbica (C_{BN}) de las películas de BN preparadas bajo diferentes razones de flujo. La línea continua solo es una guía para el ojo.

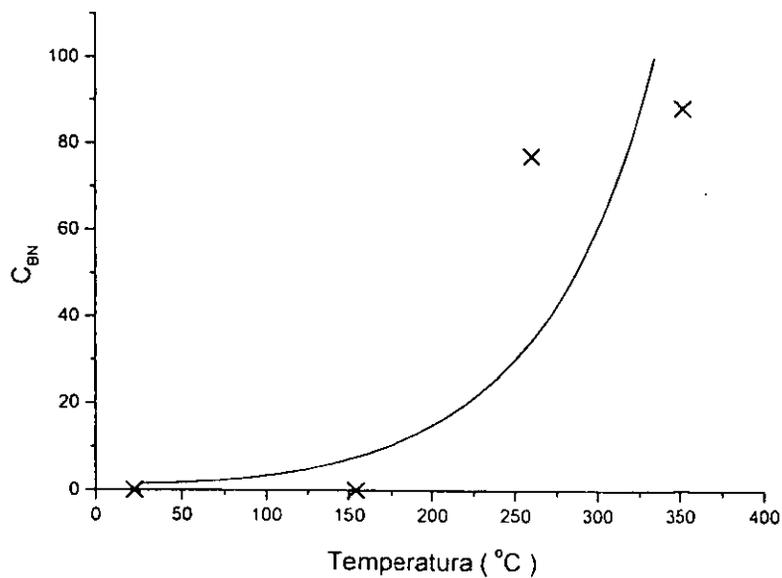


Figura 5.4.10.* Contenido de fase cúbica (C_{BN}) de las películas de BN preparadas bajo diferentes temperaturas del sustrato. La línea continua solo es una guía para el ojo.

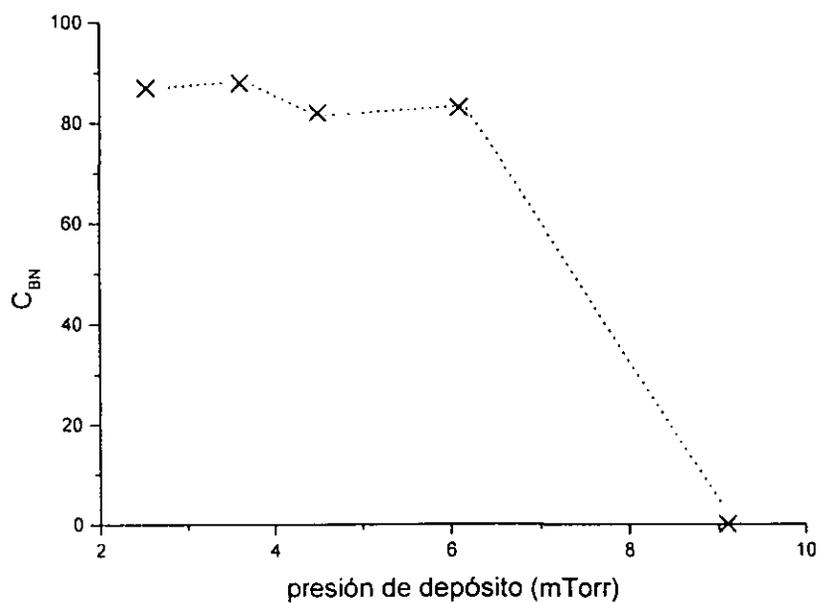


Figura 5.4.11.* Contenido de fase cúbica (C_{BN}) de las películas de BN preparadas bajo diferentes presiones de depósito. La línea punteada solo es una guía para el ojo.

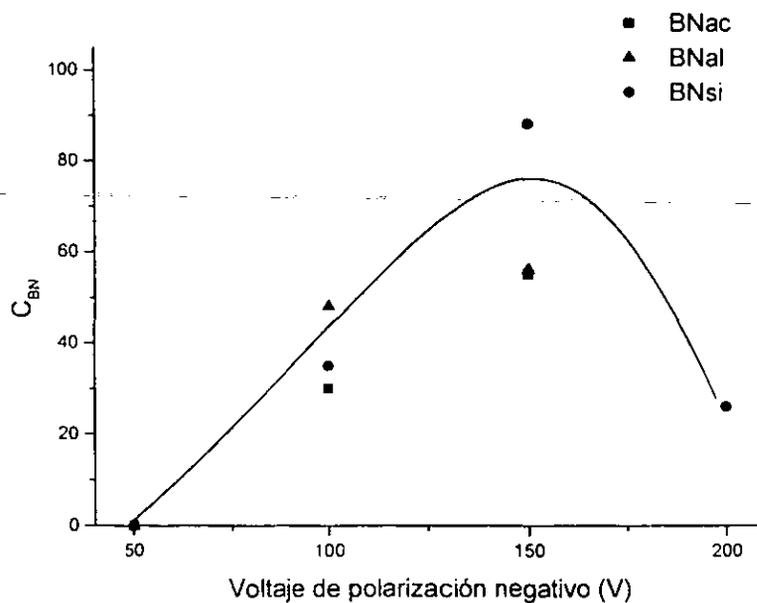


Figura 5.4.12.* Contenido de fase cúbica (C_{BN}) de las películas de BN preparadas bajo diferentes voltajes de polarización y 250 W. La línea continua solo es una guía para el ojo.

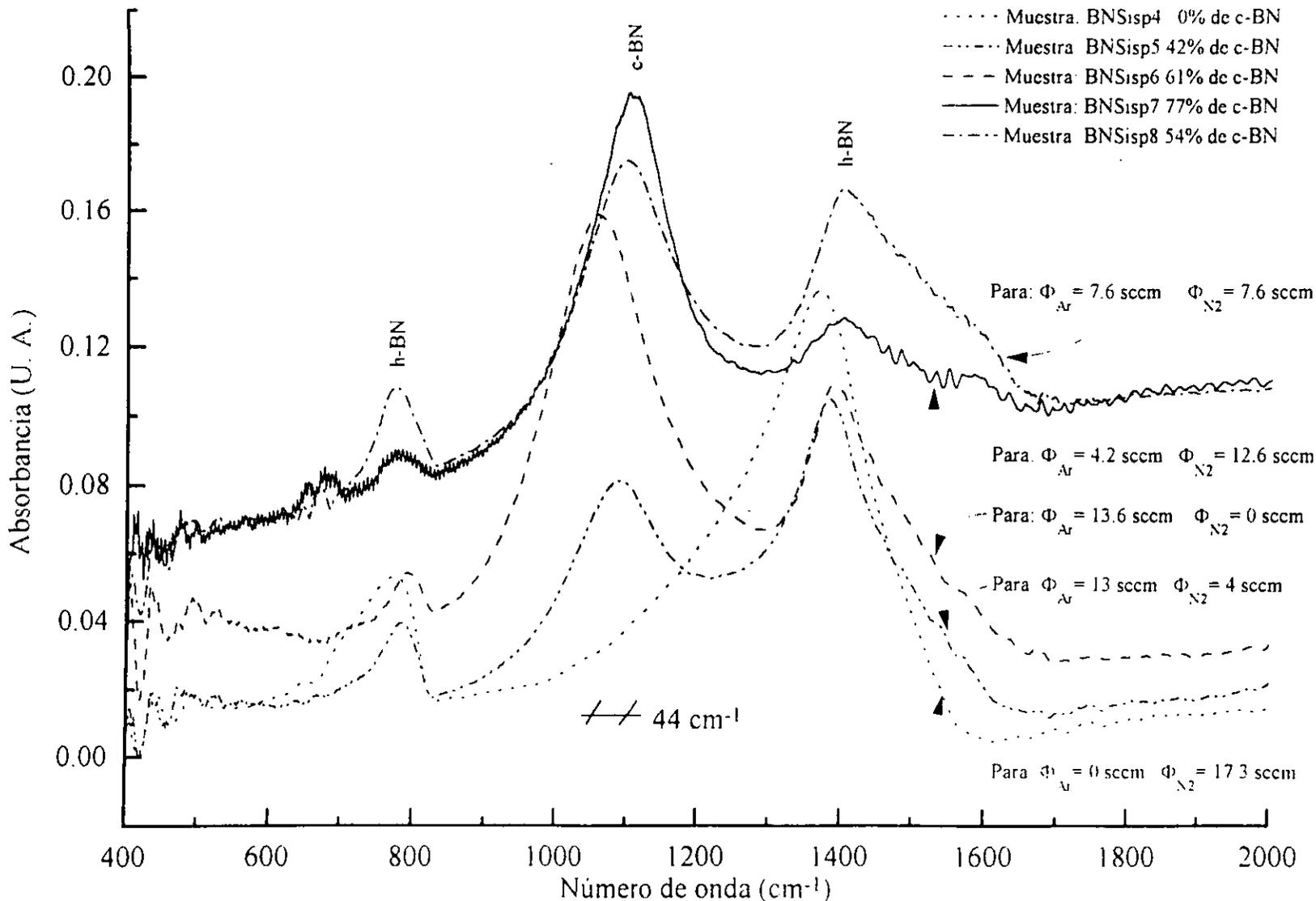


Figura 5.4.13* Espectro de absorbancia FTIR de películas de BN depositadas sobre silicio a diferentes razones de flujo $A = (\Phi_{Ar} / (\Phi_{Ar} + \Phi_{N_2}))$.

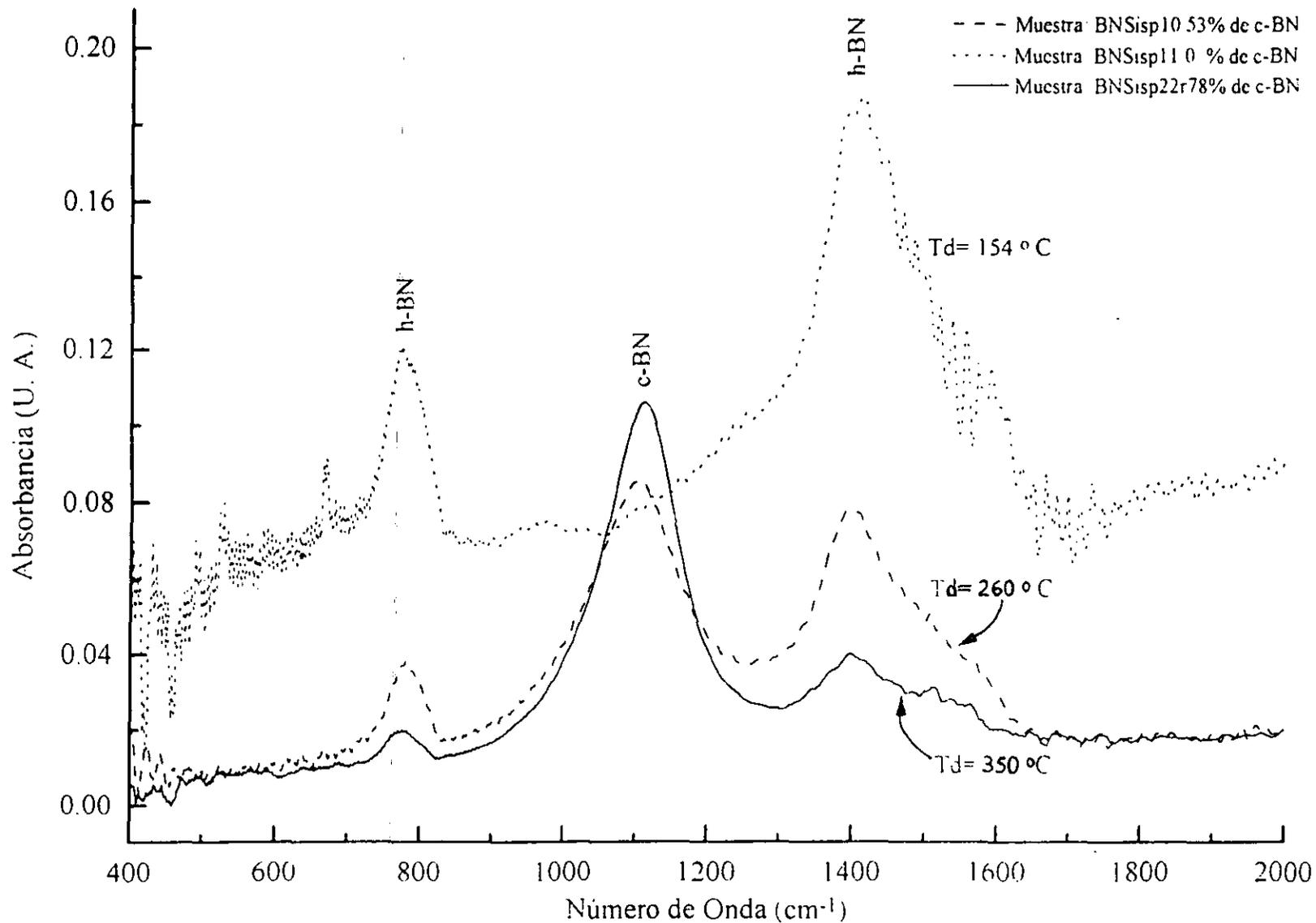


Figura 5.4.14* Espectro de absorbancia FTIR de películas de BN depositadas sobre silicio a diferentes temperaturas de depósito.

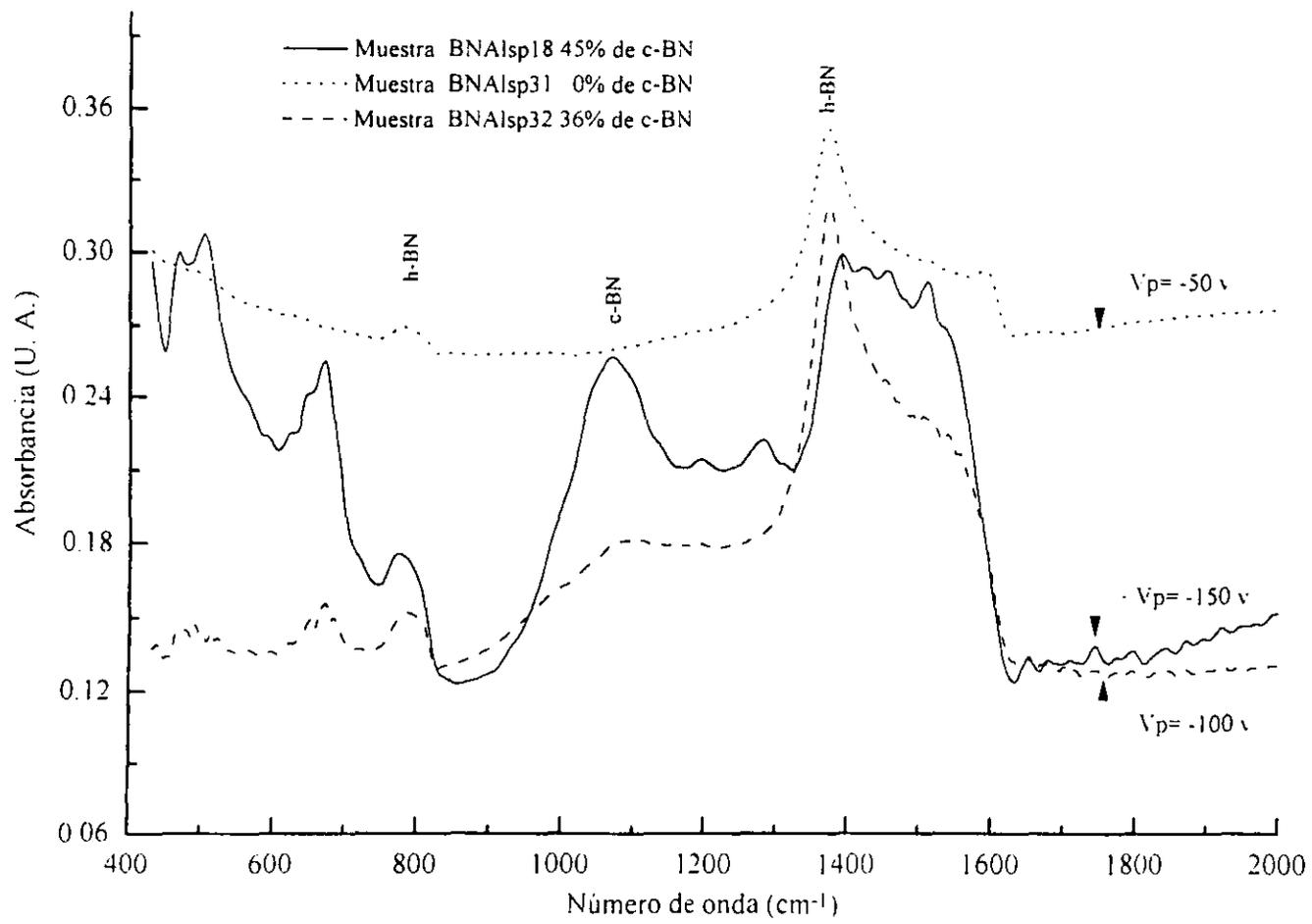


Figura 5.4.15* Espectro de reflectancia polarizada infrarroja de películas de BN depositadas sobre aluminio a diferentes voltajes de polarización.

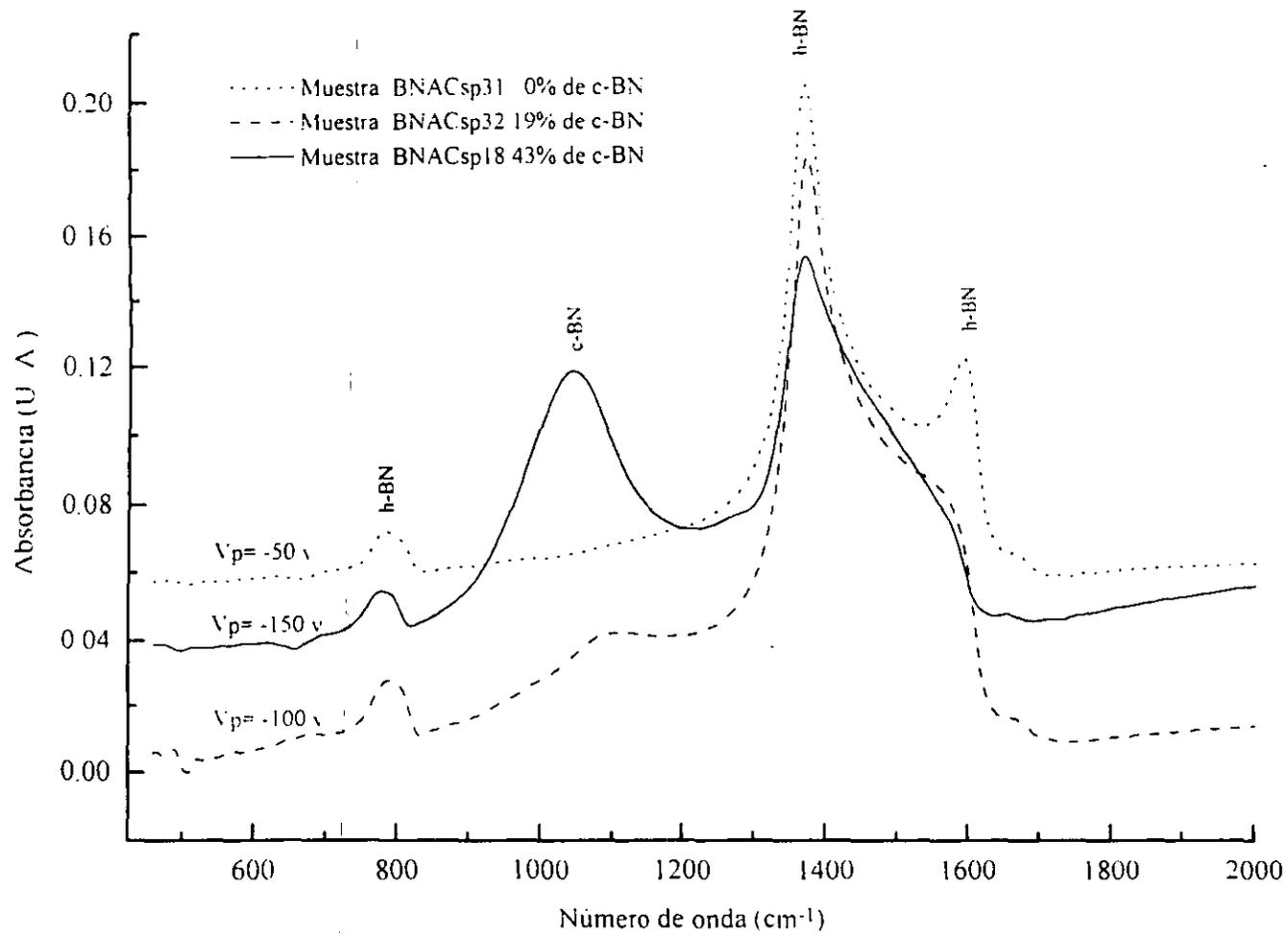


Figura 5.4.16* Espectro de reflectancia polarizada infrarroja de películas de BN depositadas sobre acero inoxidable a diferentes voltajes de polarización.

En la figura 5.4.17 se presenta el contenido de fase cúbica de las películas de BN depositadas sobre silicio, en función de su índice de refracción. Se observa que los índices de refracción encontrados coinciden con los reportados para películas con alto contenido de fase cúbica (ver Tabla 1.1), tomando en cuenta que son mediciones hechas a diferentes longitudes de onda del láser [1]. Sin embargo, dentro del intervalo de longitudes de onda consideradas, la variación en el índice de refracción es comparable a la observada [9]. Además, las películas que exhiben estos índices de refracción resultaron estequiométricas (esto se presentará más adelante dentro de este capítulo), lo que confirma la presencia de la fase cúbica. Estos resultados sugieren que la banda observada en la región de 1060 a 1100 cm^{-1} corresponde al c-BN y no al SiO_2 , ya que una gran cantidad de este material implicaría un índice de refracción cercano a 1.4588 [175].

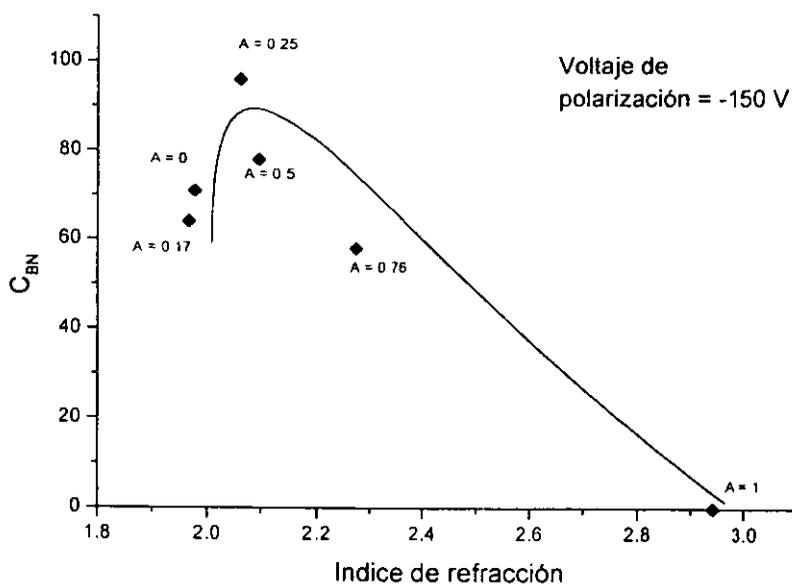


Figura 5.4.17.* Contenido de fase cúbica (C_{BN}) de las películas de BN en función de su índice de refracción. La línea continua solo es una guía para el ojo.

5.5. Análisis de los Espectros Raman de las películas de C_xN_y .

Las películas de C_xN_y presentan un espectro Raman similar a aquel para películas de carbono amorfo (a-C) [176]. El rasgo principal de estos espectros son dos bandas características G y D centradas alrededor de 1550-1580 y 1355-1360 cm^{-1} , respectivamente [177, 75]. Las posiciones de las bandas D y G, sus anchos y la relación entre sus intensidades se encontraron dependientes de los parámetros de depósito, así como de las propiedades de las películas.

En la figura 5.5.1 se muestran los espectros Raman de dos muestras preparadas a una presión de depósito de 20 mTorr y con una potencia del plasma de 57 W. Una de las muestras de CN fue preparada a temperatura ambiente y sin aplicar un voltaje de polarización al sustrato, la otra se preparó a una temperatura de 350 °C y aplicando al sustrato un voltaje de -300 V [160]. Una pequeña banda puede ser observada cerca de 2200 cm^{-1} , la cual es asignada a un grupo nitrilo ($C \equiv N$) [165, 156]. Una banda más ancha e intensa de 1000 a 1800 cm^{-1} con dos máximos es asociada a dos bandas *grafíticas*: la banda G centrada en 1570 cm^{-1} (proveniente del modo simétrico E_{2g}) y la banda D centrada en 1350 cm^{-1} (proveniente de un modo A_{1g} cuya intensidad es sensible al tamaño de los microdominios sp^2) la cual es una medida del desorden del carbono [156]. Por último, se observa una banda pequeña centrada en 700 cm^{-1} debida al máximo en la densidad fonónica de estados en el grafito [171]. Esta última banda es más intensa para la muestra preparada bajo un voltaje de polarización. También, para esta muestra el ancho de la banda principal tomado a la mitad de intensidad (para 1570 cm^{-1}) es mayor. Tomando en cuenta, que en muestras de carbono amorfo la banda D Raman aparece debido al desorden entre las capas simples del grafito (esto es, a la ausencia de correlación entre las capas), la razón de Intensidades entre las bandas D y G (I_D / I_G) es, por lo tanto, una medida del grado de orden en dichas muestras [156]. La razón I_D / I_G es definida como el área de la banda D dividida por el área de la banda G. Los valores de estas áreas se obtuvieron realizando un ajuste a dos funciones Gaussianas de las curvas de intensidad Raman (I vs. ω). Se empleó el programa Microcal^{IM}Origin^{IM}. Version: 5.0, Microcal Software, Inc. Los resultados del ajuste se muestran en la Tabla 5.5.1 para una muestra, como ejemplo. Con las áreas conocidas se calculó I_D / I_G para la película y su valor se presenta en la misma Tabla.

Tabla 5.5.1. Resultados del ajuste de las curvas de Intensidad Raman para la muestra CN4. Función: $y = y_0 + (\tilde{A}/(w*(\sqrt{\pi}/2)*\exp(-2((x-x_c)/w)^2))$. $y_0 = 0$, offset, x_c = centro del pico, w = ancho del pico a la mitad del máximo de intensidad. \tilde{A} = área del pico para un error en el ajuste de la curva $\chi^2 = 1\%$.

xc1	xc2	w1	w2	$\tilde{A}1$	$\tilde{A}2$	I_D/I_G
1330.3 ±1.8	1545 ±0.98	264.5 ±3.2	118.7 ±2.3	5681393.8 ±68553.1	1678662.0 8 ±60126	3.4 ±0.03

En la figura 5.5.2 se presenta el espectro Raman ajustado a dos curvas Gaussianas para la muestra CNsp14, la cual fue preparada bajo las siguientes condiciones de depósito: $A = 0$, 20 mTorr, 400 °C, 125 W, $t_d = 30$ minutos y *bajo un voltaje de polarización aplicado al sustrato* de -200 V. En la figura se muestran los centros de las bandas D y G, así como la razón entre sus intensidades. También, se muestran las bandas pequeñas alrededor de 700 y 2200 cm^{-1} . Las películas preparadas bajo un voltaje de polarización, tuvieron un mayor valor de I_D/I_G que el de las películas preparadas sin voltaje de polarización.

En la figura 5.5.3 se presenta la posición de las bandas D y G en función de la temperatura de depósito para las películas de C_xN_y preparadas a diferentes voltajes de polarización. Las bandas se desplazan en $\sim 25 \text{ cm}^{-1}$ hacia números de onda mayores. El ancho de las bandas D y G (igual a w_1 y w_2 de la Tabla 5.5.1), a un voltaje de polarización de -300V, es mínimo para una temperatura de depósito de 150 °C.

En la figura 5.5.4 se muestra la razón I_D/I_G Raman en función de la temperatura de depósito para las películas de C_xN_y preparadas con y sin aplicar un voltaje de polarización al sustrato. Las otras condiciones de preparación fueron: $A = 0$, 20 mTorr, 110-125 W. Los valores de I_D y I_G son tomados del ajuste de cada espectro Raman a dos Gaussianas. Para cada grupo de muestras se llevo a cabo un ajuste lineal de las curvas. Los resultados muestran que la razón I_D/I_G Raman disminuye con el aumento de la temperatura, lo cual ha sido observado en otros trabajos [178]. También, puede observarse que un aumento inicial en el voltaje aplicado al sustrato y por lo tanto del bombardeo iónico tiende a incrementar la magnitud de I_D/I_G que posteriormente disminuye al aplicar -400 V.

La posición de las bandas D y G en función del voltaje de polarización aplicado al sustrato para las muestras preparadas a 400 °C, se presenta en la figura 5.5.5. La banda G se desplaza hacia números de onda mayores al aumentar el voltaje aplicado al sustrato, mientras que la banda D permanece prácticamente constante. El desplazamiento de la banda G es observado por otros autores, que junto con un aumento en la razón I_D/I_G al variar el voltaje (de 0 a -400 V) es atribuido a un aumento en la movilidad atómica que conduce a un crecimiento progresivo de los dominios grafiticos [168].

En la figura 5.5.6 se muestra la razón I_D/I_G Raman en función del voltaje de polarización aplicado al sustrato para el conjunto de muestras anterior. Se observa un máximo para I_D/I_G a -200 V. La diferencia en resultados por arriba de -300 V, para I_D/I_G , puede ser atribuida a que J. H. Kim *et al.* [168] prepararon las películas sin calentamiento del sustrato. Además, los valores obtenidos para I_D/I_G están por arriba de 3.4, mientras que el máximo valor obtenido por J. H. Kim *et al.* es 1.8.

En la figura 5.5.7 se muestra la razón I_D/I_G Raman en función del contenido de nitrógeno presente en las películas de C_xN_y preparadas con y sin aplicar un voltaje de polarización al sustrato. Las otras condiciones de preparación fueron: $A = 0$, 20 mTorr, 110-125 W. Los valores de I_D y I_G son tomados del ajuste de cada espectro Raman a dos Gaussianas. Para cada grupo de muestras se llevo a cabo un ajuste lineal de las curvas, con excepción de los datos a -400 V para los cuales se tuvo solo dos puntos. Los resultados muestran que la razón I_D/I_G Raman se incrementa con el aumento del contenido de nitrógeno, lo cual ha sido observado en otros trabajos [178, 179]. En los cuales, se propone que la evolución en la razón de intensidades indica un grado de desorden estructural en las películas de CN: la periodicidad traslacional de la red atómica del sólido es alterada por las distorsiones del ángulo de enlace y efectos de tamaño de partícula causados por la incorporación de nitrógeno en la estructura del carbono. En la figura 5.5.7 se observa que la magnitud de

I_D/I_G es máxima cuando se aplica al sustrato un voltaje de -300 V. De los resultados del ajuste a una línea recta, se obtiene que una pequeña variación en el contenido de nitrógeno afecta más la razón I_D/I_G para un voltaje igual a -200 V. Por otro lado, para un contenido de nitrógeno ~32% se obtiene un valor de I_D/I_G ~3.1, superior al reportado por Wang *et al.* (0.89) para esta composición [180 y mucho más alto que el correspondiente (0.2) a películas de carbono amorfo preparadas bajo las mismas condiciones usadas por Wang *et al.* [181]. El aumento en el valor de I_D/I_G es atribuido a la sustitución de átomos de C por átomos de N, lo cual podría causar que los átomos de carbono enlazados sp^2 en las películas de CN amorfas lleguen a ser más desordenados [181, 156].

En la figura 5.5.8 en función del contenido de nitrógeno presente en las películas de C_xN_y preparadas aplicando un voltaje de -200 o -400 V al sustrato. La posición se desplaza ligeramente hacia números de onda mayores para la banda D al aumentar “y”, mientras que para la banda G permanece constante.

No se observó una correlación entre la razón I_D/I_G Raman y la tasa de depósito de las películas. La posición de las bandas D y G se desplazó ligeramente hacia números de onda mayores al incrementarse la tasa de depósito de las películas, siendo más notorio para las L. La razón I_D/I_G Raman en función del índice de refracción de las películas de C_xN_y preparadas aplicando un voltaje de polarización al sustrato se presenta en la figura 5.5.9. A medida que el índice de refracción de las películas es mayor, se tiene un incremento en la razón I_D/I_G . Este aumento es atribuido a un incremento en el número, o en el tamaño, de los dominios grafiticos [176, 182, 93] y resulta asociado a películas más densas. De la figura puede observarse que I_D/I_G aumenta en un 11%, mientras que el índice de refracción varía en un 16%. Una variación proporcional entre la razón I_D/I_G y la densidad de la película se puede encontrar en el artículo de Lacerda *et al* [93].

En cuanto a la posición de las bandas D y G, esta oscila entre $\pm 15 \text{ cm}^{-1}$ al aumentar el índice de refracción. El ancho de las bandas D y G en función del índice de refracción, se mantiene ya sea constante o a un valor menor al aumentar el índice de refracción. La banda G proviene de una vibración simétrica observada en grafito, y se sabe que se ensancha y cambia hacia números de onda más bajos para átomos de carbono enlazados sp^2 desordenados [176, 183]. Este cambio en la banda G es visto como un resultado del crecimiento de los dominios sp^2 en las películas. Tomando en cuenta esto último, las películas preparadas en este trabajo tendrían un tamaño (o número) de los dominios sp^2 comparativamente más pequeño. Visto de otra manera, las películas que presentan una disminución en el ancho de la banda G poseen menor desorden estructural de la componente grafitica [168].

Algunas de las muestras fueron sometidas a un recocido a 400 °C por una hora bajo una atmósfera de nitrógeno. Este tratamiento se llevó a cabo, un año después de ser preparadas las películas. En la figura 5.5.10 se presenta el espectro Raman para una película antes y después del tratamiento. Las películas no mostraron cambios en sus espectros por estar expuestas al medio ambiente o por el recocido al que fueron sometidas. Las posiciones de las bandas D y G y sus anchos permanecen constantes. La razón I_D/I_G aumentó de 3.2 a 3.5.

de que en el caso de los rasgos más débiles, por la cercanía de los enlaces, se observa un incremento gradual de $I_{D/G}$ con la temperatura de recocido (de 25 a 400 °C) y se interpretaron como debido a un incremento en el número, o tamaño, de los dominios grafiticos [93]. Sin embargo, la disminución en el ancho de la banda G (cerca del 8%) para $T \sim 400$ °C, observada por Lacerda *et al.* no fue observada en el presente trabajo. Dicha disminución con el aumento de la temperatura de recocido es atribuida al predominio de enlaces con carbono trigonal con poca distorsión del ángulo de enlace en las películas de a-CN_x.

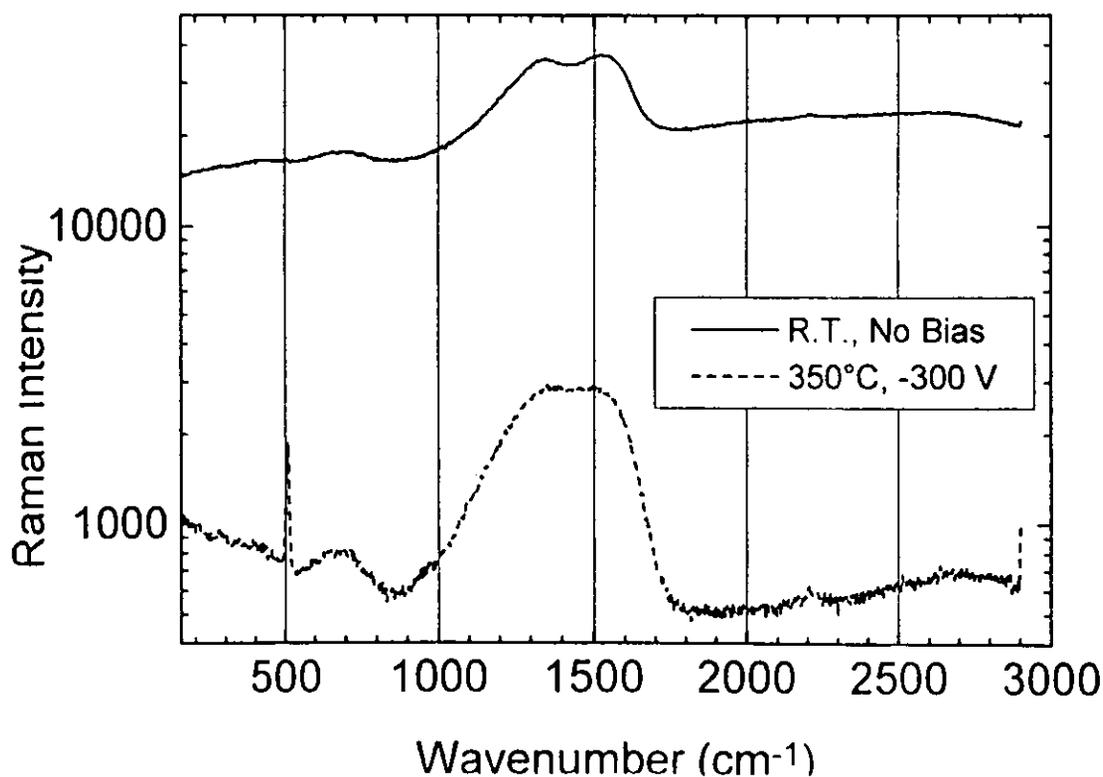


Figura 5.5.1. Espectros Raman de dos muestras preparadas a una presión de depósito de 20 mTorr y con una potencia del plasma de 57 W. Una de las muestras de CN fue preparada a temperatura ambiente y sin aplicar un voltaje de polarización al sustrato, la otra se preparó a una temperatura de 350 °C y aplicando al sustrato un voltaje de -300 V

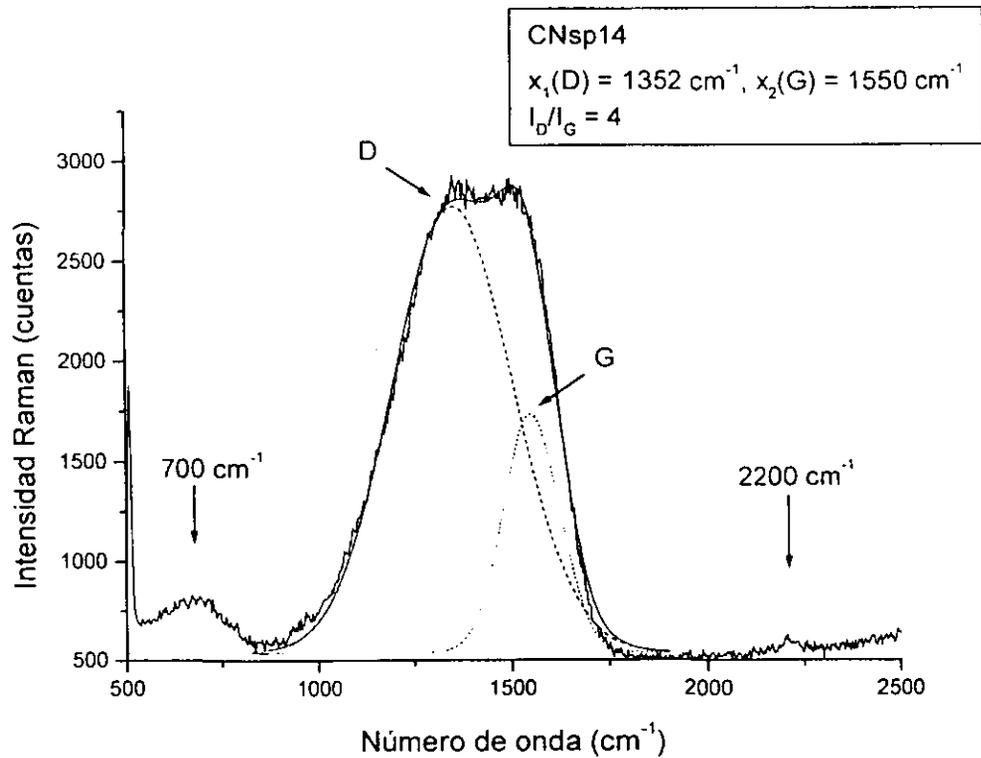


Figura 5.5.2. Espectro Raman ajustado a dos curvas Gaussianas para la muestra CNsp14 preparada bajo las siguientes condiciones de depósito: $A = 0$, 20 mTorr, 400 °C, 125 W, $t_d = 30$ minutos y *bajo un voltaje de polarización aplicado al sustrato de -200 V*. En la figura se muestran los centros de las bandas D y G, así como la razón entre sus intensidades. También, se muestran las bandas pequeñas alrededor de 700 y 2200 cm^{-1} .

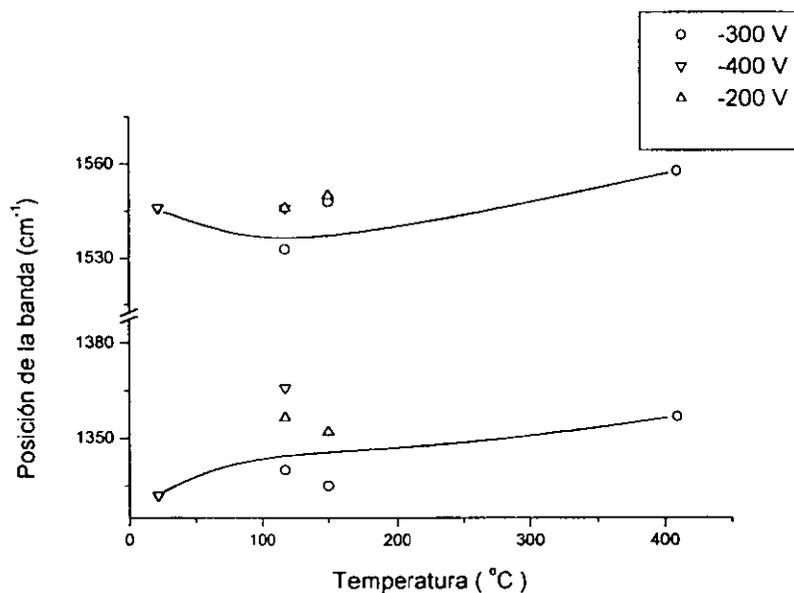


Figura 5.5.3 Posición de las bandas D y G en función de la temperatura de depósito para las películas de C_xN_y .

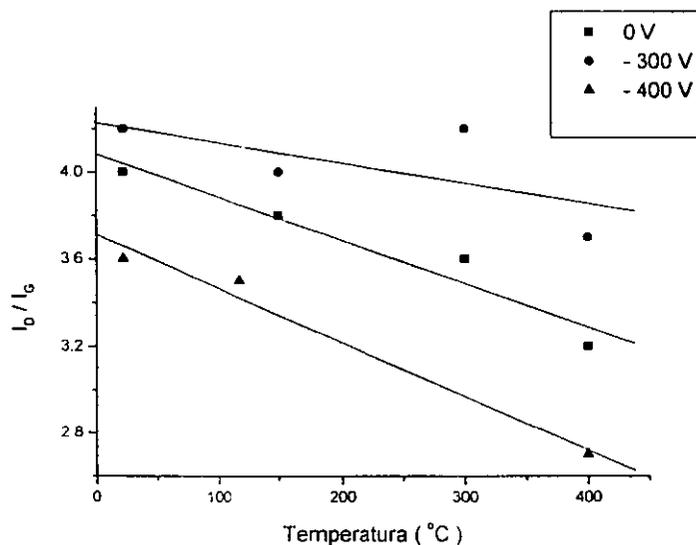


Figura 5.5.4. Razón I_D / I_G en función de la temperatura de depósito para las películas de C_xN_y preparadas con y sin voltaje de polarización aplicado al sustrato. Se indican los voltajes aplicados (-300 y -400 V), así como el resultado del ajuste lineal para cada grupo de muestras.

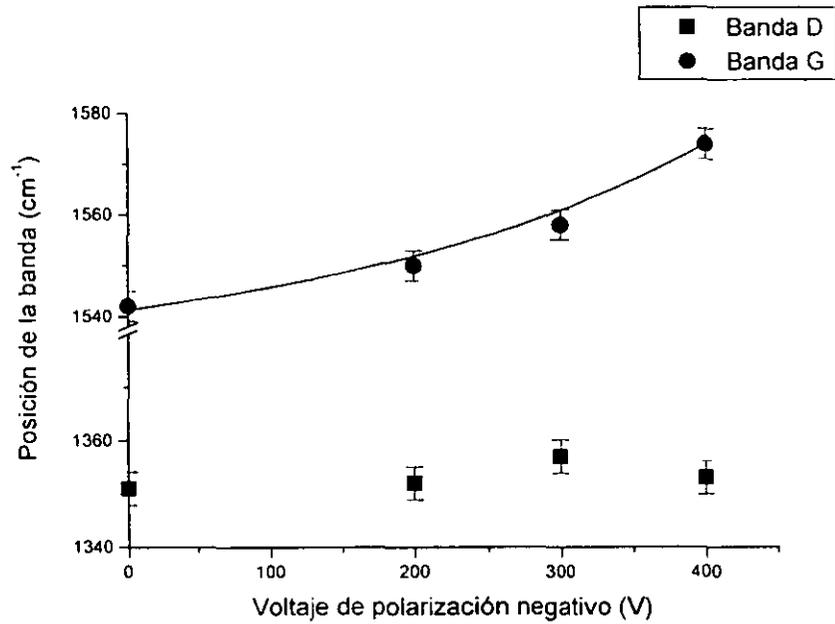


Figura 5.5.5. Posición de las bandas D y G Raman en función del voltaje de polarización aplicado al sustrato para las películas de C_xN_y preparadas a $400\text{ }^\circ\text{C}$. La línea continua es sólo una guía para el ojo.

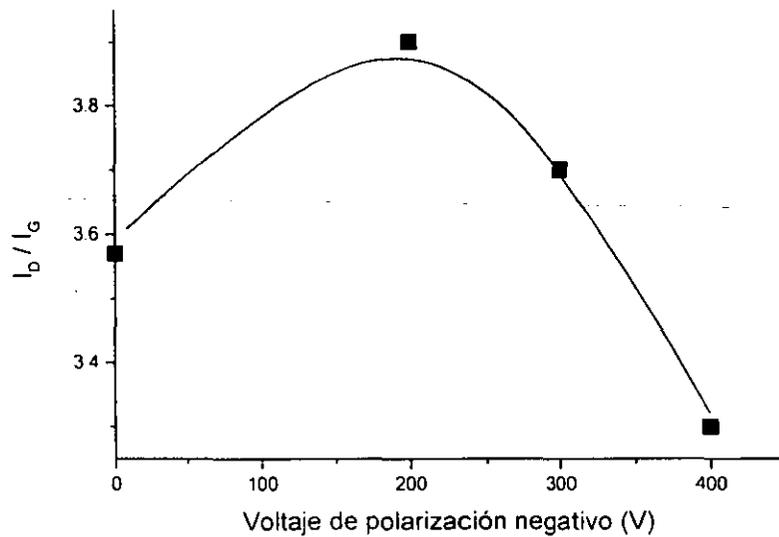


Figura 5.5.6. Razón I_D/I_G Raman en función del voltaje de polarización aplicado al sustrato para las películas de C_xN_y preparadas a $400\text{ }^\circ\text{C}$. La línea continua es sólo una guía para el ojo.

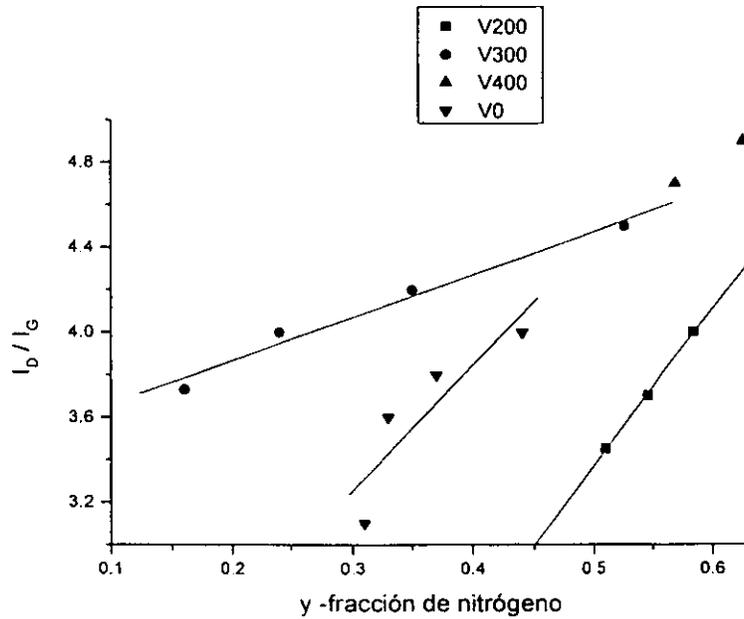


Figura 5.5.7. Razón I_D / I_G en función de la fracción de nitrógeno presente en las películas de C_xN_y preparadas con y sin voltaje de polarización aplicado al sustrato. Se indican los voltajes aplicados (-200, -300 y -400 V), así como el resultado del ajuste lineal para cada grupo de muestras.

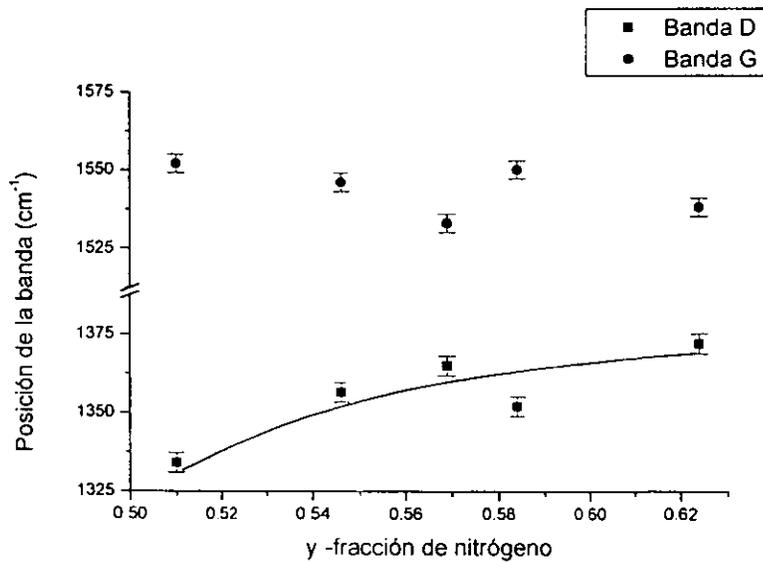


Figura 5.5.8. Posición de las bandas D y G en función del contenido de nitrógeno presente en las películas de C_xN_y preparadas aplicando un voltaje de -200 V al sustrato. La línea continua sólo es una guía para el ojo.

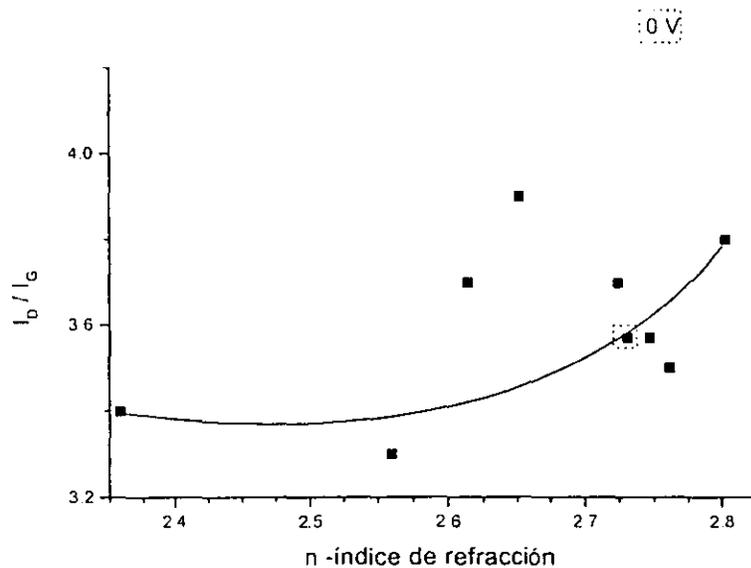


Figura 5.5.9. Razón I_D/I_G Raman en función del índice de refracción de las películas de C_xN_y preparadas aplicando un voltaje de polarización al sustrato. El dato para la muestra preparada a 0 V se indica con un cuadro punteado. La línea continua sólo es una guía para el ojo.

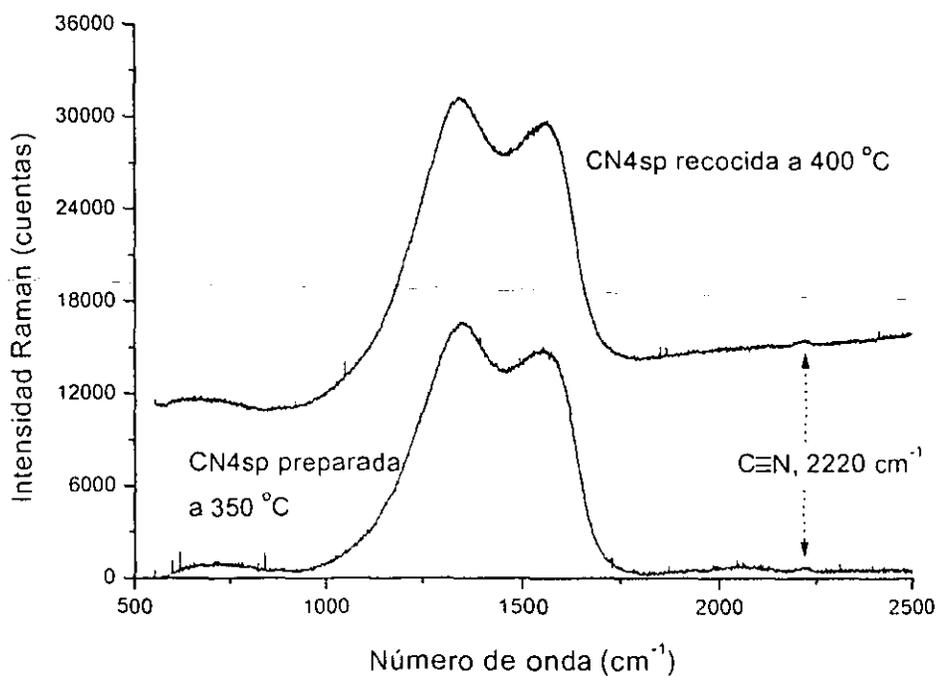


Figura 5.5.10. Espectro Raman de una muestra de C_xN_y , preparada a 350 °C, antes y después de ser recocida a 400 °C por una hora, bajo una atmósfera de nitrógeno.

5.6 Determinación de la composición de las películas.

5.6.1 Análisis EDS de las películas de C_xN_y .

La composición elemental de las películas, determinada por EDS, muestra que las películas analizadas están formadas principalmente por carbono y nitrógeno. Se detectó oxígeno en las películas sólo que en cantidades menores al 2%. En la Tabla 5.6.1 se presenta los resultados de composición para una película de C_xN_y depositada sobre silicio, como ejemplo. Los porcentajes atómicos y en peso normalizados para el carbono y el nitrógeno así como la fracción de nitrógeno correspondiente son mostrados en esta Tabla.

Tabla 5.6.1. Composición química de la película CNsp23.hrf obtenida por espurreo DC reactivo con magnetrón.

elemento	corrección ZAF Z / A / F	Porcentaje atómico % at.	Fracción de nitrógeno y
C	2.81 / 0.26 / 1.00	50.4674	0.46
N	2.35 / 0.04 / 1.00	49.5326	

En la figura 5.6.1 se presenta la fracción de nitrógeno en función de la razón de flujos $A = Ar/(Ar+N_2)$ para las películas de C_xN_y preparadas a la temperatura de 150 °C y aplicando un voltaje de polarización de -200 V. Los parámetros de depósito restantes fueron: presión = 20 mTorr, potencia en el plasma = 110-125 W. Las muestras con $A = 0.25$ y 0.75 se depositaron en 24 minutos; las muestras con $A = 0$ y 0.5 se depositaron en 60 minutos. Tomando en cuenta la incertidumbre en la determinación de "y", que es del 2%, las dos películas preparadas a razones de flujo < 0.5 presentan la misma composición y las 2 películas con $A > 0.5$ tienen una composición igual e inferior que la de las primeras. A pesar de que, el contenido de nitrógeno en las películas se incrementa cuando se incrementa la proporción de nitrógeno en la cámara, dicho contenido se llega a saturar.

En la figura 5.6.2 se presenta la fracción de nitrógeno en función del voltaje de polarización aplicado al sustrato para las películas de C_xN_y preparadas a la temperatura de temperatura ambiente. Los parámetros de depósito restantes fueron: presión = 20 mTorr, potencia en el plasma = 125 W, excepto para la película a 0V, $A = 0$; tiempo = 20 minutos, excepto para la película preparada a -400 V. Se encuentra para estas muestras una disminución en el contenido de nitrógeno al aplicar un voltaje al sustrato de -200 a -300 V. Un aumento en el voltaje de polarización aplicado al sustrato, trae consigo un aumento en la energía promedio de los iones lo que repercute en películas con menor contenido de nitrógeno.

En la figura 5.6.3 se presenta la fracción de nitrógeno en función de la temperatura del sustrato para las películas de C_xN_y preparadas a -200 V, $A = 0$, 20 mTorr y 125 W. A bajas

temperatura del sustrato el contenido de nitrógeno de las películas disminuye ligeramente con el aumento de la temperatura.

En la figura 5.6.4 se presenta la fracción de nitrógeno en función de la potencia en el plasma para las películas de C_xN_y , para diferentes condiciones de depósito. Independientemente, del aumento de la potencia en el plasma el contenido de nitrógeno disminuyó según aumentó la razón de flujos entre Ar y N_2 . Las películas preparadas a T_s menores a $400\text{ }^\circ\text{C}$, sin Argón y a diferentes tiempos de depósito no experimentaron cambio en su composición al aumentar la potencia del plasma. Así, el contenido de nitrógeno en las películas se ve afectado por el bombardeo iónico a través del incremento de la potencia en el plasma, el voltaje de polarización aplicado al sustrato y del flujo de iones de argón.

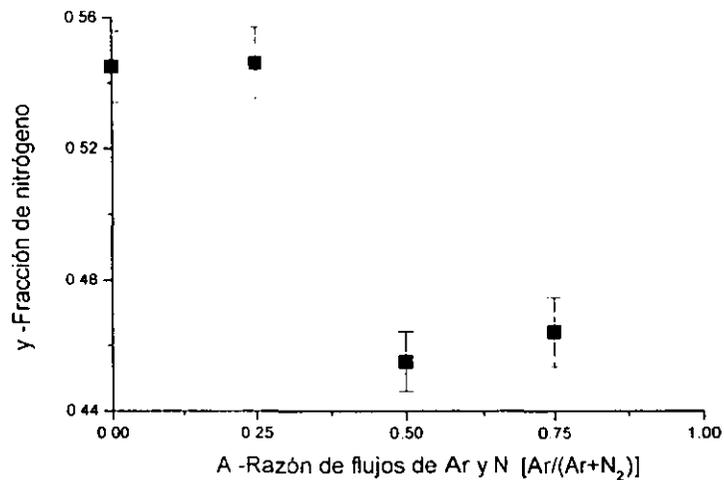


Figura 5.6.1. Fracción de nitrógeno en función de la razón de flujos $A = Ar/(Ar+N_2)$ para las películas de C_xN_y preparadas a la temperatura de $150\text{ }^\circ\text{C}$ y aplicando un voltaje de polarización de -200 V . Los parámetros de depósito restantes se dan en el texto. En la gráfica se indican las barras de error (2%) para "y".

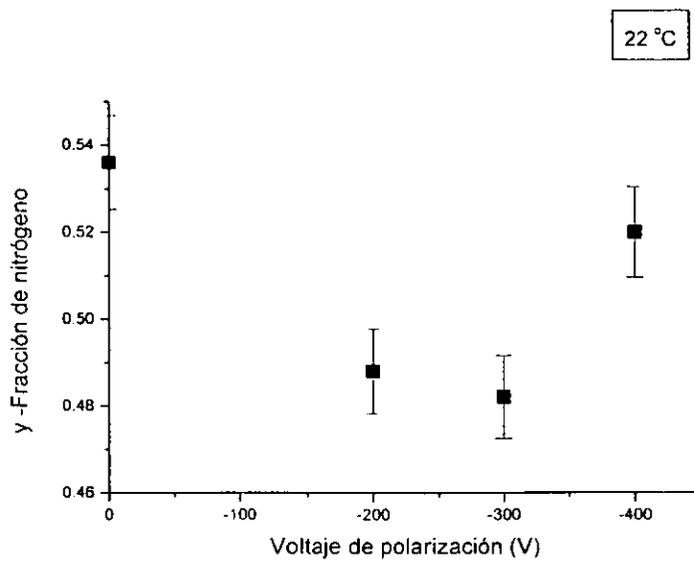


Figura 5.6.2. Fracción de nitrógeno en función del voltaje de polarización para las películas de C_xN_y preparadas a temperatura ambiente. Los parámetros de depósito restantes se dan en el texto. En la gráfica se indican las barras de error (2%) para "y".

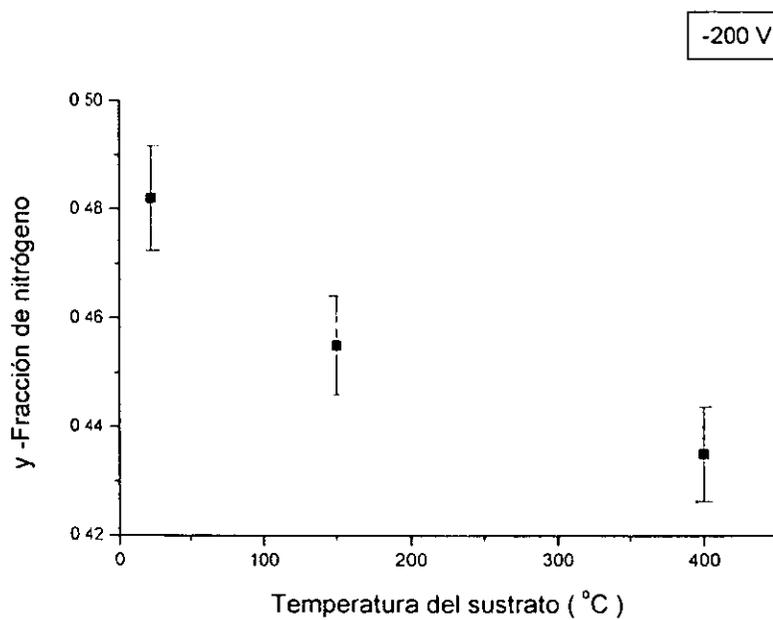


Figura 5.6.3. Fracción de nitrógeno en función de la temperatura del sustrato para las películas de C_xN_y preparadas a -200 V. Los parámetros de depósito restantes se dan en el texto. En la gráfica se indican las barras de error (2%) para "y".

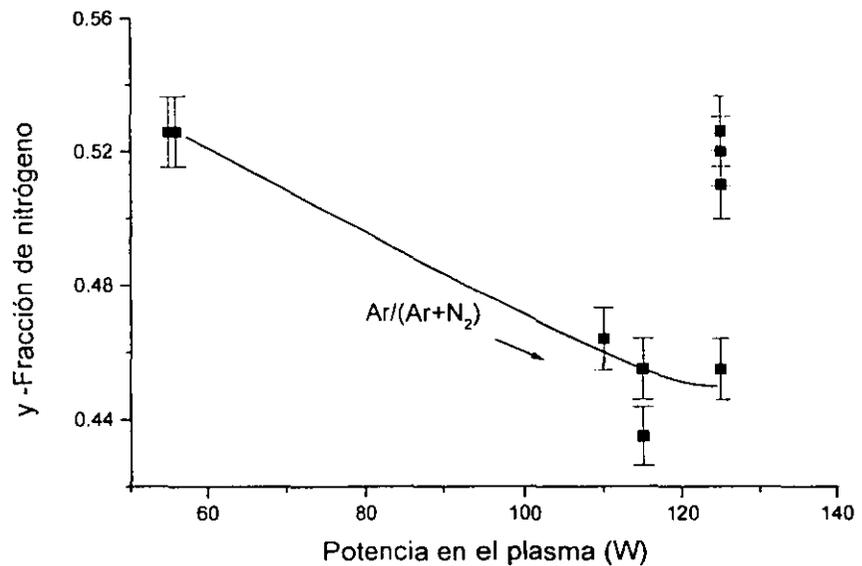


Figura 5.6.4. Fracción de nitrógeno en función de la potencia en el plasma para las películas de C_xN_y preparadas a diferentes condiciones de depósito. La línea continua sólo es una guía para el ojo. Se indica la incertidumbre en "y" (2%) y con una flecha la dirección de aumento de A.

5.6.2 Análisis EDS de las películas de BN.

La composición de las películas de BN determinada por EDS reveló la presencia de B, N, C, O y Si [184, 185]. Los datos obtenidos son representativos de áreas cuya morfología es característica de la muestra bajo estudio. La señal de carbono correspondió a un porcentaje atómico de $\sim 20\%$ y fue atribuida a una fuerte contaminación superficial de la película, en su mayor parte proveniente de la cámara de preparación. La anterior afirmación esta basada en lo siguiente, en el espectro FTIR de las películas no se detectó algún enlace que involucrara al carbono y el perfil de concentración AES mostró la presencia de carbono dentro de los primeros 200 \AA . La señal de oxígeno correspondió a un porcentaje atómico de ~ 4 al 11% . La señal de silicio proviene del sustrato debido a que las películas analizadas son delgadas (espesor $\sim 1600 \text{ \AA}$) y no se presentó cuando las películas analizadas estaban depositadas sobre otros sustratos (Al, acero inoxidable).

La razón atómica B/N (definida como el cociente de los porcentajes atómico entre el boro y el nitrógeno) en función de los diferentes parámetros de depósito fue analizada y se presenta a continuación. En la figura 5.6.5 se presenta la gráfica de B/N en función de la razón de flujos Ar y N_2 para películas preparadas a diferentes condiciones de depósito. Se puede observar a dos diferentes razones de flujo se obtienen películas estequiométricas, no obstante sólo para $A = 0.25$ la fase cúbica se presenta en un alto porcentaje ($> 70\%$).

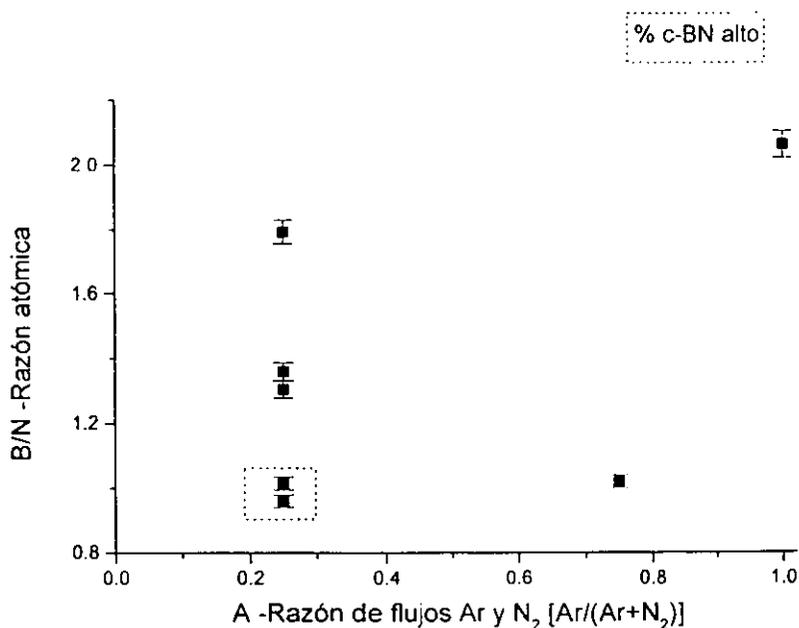


Figura 5.6.5. Razón atómica en función de la razón de flujos Ar y N₂ para las películas de BN preparadas a diferentes condiciones de depósito. Se enmarcan con línea punteada los datos correspondientes a altos contenidos de fase cúbica.

En la figura 5.6.6 se presenta la gráfica de B/N vs. Temperatura de depósito, los otros parámetros son: A=0.25, 6 mTorr, 250 W, -150 v y t_d = 30 min. Tanto a 150 como a 350 °C se obtienen películas estequiométricas, no obstante, sólo la mayor temperatura produce películas con un alto contenido de fase cúbica. De hecho, la película preparada a 150 °C resultó estar formada únicamente por fase hexagonal.

En la figura 5.6.7 se muestra la gráfica de B/N en función de la presión de depósito. Las condiciones restantes son: A = 0.25, 350 °C, 250 W, -150 V y t_d = 30 min. Puede observarse que existe un determinado rango de presión (~ 4 ± 0.5 mTorr) para el cual, manteniendo los otros parámetros constantes, se obtienen películas estequiométricas.

La gráfica de la razón B/N en función del voltaje de polarización aplicado al sustrato es presentada en la figura 5.6.8. Los otros parámetros de depósito fueron: A = 0.75 y 0.25 (para el voltaje intermedio), 257 °C, 250 W y t_d = 30 min. A pesar de que, la película preparada a -150 V tiene el valor "menos estequiométrico" fue la que mayor contenido de fase cúbica presentó. En la figura 5.6.9 se presenta la razón B/N en función de la potencia de radiofrecuencia para las películas preparadas a 350 °C, A = 0.25, 6 mTorr, -150 V y t_d = 30 min. La potencia disipada en el plasma influye significativamente en la composición de la película y en la formación de la fase cúbica, ya que, para la menor potencia empleada se obtuvieron películas sólo hexagonales.

La relación entre composición de las películas y sus propiedades (índice de refracción y estructura) es discutida en los apartados correspondientes de esta tesis.

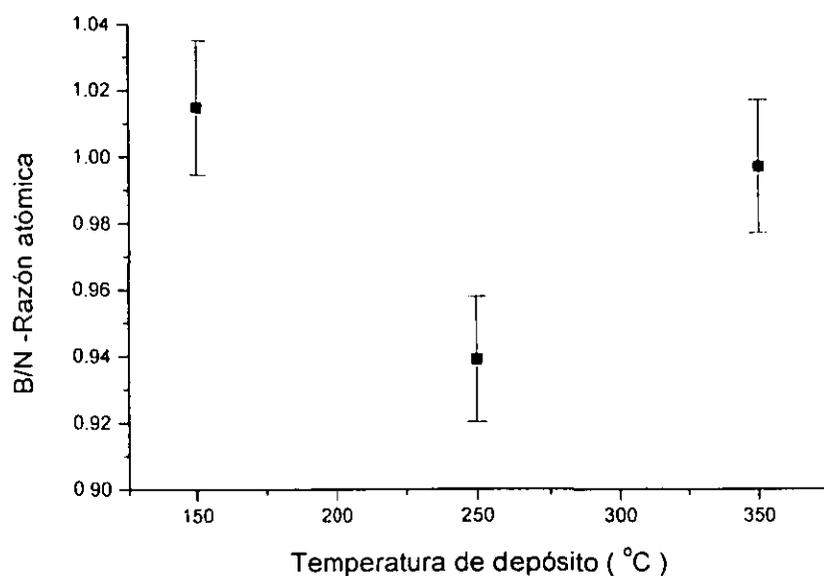


Figura 5.6.6. Razón atómica B/N en función de la temperatura de depósito para las películas de BN. Se indica la incertidumbre del 2% en B/N.

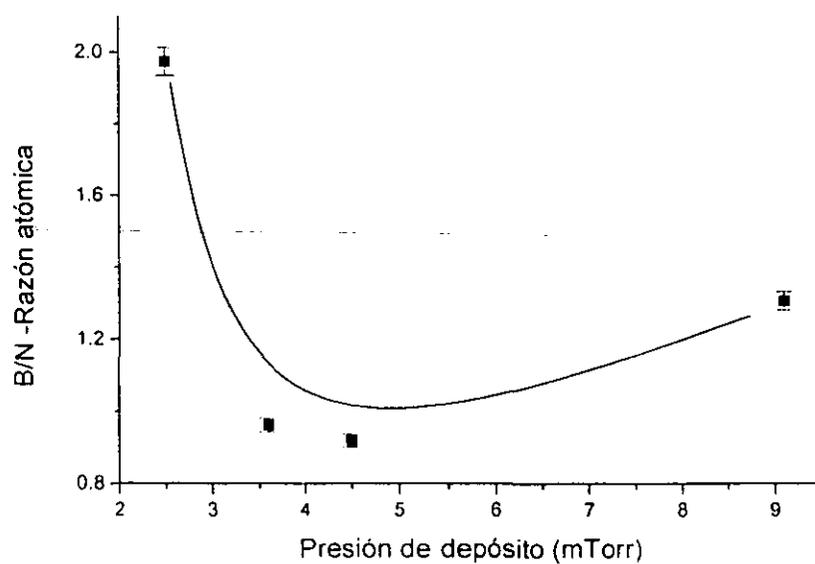


Figura 5.6.7. Razón atómica B/N en función de la presión de depósito para las películas de BN preparadas bajo las mismas condiciones de depósito.

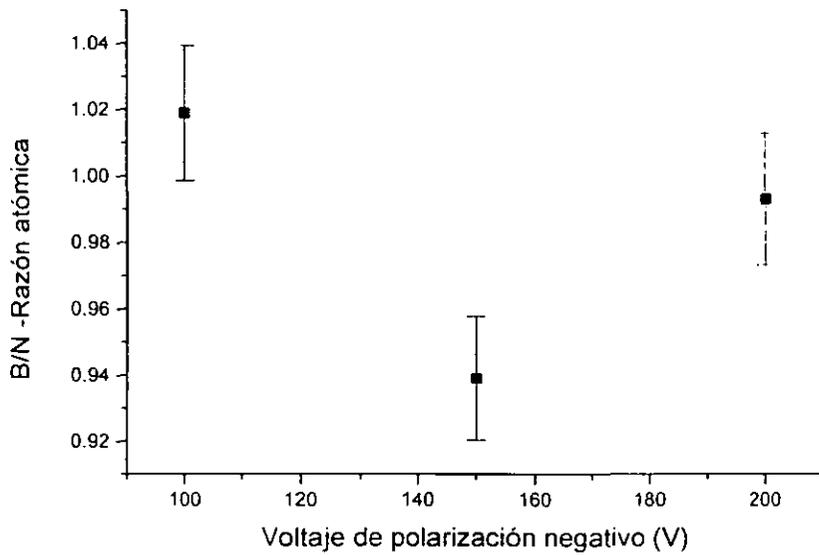


Figura 5.6.8. Razón atómica B/N en función del voltaje de polarización aplicado al sustrato para las películas de BN preparadas bajo las mismas condiciones de depósito.

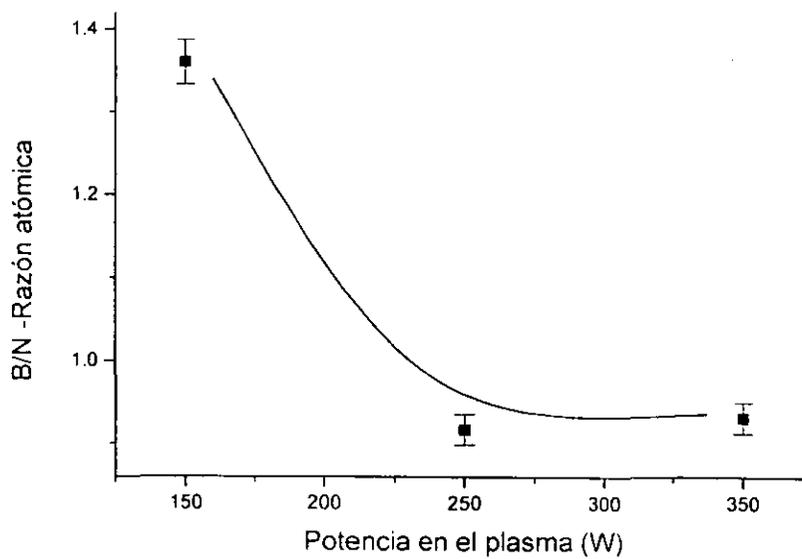


Figura 5.6.9. Razón atómica B/N en función de la potencia en el plasma para las películas de BN.

5.6.3 Análisis RBS de las películas de C_xN_y .

La composición elemental de las películas, determinada por RBS, muestra que las películas analizadas están formadas principalmente por carbono y nitrógeno. La presencia de oxígeno resulta difícil de determinar (en caso de existir) ya que su señal se sobrepone a la del sustrato (silicio) y a la de nitrógeno, ambas de mayor intensidad.

La figura 5.6.10 muestra el espectro de retrodispersión de la muestra de CNsp26.hrf, la cual corresponde a la película preparada usando una mezcla de argón y nitrógeno a una razón de flujos $A = 0.5$. En el depósito de esta película al portasustrato se le aplicó un voltaje de polarización de -200 V y se mantuvo a una temperatura de 150 °C. En la figura 5.6.10 se muestra también, la simulación que mejor ajustó al espectro experimental. De esta simulación se puede decir lo siguiente: la incorporación de argón dentro de la película puede ser identificada de la información espectral entre los canales 142 y 169 y en la interfase silicio- C_xN_y se encuentran tanto silicio y argón como carbono y nitrógeno [160, 186, 166], en donde "y" es la fracción atómica de nitrógeno y "x" la fracción atómica de carbono.

La figura 5.6.11 muestra el espectro de retrodispersión de la muestra de CNsp6, la cual corresponde a la película preparada sin argón. En el depósito de esta película al portasustrato se le aplicó un voltaje de polarización de -300 V y se mantuvo a una temperatura de 150 °C. También, se muestra en la figura, la simulación que mejor ajustó al espectro experimental. La simulación muestra que en la interfase silicio- C_xN_y se encuentran tanto silicio como carbono y no hay incorporación de Ar, como era de esperarse.

En la figura 5.6.12 se muestra la fracción de nitrógeno "y" promediada a través de todo el espesor de la película, como una función de la fracción de flujo de argón $A (= \Phi_{Ar}/\Phi_{Ar} + \Phi_{N_2})$ para películas de C_xN_y preparadas a 150 °C y con un voltaje de polarización de -200 V aplicado al portasustrato. En esta figura se puede observar que a mayor flujo de argón, se tiene una disminución en el contenido de nitrógeno, lo cual coincide con los resultados de EDS. Sin embargo, debe ser notado que la muestra preparada usando solamente argón dio una razón "y" diferente de cero, lo cual es debido a que la misma se preparó después de un depósito en donde se usó tanto argón como nitrógeno sin limpiar a fondo la cámara de reacción. Lo que sugiere que una de las fuentes de nitrógeno es el depositado en las paredes del reactor. Este tipo de "contaminación" ha sido reportado en sistemas de espurreo en la preparación de CN [187, 188]. De los resultados obtenidos anteriormente para la tasa de depósito en función de la razón de flujos entre Ar y N_2 (figura 5.2.3) y de la figura 5.6.12, se nota que una gráfica de tasa de depósito en función de la fracción de nitrógeno "y" daría una relación lineal entre las dos, lo que es mostrado en la figura 5.6.13.

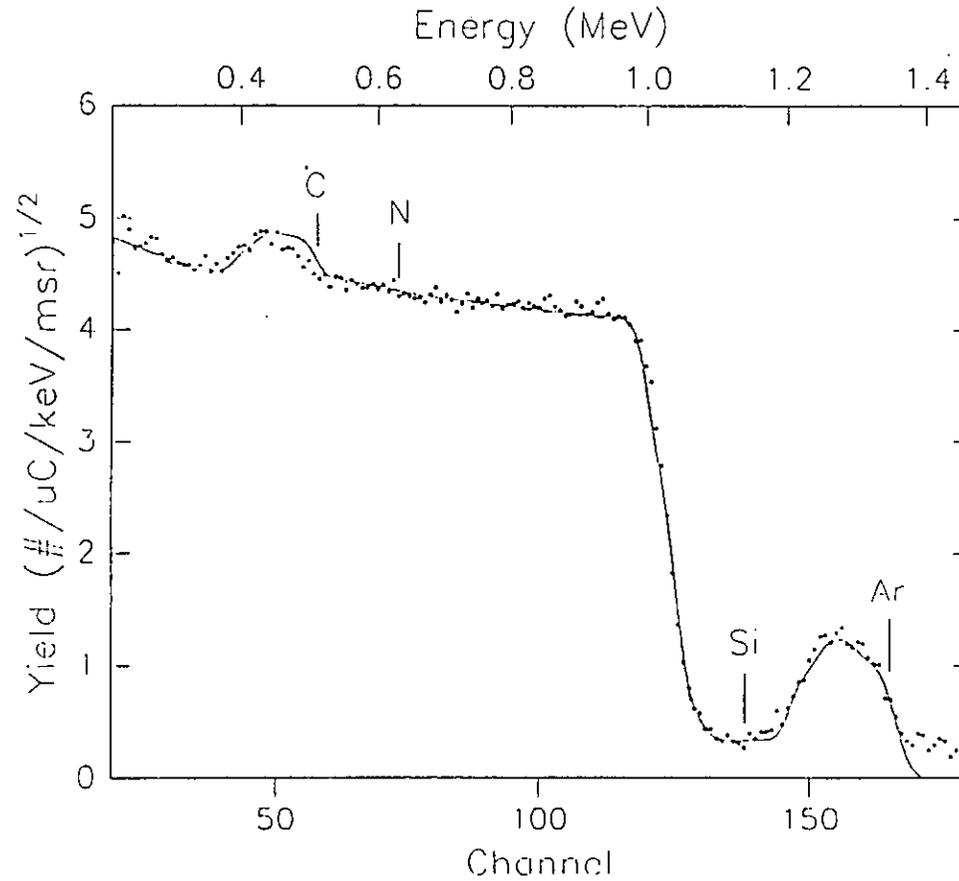


Figura 5.6.10. Espectro de retrodispersión (puntos) de un haz iónico de 4He^+ de 1.94 MeV sobre la película delgada de la muestra CNsp26.hrf depositada sobre silicio. La geometría de dispersión es arreglada a incidencia normal con respecto a la muestra y el ángulo de detección θ es de 165° . La línea sólida corresponde a la simulación usando el programa RUMP, la cual dio la siguiente composición: $\text{C}_{0.78}\text{N}_{0.21}\text{Ar}_{0.01}/\text{C}_{0.87}\text{N}_{0.11}\text{Ar}_{0.02}/\text{C}_{0.45}\text{N}_{0.05}\text{Ar}_{0.02}\text{Si}_{0.48}/\text{Si}$.

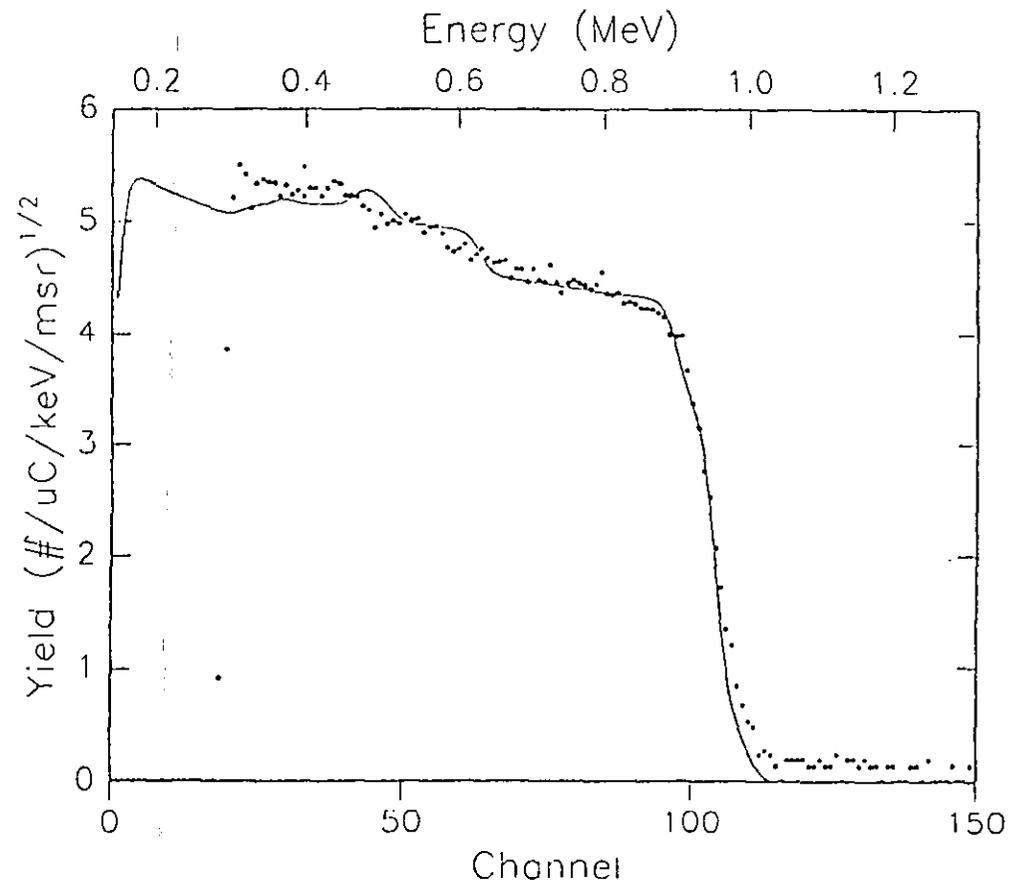


Figura 5.6.11. Espectro de retrodispersión (puntos) de un haz iónico de 4He^+ de 2 MeV sobre la película delgada de la muestra CNsp6 depositada sobre silicio. La geometría de dispersión es arreglada a incidencia normal con respecto a la muestra y el ángulo de detección θ es de 140° . La línea sólida corresponde a la simulación usando el programa RUMP, la cual dio la siguiente composición: $\text{C}_{0.5}\text{N}_{0.5001}/\text{C}_{0.87}\text{N}_{0.11}\text{Ar}_{0.02}/\text{C}_{0.45}\text{N}_{0.05}\text{Ar}_{0.02}\text{Si}_{0.48}/\text{Si}$.

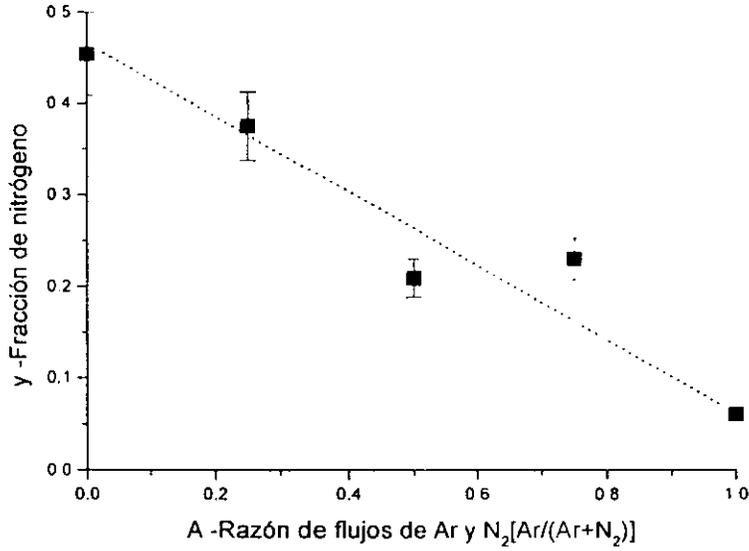


Figura 5.6.12. Fracción de nitrógeno en las películas promediada a través del espesor total como una función de la fracción del flujo de argón $A = Ar/Ar+N_2$, para muestras de C_xN_y preparadas a $150\text{ }^\circ\text{C}$ y aplicando un voltaje de polarización de -200 V al portasustrato. La línea es solo una guía para el ojo.

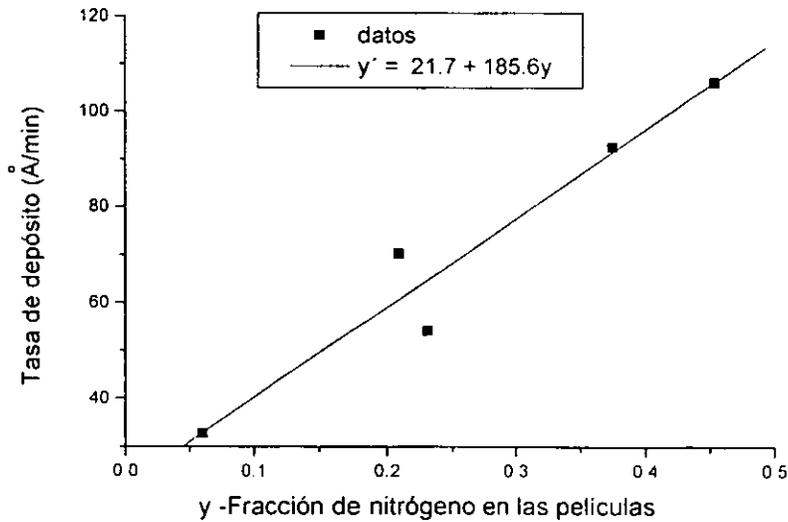


Figura 5.6.13. Tasa de depósito en función (y') de la fracción de nitrógeno en las películas de C_xN_y preparadas a $150\text{ }^\circ\text{C}$ y -200 V . La línea continua corresponde al ajuste lineal de los datos $y' = 21.7 + 185.6y$.

5.7 Espectroscopía de electrones Auger para las películas de BN.

Los niveles involucrados en la producción del electrón Auger, tanto para el boro como para el nitrógeno, son el "interno" 1s y los dos de valencia 2s y 2p. De aquí que la transición investigada sea la KVV para ambos elementos [138].

El espectro Auger B y N KVV para la película de BNsp18 depositada sobre silicio es mostrado en la Figura 5.7.1. Siendo la corriente y la energía del haz primario de 117 nA y 10 keV respectivamente. El espectro del B del BN exhibe 2 picos, el pico principal A_1 (168 eV) y un pico más pequeño A_2 (155 eV) del lado de energía cinética baja. El espectro del N tiene tres picos, el pico principal A_1 (377 eV) y dos pequeños picos A_2 (353 eV) y A_3 (345 eV) sobre el lado de energía cinética baja del pico principal. También, se observa el espectro correspondiente a C KVV , el cual presenta un pico A (269 eV) y el espectro para O KVV con un pico A (504 eV). Todas las posiciones de los picos Auger son tomadas en el punto medio entre el máximo y el mínimo de la curva diferencial [138].

La densidad de estados de la banda de valencia para el cBN muestra 5 picos a las energías V_1 (-5.7 eV), V_2 (-8.6 eV), V_3 (-13.1 eV), V_4 (-15.8 eV), y V_5 (-21.6 eV) relativos al nivel de Fermi [189]. Esto puede dar lugar a varios tipos de transiciones $K^B V_i V_j$ para el espectro B- KVV . Utilizando la ecuación (3.7.1) del capítulo 3 sobre AES, la energía cinética del electrón Auger para la transición $K^B V_1 V_3$ es:

$$E_{K_{1,1,2}^3} = E_K^3 - (E_{1,1}^3 + E_{1,2}^4) = 191 - (5.7 + 13.1) \text{ eV} = 172.2 \text{ eV}$$

Por lo que puede ser asignada al pico A_1 del espectro Auger B- KVV con un 2.4% de error. De igual manera, la transición $K^B V_3 V_5$ puede ser asignada al pico A_2 . Similarmente, las transiciones $K^N V_1 V_3$ (379.2 eV) y $K^N V_5 V_5$ (354.8 eV) pueden ser asignadas a los picos A_1 y A_2 del espectro N- KVV respectivamente, con <1% de error. El pico A_3 puede ser asignado a una pérdida de energía de un electrón, con energía cinética asociada a A_1 , por la creación de un plasmón (bulk plasmon) [145, 113, 190]. Tal plasmón tiene una energía de ≈ 27 eV (tomado del espectro XPS para c-BN de la referencia [138]) y así la pérdida ocurriría a $E(A_1) - E(\text{BP}) \sim 350$ eV, en acuerdo con la posición observada de A_3 a 345 eV.

Para la muestra anteriormente analizada (BNsp18/si), se tomó un nuevo espectro AES el cual es mostrado en la Figura 5.7.2. Siendo la corriente y la energía del haz primario de 226 nA y 5 keV respectivamente. El espectro del B del BN exhibe un pico A_1 (166 eV) y alcanza a verse el mínimo de un pico A_2 a 153 eV. El espectro del N tiene tres picos, el pico principal A_1 (373.4 eV) y dos pequeños picos A_2 (356.4 eV) y A_3 (344.4 eV) sobre el lado de energía cinética baja del pico principal. También, se observa el espectro correspondiente a C KVV , el cual presenta un pico A (261.4 eV) y el espectro para O KVV con un pico A (503.3 eV). La transición $K^B V_1 V_3$ es asignada al pico A_1 , las transiciones $K^N V_1 V_3$ (379.2 eV) y $K^N V_5 V_5$ (354.8 eV) son asignadas a los picos A_1 y A_2 del espectro N- KVV respectivamente. El pico A_3 se asigna a una pérdida de energía, por la creación de un plasmón del bulto, de un electrón proveniente del nivel con energía igual a 373.4 eV.

Las asignaciones de los picos a determinadas transiciones, fueron hechas tomando las energías de enlace 191 eV para el nivel B 1s y 398 eV para el nivel N 1s de la referencia [138]. En esta referencia, el espectro XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) para el cBN muestra en las regiones B 1s y N 1s un pico ancho de pérdida por plasmón de bulto a ≈ 27 eV del pico del nivel interno (core level) del lado de alta energía de enlace.

En la figura 5.7.3 se muestra el espectro Auger de la película de BNsp18 preparada sobre aluminio. El espectro B-KVV tiene 6 picos, A_2 (159.3 eV), A_3 (153.6 eV) y A_4 (145.4 eV) sobre el lado de baja energía cinética del pico principal A_1 (166.8 eV) y dos picos, A_5 (174.7 eV) y A_6 (179.8 eV), sobre el lado de energía alta. Similarmente, el espectro N-KVV de la muestra tiene su pico principal a A_1 (377.7 eV), un *hombro* A_2 (364.1 eV) y dos picos más A_3 (360.5 eV) y A_4 (347.7 eV). También, se observa el espectro correspondiente a C KVV, el cual presenta cuatro picos: A_2 (252.4 eV) y A_3 (239 eV) sobre el lado de baja energía cinética del pico principal A_1 (266 eV) y un pico A_4 (287.7 eV) sobre el lado de energía alta. El espectro para O KVV tiene un pico principal A_1 (505.2 eV) y dos picos más pequeños A_2 (485 eV) y A_3 (470.4 eV) sobre el lado de energía baja.

La mayoría de los picos en el espectro Auger de la muestra de BNsp18/Al pueden ser identificados considerando la densidad de estados de la banda de valencia teórica para el h-BN [191]. La cual tiene seis picos: V_1 (-3.5 eV), V_2 (-4.9 eV), V_3 (-7.0 eV), V_4 (-8.1 eV), V_5 (-11.1 eV) y V_6 (-17.8 eV) abajo del nivel de Fermi. Así, las transiciones $K^B V_3 V_5$ (179.9 eV), $K^B V_5 V_6$ (162.1 eV), $K^B V_6 V_6$ (155.4 eV), $K^B V_2 V_3$ (179.1 eV) y $K^B V_1 V_1$ (184.0 eV) pueden ser asignadas a los picos A_1 , A_2 , A_3 , A_5 y A_6 , respectivamente. El pico A_4 del espectro puede ser asociado a una pérdida de energía de un electrón proveniente del nivel asociado a A_1 , por la creación de un plasmón del bulto. Tal plasmón tiene una energía de ≈ 25 eV (tomado del espectro XPS para h-BN de la referencia [138]) y así la pérdida ocurriría a $E(A_1)$ - $E(\text{BP}) \sim 141.8$ eV, en acuerdo con la posición observada de A_3 a 145.4 eV dentro de un ~ 2.5 % de error.

Para el espectro Auger N-KVV, las transiciones $K^N V_1 V_5$ (383.4 eV) y $K^N V_6 V_6$ (362.4 eV) pueden ser asignadas a los picos A_1 y A_3 , respectivamente. El pico A_2 es asociado a la creación de un plasmón π , por la pérdida de energía de un electrón proveniente del nivel A_1 . El pico de pérdida por el plasmón π aparece a ≈ 9 eV del pico principal N 1s del espectro XPS para h-BN (tomado de la referencia [138]). La pérdida ocurrirá a $E(A_1)$ - $E(\pi\text{P}) \sim 368.7$ eV. Lo cual concuerda con la posición observada de A_3 a 364.1 eV.

Otra interpretación del espectro AES para la película de BNsp18/Al, esta basada en el análisis de Joyner y Hercules de las componentes de los diferentes orbitales de la densidad de estados de la banda de valencia para el h-BN [192]. Para este análisis usaron los espectros XPS de la banda de valencia y de emisión de rayos-X suaves. Sus resultados muestran que las densidades electrónicas en la banda de valencia correspondientes a N 2s (L_1^N), B 2s (L_1^B) y B 2p ($L_{2,3}^B$) exhiben picos a 19.4, 11.4 y 8.3 eV, respectivamente. La densidad N 2p ($L_{2,3}^N$) muestra picos a 4.1, 5.8, 7.7 y 11.6 eV. Con estos datos se pueden interpretar los picos del B y del N del espectro Auger de la siguiente manera. Para el boro, el pico A_1 puede ser asignado a la transición $K^B L_{2,3}^B L_{2,3}^B$ (174.4 eV) y los picos A_2 , A_3 , A_5 y A_6 pueden ser asignados a las transiciones interatómicas $K^B L_{2,3}^B L_1^N$ (163.3 eV), $K^B L_1^N L_1^N$ (152.2 eV), $K^B L_{2,3}^N L_{2,3}^N$ (179.2 eV), $K^B L_{2,3}^N L_{2,3}^N$ (182.8 eV) respectivamente. Hanke y Müller sugieren que el pico A_4 podría deberse a una doble transición Auger involucrando un excitón interno (core exciton) en el estado final mientras que el pico de alta energía A_6 podría deberse a la recombinación no-radiativa de tal excitón [193].

En los espectros Auger presentados, el error en la asignación de los picos es del 1%, salvo que se indique lo contrario.

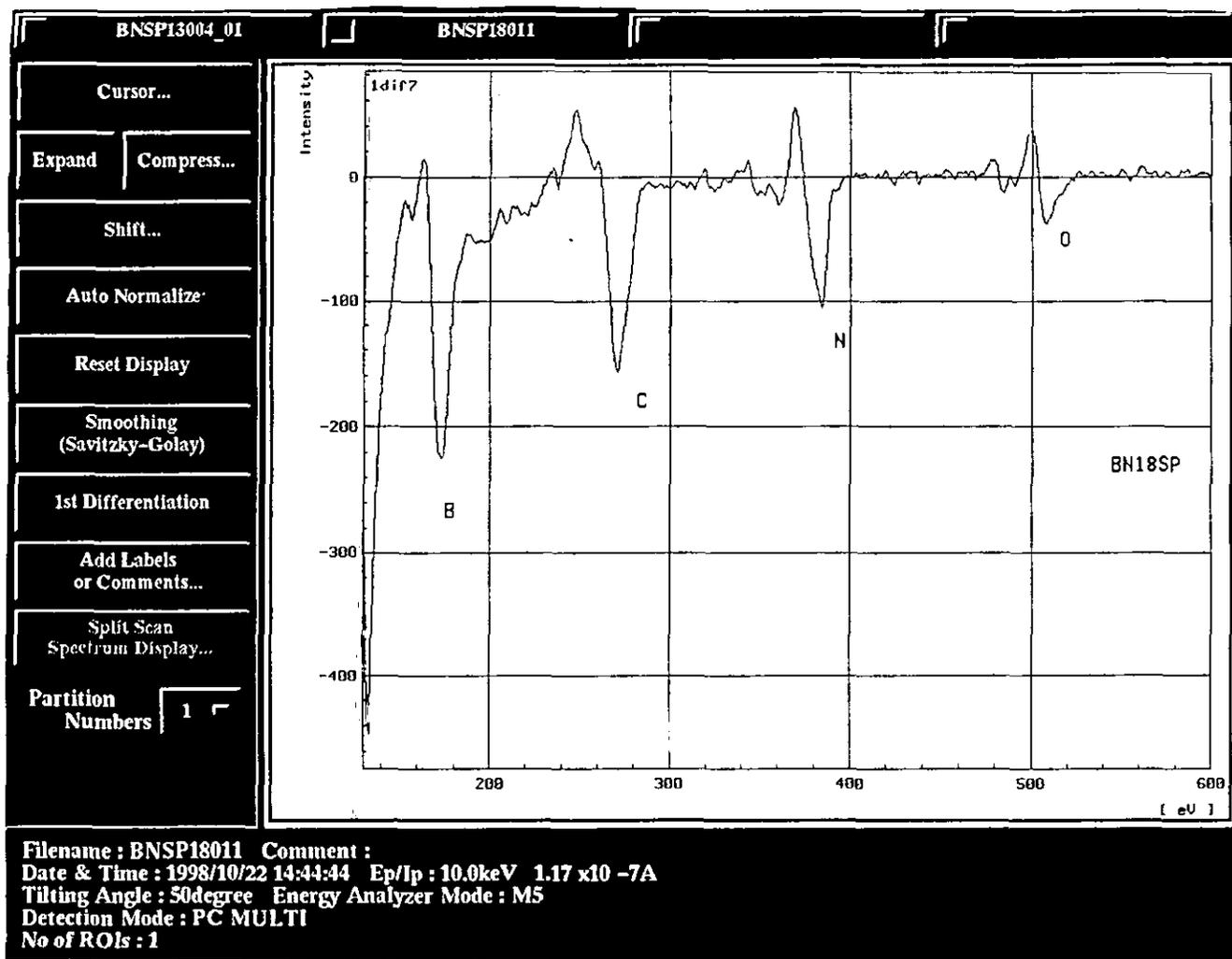


Figura 5.7.1. Espectro Auger B y N KVV para la película de BNsp18 depositada sobre silicio. Siendo la corriente y la energía del haz primario de 117 nA y 10 keV, respectivamente.

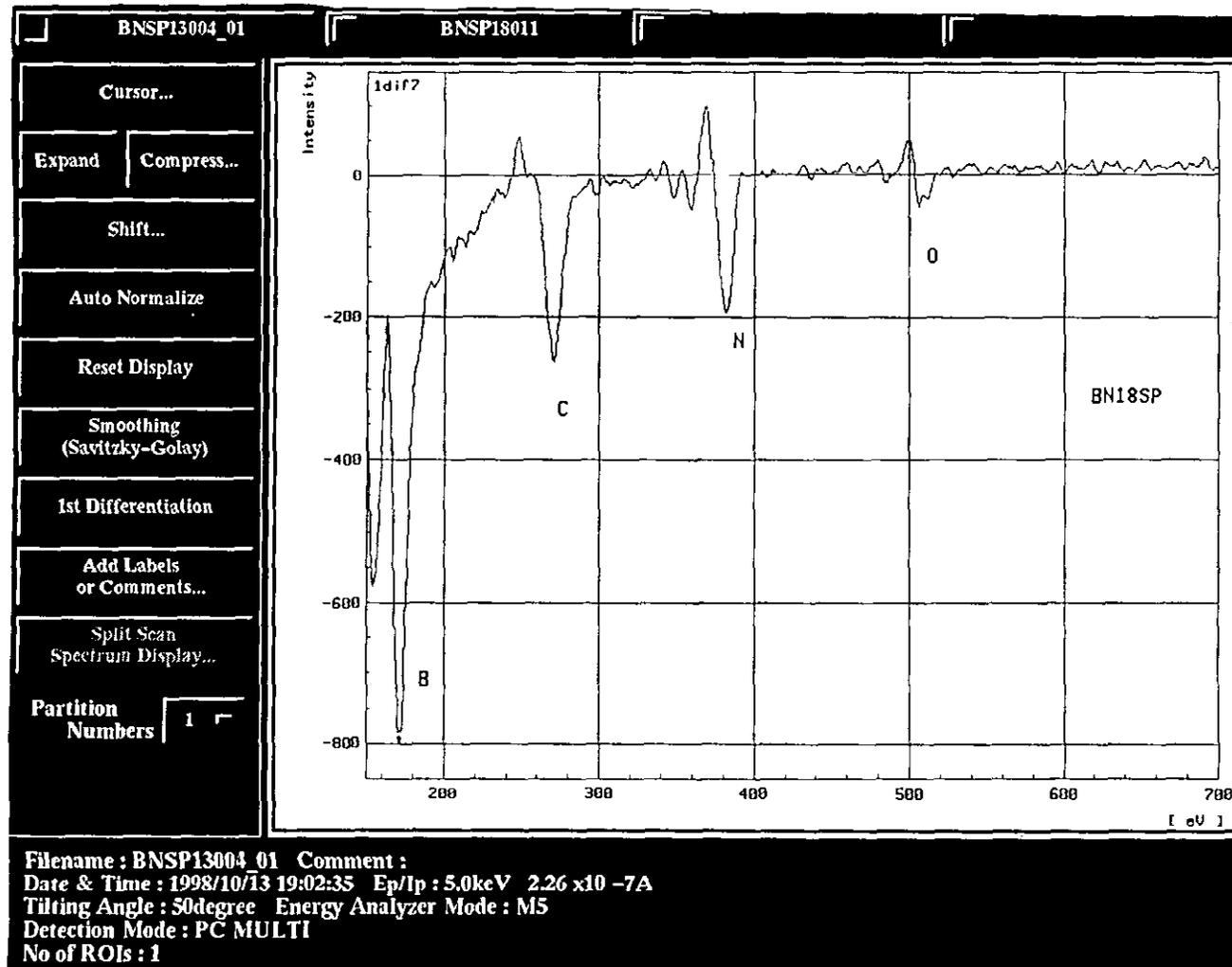


Figura 5.7.2. Espectro Auger B y N KVV para la película de BNsp18 depositada sobre silicio. Siendo la corriente y la energía del haz primario de 226 nA y 5 keV, respectivamente.

Sample: BN18sp/Al
Ep = 3 keV

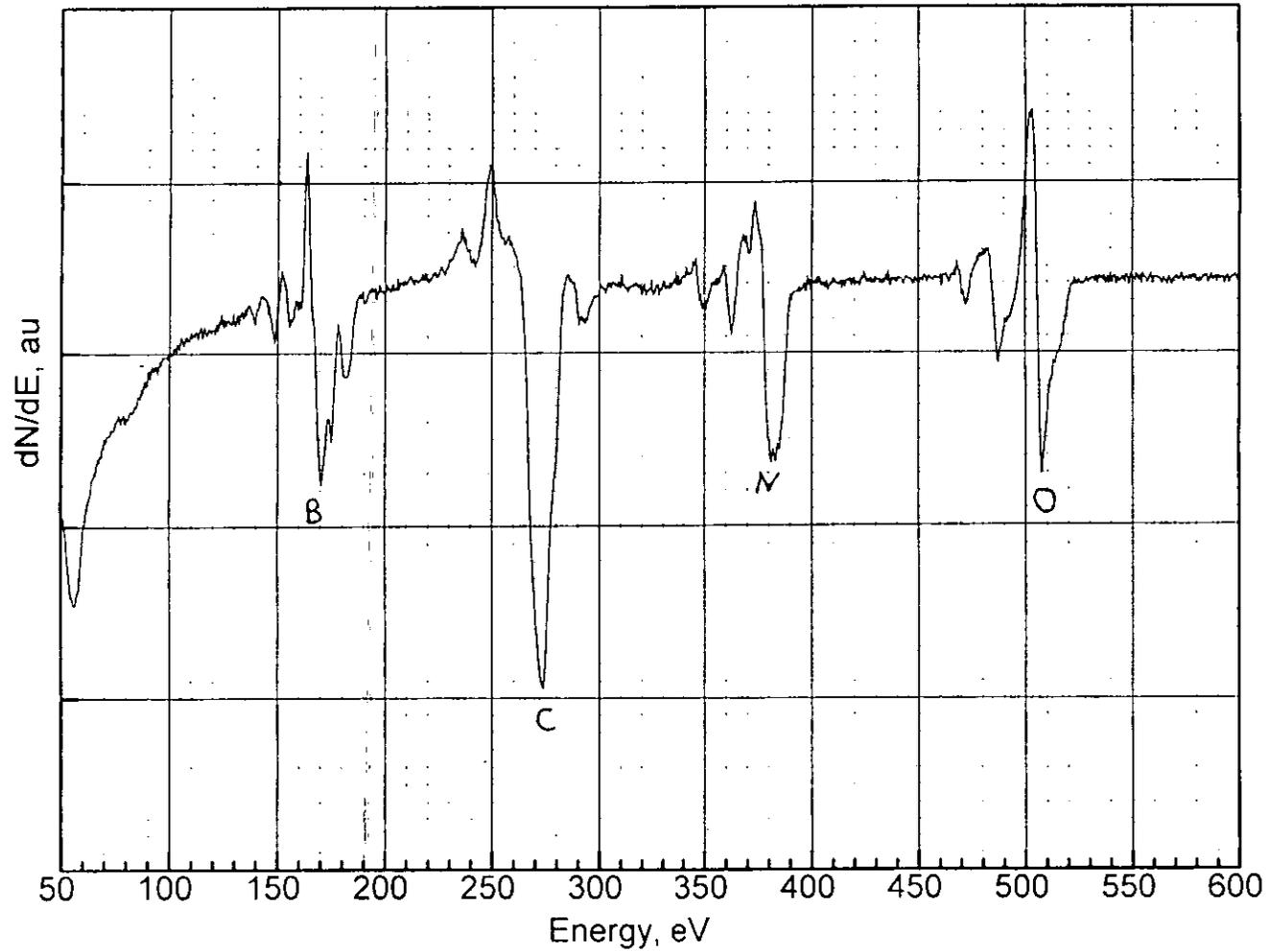


Figura 5.7.3. Espectro Auger B y N *KVV* para la película de BNsp18 depositada sobre aluminio. Siendo la corriente y la energía del haz primario de 250 nA y 3 keV, respectivamente.

5.8 Difracción de rayos X.

Películas de C_xN_y .

El análisis de difracción de rayos X llevado a cabo sobre las películas de C_xN_y depositadas sobre silicio (100) mostró que estas eran amorfas. En la figura 5.8.1 se muestra el espectro XRD, como ejemplo, para la muestra CNsp26 preparada a temperatura ambiente y aplicando un voltaje de polarización al sustrato de -400 V. Las otras condiciones de preparación fueron: $A = 0, 20$ mTorr, 112 W y $t_d = 20$ minutos. El espectro XRD muestra principalmente un continuo de intensidad. Los picos a 33° (más intenso) y 62° se deben al sustrato [194]. El espectro XRD de la película muestra que esta posee una estructura amorfa con un pico ancho en $20 - 36^\circ$ cerca del pico más intenso para silicio. Sin embargo, en este caso aparecen otros picos pequeños en: 27° , 29° y 47° lo que indica un cierto grado de ordenamiento de la estructura. El pico tabulado para grafito ocurre a 26.5° , lo que podría indicar un enlazamiento tipo grafito [194, 195, 196]. El segundo y tercer pico encontrado pueden ser relacionados con los picos tabulados para β - C_3N_4 a 28° y 46.5° [34, 35, 196]. A pesar, de que otro de los picos de fuerte intensidad esperado para esta estructura a 33° podría quedar oculto por la señal del sustrato, un pico más de fuerte intensidad esperado a 40° no se observa. El α - C_3N_4 tiene dos picos intensos tabulados para 30° y 48° [35]. En caso, de estar presente esta estructura faltarían otros picos intensos a 37° , 43° y a 54° que no son observados.

Películas de BN.

La identificación plena de las fases en las películas de BN por difracción de rayos X fue difícil por las siguientes razones: ciertas distancias interplanares "d" para las dos fases c-BN y h-BN son muy similares, difiriendo en un 4% a lo mucho [11]; en el caso de películas delgadas de BN, los picos de difracción de rayos X para las dos fases son anchos y ligeramente desviados con respecto a sus posiciones estándar como resultado de esfuerzos en la película y/o cristales de tamaño fino. Además, estos picos son relativamente débiles debido al pequeño volumen de la muestra y a que el boro y el nitrógeno son elementos ligeros [143]. En la figura 5.8.2 se muestra el espectro XRD, como ejemplo, para la muestra BNsp22r preparada a 350°C y aplicando un voltaje de polarización al sustrato de -150 V. Las otras condiciones de preparación fueron: $A = 0.25, 6$ mTorr, 250 W y $t_d = 30$ minutos. En el difractograma se dan las separaciones interplanares. En particular, $d = 2.150$ Å corresponde al pico localizado en $2\theta = 42^\circ$. Para la longitud de onda empleada (1.5406 Å), la separación interplanar $d = 2.0872$ Å correspondiente a los planos (111) en el c-BN, correspondería a su pico más intenso localizado en $2\theta = 43.3^\circ$ [JCPDS card files 34-421 y 35-1365]. Sin embargo, el pico asociado a la fase cúbica aumento ligeramente en intensidad al pasar de una muestra de menor a otra de mayor contenido de fase cúbica. Por otro lado, el pico más intenso del h-BN asociado al plano (002) debiera aparecer a $2\theta = 26.7^\circ$, lo que difiere en más del 8% del más cercano mostrado en el difractograma (para $d = 3.108$ Å). La identificación plena de la fase cúbica no fue posible, además de las razones mencionadas, debido a que los otros dos picos que siguen en intensidad aparecen en $2\theta = 74$ y 89.9° . Los picos a 33° (más intenso) y 62° se deben al sustrato [194]. Los picos restantes son atribuidos posiblemente a reflexiones del silicio que eran prohibidas [11].

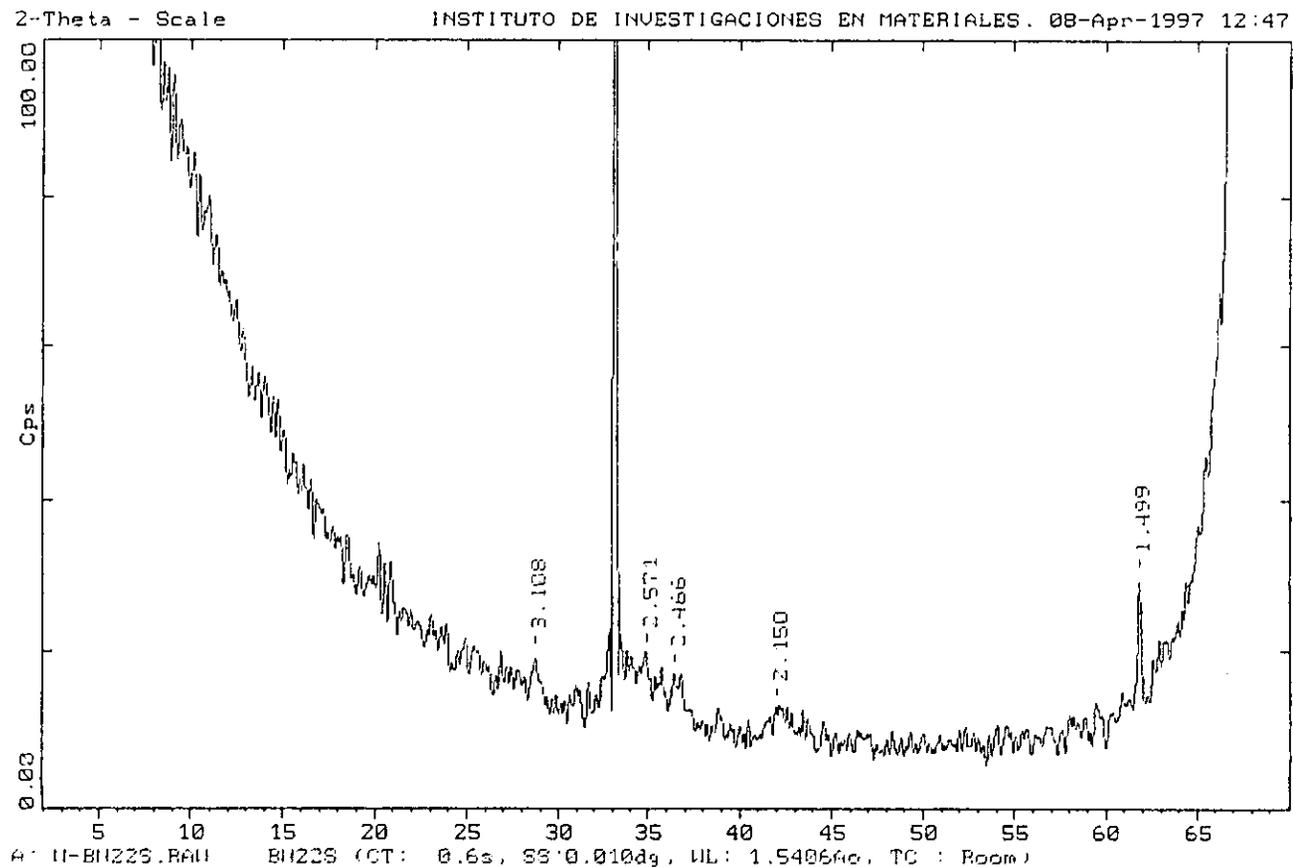


Figura 5.8.2. Espectro XRD para la muestra de BNsp22r preparada a 350 °C y a un voltaje de polarización del sustrato de -150 V. Las otras condiciones de preparación fueron: Razón de flujos de Ar y N₂, A = 0.25, presión de depósito = 6 mTorr, potencia en el plasma = 250 W y tiempo de depósito = 30 minutos.

5.9 Espectroscopia de emisión óptica (OES) del plasma.

5.9.1 Depósito de nitruro de carbono.

El análisis del plasma durante el depósito de las películas de nitruro de carbono permitió identificar a las especies presentes en fase gaseosa. Un espectro de emisión óptica representativo de un plasma de nitrógeno durante el depósito de las películas de C_xN_y es mostrado en la figura 5.9.1. La potencia en el plasma fue de 125 W. Las bandas observadas en la región visible, centradas en 590, 631, 661, 715 y 760 nm, son asociadas al sistema del primer positivo ($B^4\Pi_g \rightarrow A^4\Sigma_u^+$) del nitrógeno molecular [197]. Típicamente, las especies correspondientes son formadas a través de la recombinación de dos átomos de nitrógeno en estado base (4S) y un tercer cuerpo para producir las especies intermedias altamente excitadas $N_2(^3\Sigma_g^-)$ [198, 199]. También, se observan en el espectro las bandas centradas en 315, 337, 357, 380, 399.5, 405 y 420 nm asociadas al sistema del segundo positivo del nitrógeno molecular [197]. Las especies que dan origen a estas bandas, provienen ya sea directamente por la excitación por el impacto con un electrón o por la recombinación radiativa de un electrón con un ion molecular N_2^+ en estado base [199, 200]. La presencia del ion N_2^+ fue detectado a través de las bandas centradas en 391 y 427 nm asociadas al sistema del primer negativo ($B^2\Sigma_u^+ - X^2\Sigma_g$) del ion molecular N_2^+ [197]. Este sistema, como su nombre lo indica es observado en la columna negativa de la descarga y es uno de los sistemas de bandas más prominentes del nitrógeno. Las transiciones asociadas a este sistema son estimuladas por ionización por impacto electrónico directo de moléculas de N_2 en estado base [199]. La presencia de nitrógeno atómico en la fase gaseosa fue detectada a través de las bandas centradas en 626, 675 y 746 nm asociadas a las transiciones $6s^4P \rightarrow 3p^4S^0$, $4d^4P \rightarrow 3p^4P^0$ y $3s^4P \rightarrow 3p^4S^0$ respectivamente [199, 201]. Las bandas atribuidas a las especies involucrando carbono como C^+ y C_2 centradas en 427 y 470 nm respectivamente, podrían estar presentes pero estarían ocultas por las bandas del segundo positivo del N_2 a la misma longitud de onda [202]. La banda centrada en 771 nm podría ser asignada a C_3^+ , sin embargo, el argón tiene una banda a esta longitud de onda y no es posible la identificación plena [202].

Se encontraron variaciones en el espectro de emisión cuando en la cámara de espurreo varió la razón de flujos entre Ar y N_2 . Estas variaciones se presentan en la figura 5.9.2, para lo cual la intensidad de emisión de las diferentes bandas se normalizó con respecto a la intensidad de la banda del sistema primer negativo del N_2^+ a 391 nm (la banda más intensa del espectro de la figura 5.9.1). Las bandas encontradas fueron: N_2 segundo positivo, N_2 primer positivo, N y CN centradas en 399.5, 631, 675 y 388 nm respectivamente. El aumento en la producción de las especies mencionadas dentro de la descarga a mayores proporciones de argón corrobora el efecto *benefico* de este gas noble como gas espurreante. En especial, en el caso del nitrógeno atómico. La presencia de las bandas del sistema violeta del CN ($B^2\Sigma \rightarrow X^2\Sigma$) indican que el CN es removido del blanco durante el bombardeo iónico [199]. Una banda secundaria podría estar presente en 420 nm, sin embargo, podría estar oculta por una banda del segundo positivo del nitrógeno presente a esta misma longitud de onda.

En la figura 5.9.3 se presentan los espectros de emisión para dos temperaturas de depósito (22 y 156 °C) empleadas en la preparación de las películas. En ambos casos la potencia del plasma de nitrógeno fue de 125 W. Se encuentra una disminución en la intensidad de las

bandas con el aumento de la temperatura. Por ejemplo, para el N la intensidad de la banda a 388 nm a la temperatura ambiente es tres veces la intensidad de la banda obtenida a 156 °C. Para las películas de C_xN_y no se encontró una correlación entre sus propiedades y las intensidades de emisión normalizadas de las diferentes especies detectadas en el plasma.

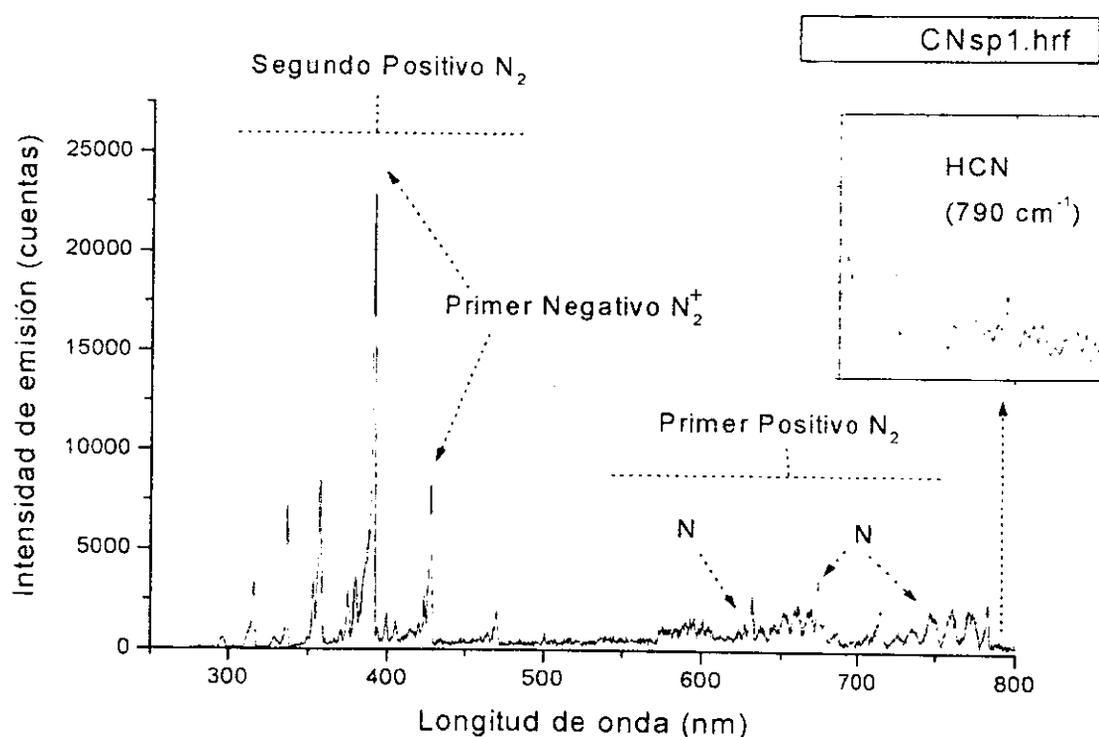


Figura 5.9.1. Espectro de emisión óptica de un plasma de nitrógeno durante el depósito de una película de C_xN_y . Se indica con líneas punteadas las bandas correspondientes a los sistemas del primero y segundo positivo del nitrógeno molecular. Las bandas correspondientes a N, y N_2^+ se indican con flechas. Se muestra un recuadro para mostrar el pico asociado al HCN a 790 cm^{-1} .

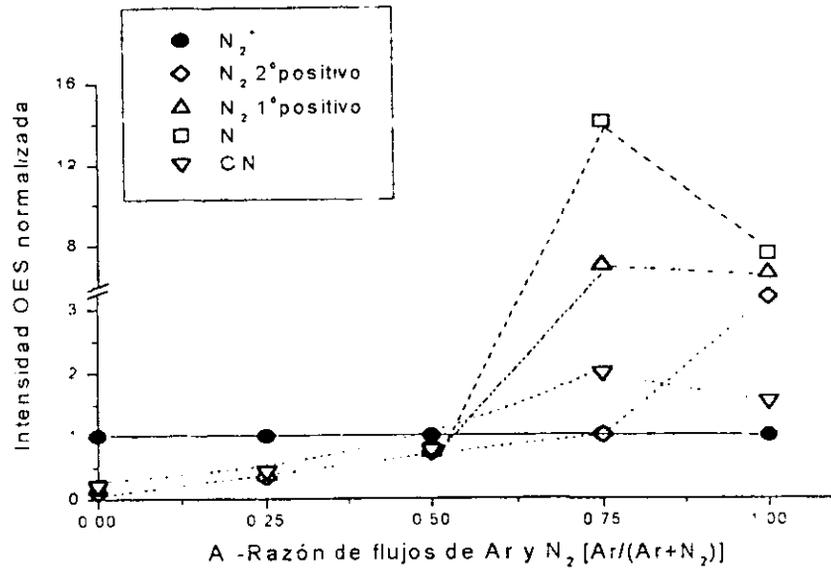


Figura 5.9.2. Intensidad de emisión normalizada en función de la razón de flujos entre Ar y N₂ para las bandas de: N₂ (primero y segundo positivo), N y CN centradas en 631, 399.5, 675 y 388 nm respectivamente. Las líneas trazadas son sólo una guía para el ojo. Las condiciones de depósito fueron: 20 mTorr, 150 °C, 114 W, -200 V y 30 minutos.

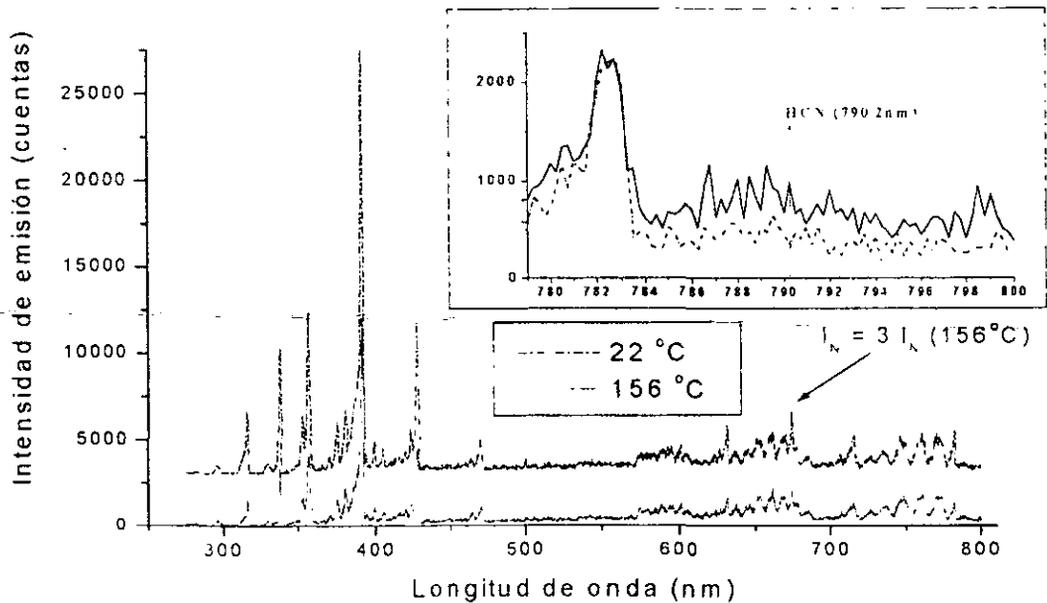


Figura 5.9.3. Espectros de emisión para dos diferentes temperaturas de depósito empleadas en la preparación de las películas de C_xN_y. El espectro obtenido a temperatura ambiente es desplazado para visualizar mejor las diferencias en intensidades. Se indica con una flecha una de las bandas del nitrógeno atómico y la razón de intensidades. Se presenta un recuadro para la línea de emisión del HCN en 790 nm

5.9.2 Depósito de nitruro de boro.

El análisis del plasma durante el depósito de las películas de nitruro de boro permitió identificar a las especies presentes en fase gaseosa. En la figura 5.9.4 se muestra un espectro de emisión típico obtenido de un plasma de nitrógeno durante la preparación de las películas de nitruro de boro. La potencia en el plasma fue de 250 W. Las bandas observadas en la región visible, centradas en 590, 631, 661, 715 y 760 nm, son asociadas al sistema del primer positivo ($B^3\Pi_g \rightarrow A^3\Sigma_u^-$) del nitrógeno molecular [197]. El proceso de formación de las especies correspondientes, fue explicado en el análisis OES de C_xN_x . También, se observan en el espectro las bandas centradas en 315, 337, 357, 380, 399.5, 405 y 420 nm asociadas al sistema del segundo positivo del nitrógeno molecular [197]. La presencia del ion N_2^+ fue detectado a través de las bandas centradas en 391 y 427 nm asociadas al sistema del primer negativo ($B^2\Sigma_u^- - X^2\Sigma_g^+$) del ion molecular N_2^+ [197]. La presencia de nitrógeno atómico en la fase gaseosa fue detectada a través de las bandas centradas en 626, 675 y 746 nm asociadas a las transiciones $6s^4P \rightarrow 3p^4S^0$, $4d^4P \rightarrow 3p^4P^0$ y $3s^4P \rightarrow 3p^4S^0$ respectivamente [199, 201]. La banda en 499.5 nm corresponde a la emisión del átomo de boro del segundo armónico, la banda correspondiente a la emisión de boro del primer armónico se centra en 249.5 nm [203]. La banda observada del boro llega a ser más notoria a medida que el flujo de argón dentro de la cámara es aumentado. Esta variación de la intensidad de emisión normalizada con respecto a la intensidad de la banda a 336 nm, en función de la razón de flujos de argón y nitrógeno se muestra en la figura 5.9.5. Es interesante notar que hay una disminución en la concentración tanto de nitrógeno atómico como del ion molecular N_2^+ con el aumento en la proporción de argón en la mezcla de gases. Mientras que, en el caso del boro su concentración aumenta.

De los datos anteriores se puede relacionar la razón entre las intensidades de las bandas de emisión del N_2^+ y del boro ($I_{391}/I_{499.5}$) y la fracción de fase cúbica (f_c) presente en las películas. La gráfica de f_c en función de ($I_{391}/I_{499.5}$) muestra un máximo dentro de cierto rango y después decrece (figura 5.9.6). Los parámetros de depósito fueron: $P_d = 6$ mTorr, $T_d = 350$ °C, $P_{rf} = 250$ W, $V_s = -150$ V y $t_d = 30$ min.

La variación de la temperatura del sustrato prácticamente no influyó en la intensidad de emisión normalizada de las diferentes especies presentes en el plasma. Sin embargo, al igual que en el caso anterior, al incrementarse la razón ($I_{391}/I_{499.5}$) el contenido de fase cúbica aumento (figura 5.9.7). Los parámetros de depósito fueron: $A = 0.25$, $P_d = 6$ mTorr, $P_{rf} = 250$ W, $V_s = -150$ V y $t_d = 30$ min. Nuevamente, se obtuvo un valor máximo de f_c para $I_{391}/I_{499.5} = 6$. Por lo que, el monitoreo de la microestructura de las películas a través de la razón de intensidades de emisión [120] es factible.

La influencia de la potencia en el plasma sobre la intensidad de emisión normalizada de las diferentes especies presentes en el plasma es mostrada en la figura 5.9.8. Los parámetros de depósito fueron: $A = 0.25$, $P_d = 6$ mTorr, $T_s = 350$ °C, $V_s = -150$ V y $t_d = 30$ min. Hay una disminución en intensidad para las especies moleculares y un aumento para las especies atómicas con el incremento de la potencia en el plasma. Lo que concuerda con el hecho de que al aumentar la potencia del plasma hay más absorción de energía, un incremento de la temperatura de los electrones y por lo tanto un aumento de las reacciones de disociación de las moléculas. Para este grupo de muestras la fracción cúbica de las películas en función de la razón $I_{391}/I_{499.5}$ se presenta en la figura 5.9.9. Un alto porcentaje de fase cúbica se obtuvo hasta que la ordenada es igual a 6, después de este valor f_c desciende hasta cero.

En cuanto a la presión de depósito, su influencia sobre la intensidad de emisión normalizada de las diferentes especies presentes en el plasma es mostrada en la figura 5.9.10. Para el boro, nitrógeno molecular y el nitrógeno atómico hay un aumento en la intensidad con el incremento de la presión. Por el contrario, la intensidad de emisión del ion molecular N_2^+ disminuye con la presión. La gráfica de f_c en función de $(I_{391} / I_{499.5})$ se presenta en la figura 5.9.11. Cuando el valor de la ordenada es igual o mayor a 6 se tienen valores altos de f_c , para un valor cercano pero menor no hay fase cúbica en la película.

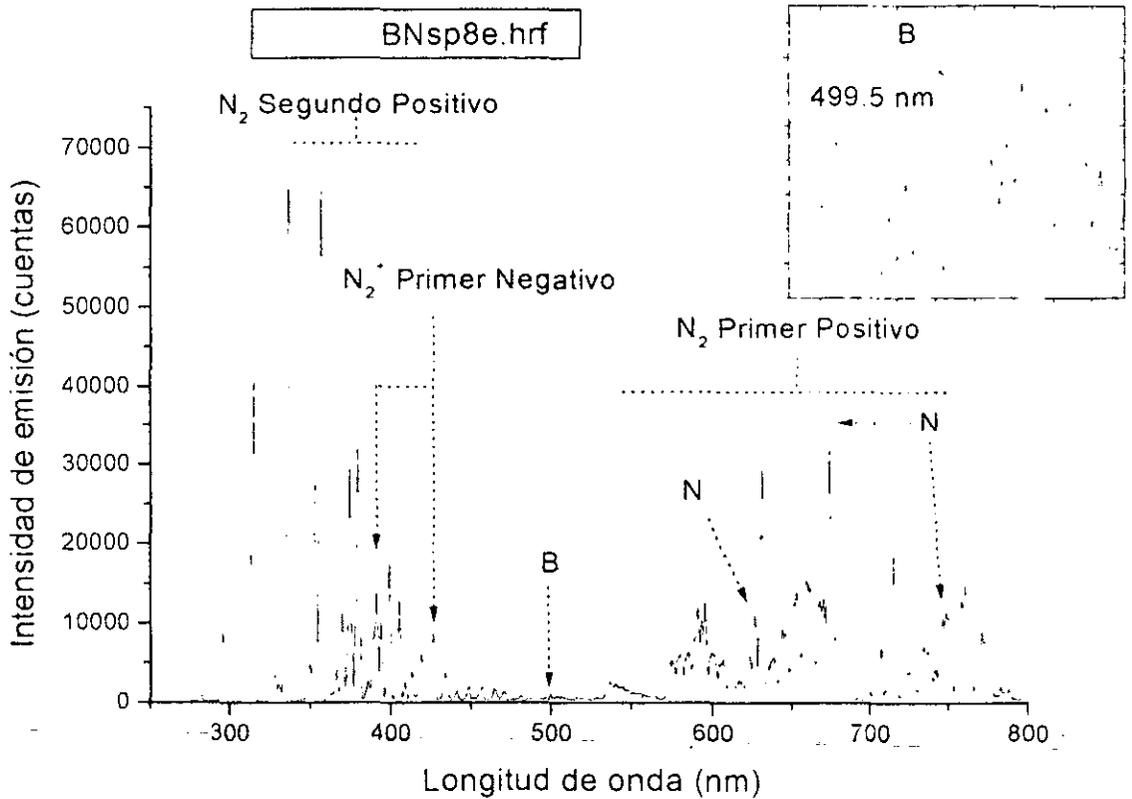


Figura 5.9.4 Espectro de emisión de un plasma de nitrógeno obtenido durante la preparación de las películas de BN. Se muestra un recuadro para resaltar la línea de emisión del boro a 499.5 nm.

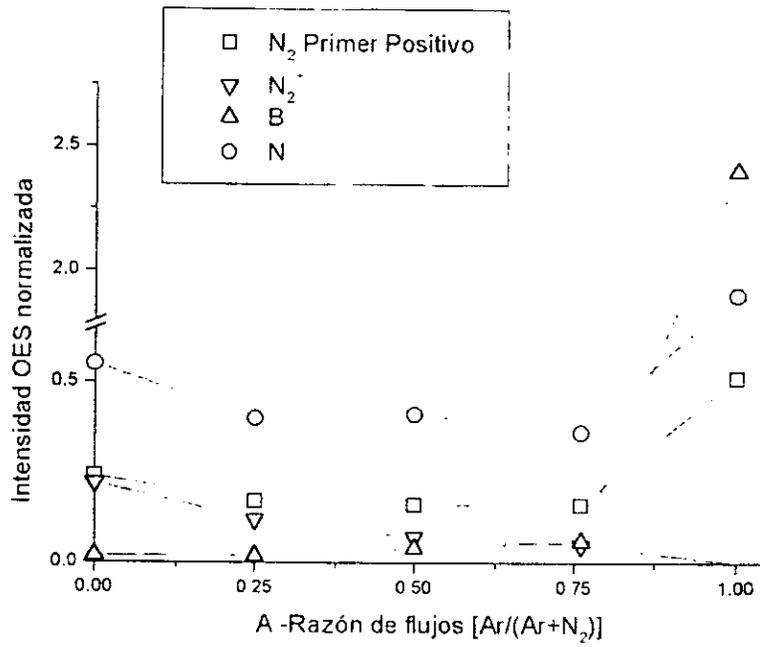


Figura 5 9.5 Intensidad de emisión normalizada en función de la razón de flujos argón y nitrógeno

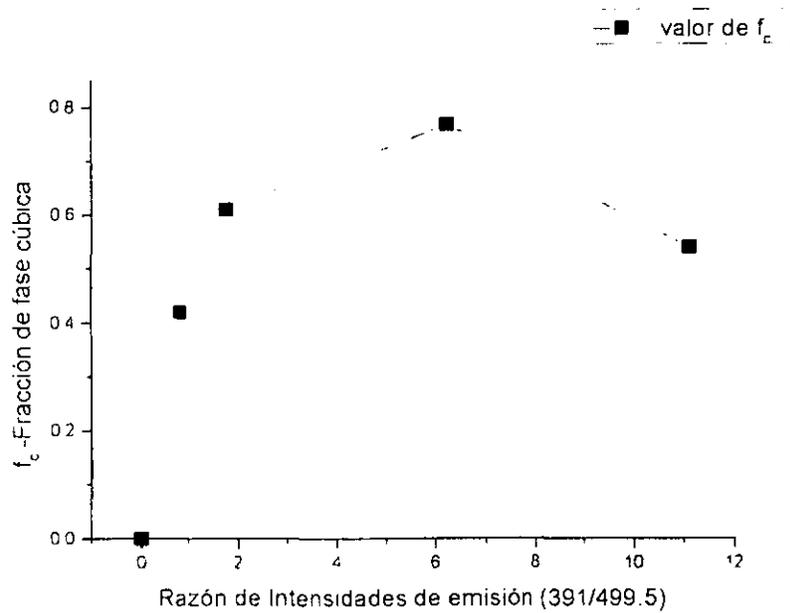


Figura 5.9.6. Fracción de fase cúbica en función de la razón de intensidades entre las bandas de emisión de las moléculas de nitrógeno ionizadas y de los átomos de boro a 391 y 499.5 nm, respectivamente. La línea continua es sólo una guía para el ojo.

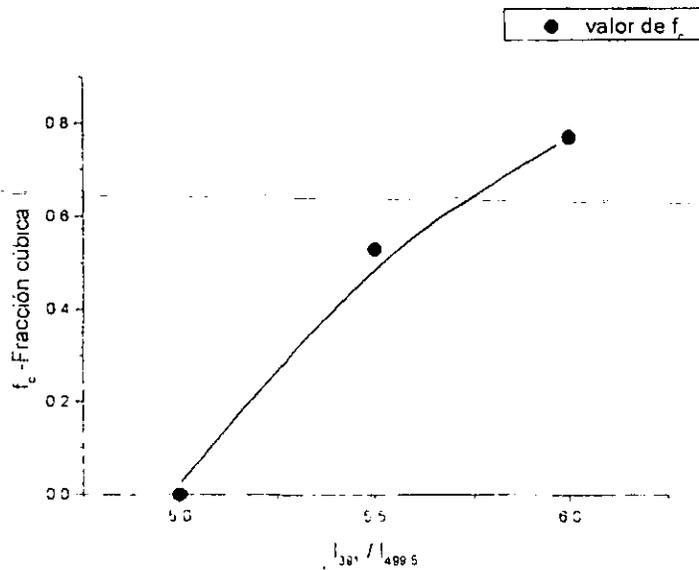


Figura 5.9.7. Fracción cúbica en las películas de BN en función de la razón de intensidades entre las bandas de emisión de las moléculas de nitrógeno ionizadas y de los átomos de boro a 391 y 499.5 nm, respectivamente. La línea continua es sólo una guía para el ojo.

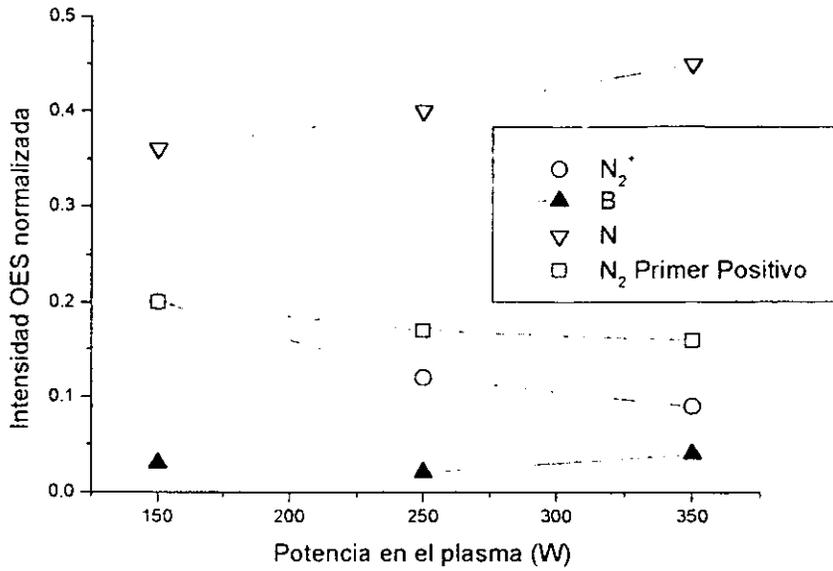


Figura 5.9.8. Intensidad de emisión normalizada de las diferentes especies en el plasma en función de la potencia en el plasma. Las líneas continuas son sólo una guía para el ojo

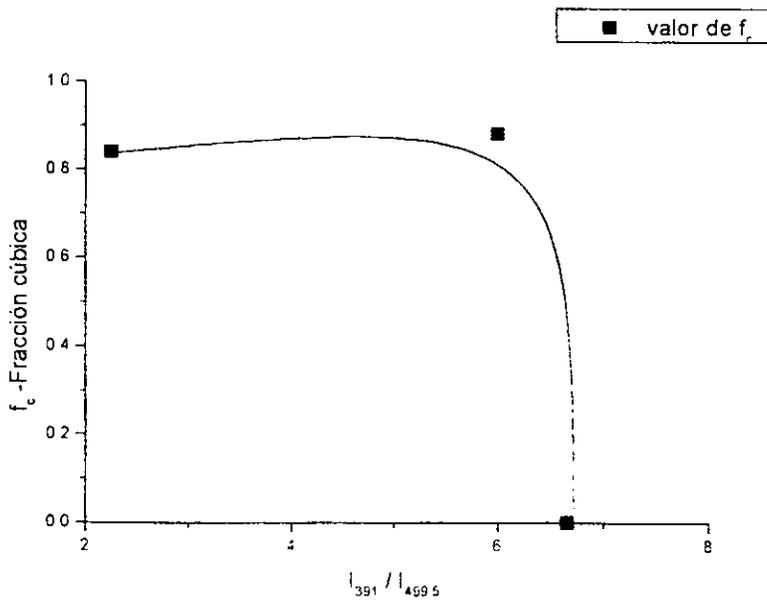


Figura 5.9.9. Fracción cúbica en las películas de BN en función de la razón de intensidades entre las bandas de emisión de las moléculas de nitrógeno ionizadas y de los átomos de boro a 391 y 499.5 nm, respectivamente. La línea continua es sólo una guía para el ojo

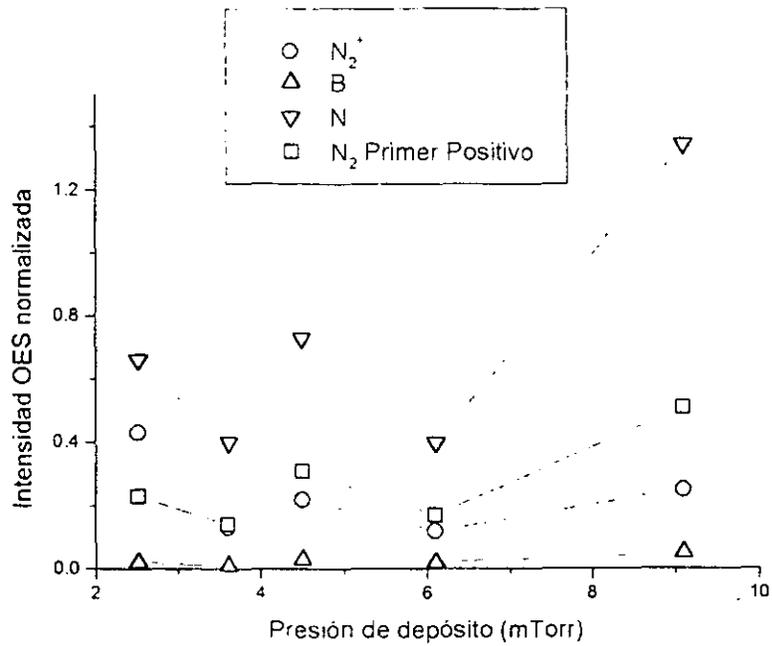


Figura 5.9.10. Intensidad de emisión normalizada de las diferentes especies en el plasma en función de la presión de depósito. Las líneas continuas son sólo una guía para el ojo.

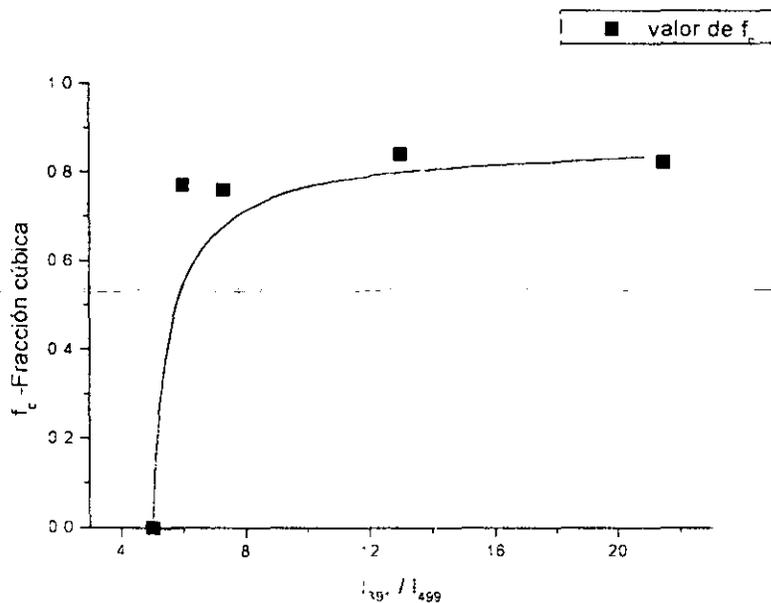


Figura 5.9.11. Fracción cúbica en las películas de BN en función de la razón de intensidades entre las bandas de emisión de las moléculas de nitrógeno ionizadas y de los átomos de boro a 391 y 499.5 nm, respectivamente. La línea continua es sólo una guía para el ojo.

CAPÍTULO 6. DISCUSIÓN.

6.1 Películas de C_xN_y .

Tasa de depósito.

Para las películas depositadas sobre silicio un aumento en el tiempo de preparación (hasta cuatro horas) no aumentó la tasa de depósito, por el contrario esta disminuyó. Este resultado, puede ser principalmente al fenómeno de espurreo químico. El ataque (espurreo) químico asistido por el bombardeo iónico, ha sido observado por muchos grupos en la preparación de películas de CN_x [68, 69, 73, 78, 82, 84, 86, 87]. Este proceso, se da tanto en el blanco del cátodo como en la película en crecimiento, por una combinación del bombardeo por los iones y de las especies reactivas presentes en el plasma, la cual resulta en la formación de especies volátiles que salen de las superficies. En el blanco, este proceso provee más especies precursoras para la formación del depósito pero en la película el proceso resulta ser de ataque químico. Dicho proceso tiene dos aspectos, la formación de HCN (el hidrógeno puede provenir del vapor de agua desorbido de las superficies dentro de la cámara [91, 171]) que involucra una disminución de la tasa de depósito sin cambio en el contenido de nitrógeno, y la formación de N_2 en la zona cercana a las superficies con una disminución menor de la tasa de depósito pero limitando el contenido máximo posible de nitrógeno en las películas. Para tiempos de depósito de 30 minutos, la tasa de depósito aumenta al aumentar la potencia en el plasma y disminuye al aumentar la proporción de argón en la cámara. Lo que sugiere, por un lado que el plasma suministra suficientes especies que contienen nitrógeno a la superficie en crecimiento y por otro que el bombardeo con iones de argón impide la adsorción de especies conteniendo nitrógeno o incluso causa su expulsión de la superficie por medio de la formación de nitrógeno molecular. Por lo tanto, la disminución en la tasa de depósito es debida en parte a la reducción de la razón de espurreo químico del blanco de grafito y en parte por el ataque químico del depósito. Sin embargo, la tasa de depósito disminuye al aumentar la temperatura (para voltajes de polarización mayores a -200 V), así como con la aplicación de un voltaje de polarización alto. Esto aunado con la disminución del contenido de nitrógeno en las películas con la temperatura, sugiere otra vez que la volatilización de especies conteniendo nitrógeno (N_2^- , CN, etc.) afecta el crecimiento de las películas y reducen su contenido de nitrógeno [166]. Esto es asociado a que el proceso de espurreo químico es activado térmicamente y por la energía de los iones incidentes sobre el depósito, lo que ha sido observado bajo condiciones diferentes de preparación en otros sistemas de espurreo DC, RF, arco catódico, etc. [83, 86, 87]. Otro fenómeno que podría afectar la tasa de depósito, es la nitruración del blanco de grafito. Sin embargo, el voltaje requerido en las muestras con bajas tasas de depósito, es alto (550 V). Esto proporciona un indicio de que para estas muestras la superficie del blanco no se encuentra nitrurada, ya que en general, los metales presentan una menor emisión de electrones secundarios por lo que requieren un voltaje mayor para obtener la misma corriente que un blanco no metálico [5].

Índice de refracción.

En el presente trabajo, se observó una relación significativa entre el índice de refracción y las condiciones de depósito de las películas. Por ejemplo, a medida que la proporción de

argón en la cámara aumentó, el índice de refracción de las películas fue menor y simultáneamente disminuyó su contenido de nitrógeno. En particular, el índice de refracción aumenta de ~2.3 a 2.7 al aumentar la fracción de nitrógeno en las películas de 0.06 a 0.45. Mientras que, cuando la fracción de nitrógeno varió de 0.45 a 0.65, el índice no mostró una variación clara. Lo anterior hace pensar que la composición es un factor de peso para el primer grupo de películas, mientras que para el segundo grupo (a mayores concentraciones de nitrógeno) la explicación del comportamiento del índice de refracción debe ser considerada la densidad de las películas.

FTIR y Raman.

Es importante señalar que la identificación de las bandas en el espectro de absorción infrarroja de las muestras es a través de los datos reportados para compuestos en fase de vapor, en donde las interacciones entre las moléculas son mínimas. En los sólidos las interacciones moleculares pueden producir desplazamientos de las bandas con respecto a las posiciones determinadas en fase de vapor [164]. Tomando esto en cuenta, el análisis de la estructura de las películas de nitruro de carbono amorfo obtenidas se centra en discutir si la estructura semejante a grafito propuesta por Kaufman *et al.* [156] explica los resultados obtenidos por las Espectroscopías Infrarroja y Raman. De hacerlo, el comportamiento de la banda principal ($900\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$) con respecto a las propiedades y condiciones de preparación de las películas será muy similar.

Del espectro de la figura 5.4.1 se puede observar que la banda (IR) asociada al grupo $\text{C}\equiv\text{N}$ es menos notoria conforme disminuye la temperatura, lo que junto con los resultados de composición de las películas arroja que el número de enlaces $\text{C}\equiv\text{N}$ se incrementa con el contenido de nitrógeno (figura 5.6.3). También, en el espectro Raman se observó la banda $\text{C}\equiv\text{N}$ (figura 5.5.1). El incremento de la intensidad de la banda G con la incorporación de nitrógeno en las películas sugiere que se están formando más enlaces dobles $\text{C}=\text{N}$ ya que su banda asociada IR está localizada en el mismo rango de números de onda que los enlaces arilo $\text{C}=\text{N}$ [204] y enlaces $\text{C}=\text{N}$ conjugados en anillos [165]. En las películas preparadas sin aplicar un voltaje de polarización al sustrato (figura 5.4.2), las bandas de CH y NH reflejan la incorporación de hidrógeno en las películas proveniente del vapor de agua en la atmósfera de la cámara, y/o por desorción de agua del portasustrato y paredes de la cámara por efecto de la temperatura [171]. Además, en el espectro de emisión del plasma usado durante la preparación de las películas se detectó la presencia de CN y HCN a través de las bandas centradas en 388 y 789.5 nm, respectivamente [202]. Otros autores han detectado hidrógeno en depósitos de CN aún usando sistemas de espurreo y ablación por láser con presiones base menores a 10^{-8} Torr [37]. Es notable que depósitos de carbono hechos en los mismos sistemas resultan con concentraciones de hidrógeno menores al 1%. Lo cual sugiere que la presencia de nitrógeno, posiblemente por la formación de HCN, promueve la incorporación de hidrógeno en las películas de C_xN_y .

El ajuste de la banda principal IR a dos curvas Gaussianas arrojó una banda centrada alrededor de 1300 cm^{-1} y otra centrada alrededor de 1520 cm^{-1} . Si estas bandas corresponden a las vibraciones D y G Raman de un anillo grafitico (activadas por la incorporación de nitrógeno) se esperaría que se comporten las bandas del IR y Raman de la misma manera. Con el objeto de responder a este planteamiento, se estudió la posición de los picos $x_1(1300\text{ cm}^{-1}) \sim x_1(\text{D})$, $x_2(1520\text{ cm}^{-1}) \sim x_2(\text{G})$ y la relación de intensidades de las

bandas $I_{1300}/I_{1520} \sim I_D/I_G$, con respecto a los parámetros de depósito, composición e índice de refracción de las películas.

Los espectros resultan asimétricos y desplazados hacia números de onda menores ($\sim 1260 \text{ cm}^{-1}$) o mayores ($\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$), cuando se aplica o no un voltaje de polarización al sustrato, respectivamente (figura 5.4.1). Para las películas preparadas sin aplicar un voltaje de polarización, la posición de las bandas x_1 y x_2 se desplaza hacia números de onda mayores al aumentar la temperatura de depósito. Cuando se aplica un voltaje de -400 V , x_1 y x_2 se desplazan hacia números de onda menores con el aumento de la temperatura de depósito (figuras 5.4.6 y 5.4.7). En cuanto a la razón I_D/I_G (IR) disminuye en el primer caso al aumentar la temperatura y permanece constante para -400 V (figura 5.4.8). El comportamiento de las bandas Raman con respecto a la temperatura es contrario al observado en el IR para las muestras preparadas a -400 V (figuras 5.5.3 y 5.5.4). El corrimiento de x_1 y x_2 en el IR hacia números de onda menores, mencionado anteriormente, es más pronunciado a medida que aumenta el voltaje de polarización (figura 5.4.9). La razón I_D/I_G (IR) aumenta con el incremento del voltaje de polarización (figura 5.4.10). Por ende, se concluye que aún que los números de onda de las bandas en el infrarrojo concuerdan con las bandas D y G del Raman, son asociados con distintos tipos de enlazamiento.

La posición de las bandas FTIR del espectro en función del índice de refracción de las películas de C_xN_y varió en forma diferente, dependiendo si fueron preparadas con y sin voltaje de polarización. El corrimiento de los picos D y G fue hacia números de onda menores o mayores al aumentar el índice de refracción de las muestras con y sin aplicar un voltaje de polarización al sustrato, respectivamente (figuras 5.4.11).

La razón de Intensidades I_D/I_G (IR) disminuye al aumentar el índice de refracción de las películas de C_xN_y (figura 5.4.12). Sin embargo, en las películas preparadas sin voltaje de polarización, la variación del índice de refracción cae dentro del error experimental. Tomando esto último en cuenta, para las películas sometidas a un mayor bombardeo iónico es posible relacionar sus propiedades ópticas con las vibracionales en el infrarrojo. Si se asume que la banda principal en el infrarrojo depende principalmente del número de enlaces simples y dobles (C-N, C=C y C=N, asociados a 1300 cm^{-1} y 1520 cm^{-1} , respectivamente) [77, 159], entonces la tendencia observada en la última gráfica sugiere que, independientemente de las condiciones de depósito, hay una formación simultánea de dobles enlaces y un incremento en el índice de refracción. Una contribución a la absorción IR en la banda principal podría provenir de enlaces C-H y/o enlaces N-H, ya que los modos de vibración de tijera de estos enlaces están en la región de $1550\text{-}1650 \text{ cm}^{-1}$ [164, 204]. La presencia de estos enlaces, explicaría la diferencia en los espectros infrarrojos de las muestras preparadas con y sin voltaje de polarización. Esto es, el que la banda principal sea asimétrica y se corra hacia números de onda mayores ($\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$) para las muestras preparadas sin aplicar un voltaje de polarización al sustrato. Mientras que la banda se corre hacia números de onda menores ($\sim 1250 \text{ cm}^{-1}$), para las muestras preparadas aplicando un voltaje al sustrato. Debido a que el bombardeo promueve la extracción o reacomodo del hidrógeno. Para las primeras muestras, se observa en el espectro IR (figura 5.4.2) bandas correspondientes a vibraciones de estiramiento asociadas a los enlaces NH y CH en las regiones alrededor de 3400 y 2750 cm^{-1} , respectivamente [164, 204]. La presencia de los enlaces NH provenientes de una amina (por ejemplo: $\text{CH}_3\text{-NH}_2$) involucran además,

vibraciones en las regiones de $3100\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$, $625\text{-}900\text{ cm}^{-1}$, $1550\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$, $1050\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ y $1250\text{-}1340\text{ cm}^{-1}$ según sea primaria, secundaria o terciaria [164]. Independientemente del tipo de amina, las películas preparadas bajo un voltaje de polarización presentan bandas en estas regiones que hacen muy probable la presencia del enlace NH. El enlace CH proveniente de un grupo alcano (por ejemplo, $-\text{CH}_2-$) absorbe en la región $\sim 2800\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ y $\sim 1350\text{-}1470\text{ cm}^{-1}$ pero no en la región de $1550\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$. Sin embargo, el enlace CH proveniente de un alqueno (por ejemplo, $-\text{CH}=\text{CH}_2$) sí presenta vibraciones en ese rango de frecuencias, sólo que las vibraciones de estiramiento del enlace CH se corren hacia números de onda mayores $\sim 2900\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$ [164]. Todos estos enlaces asociados con hidrógeno, prácticamente no son observados en el espectro de las muestras preparadas con un voltaje de polarización (figura 5.4.1). Esto último, hace suponer que el incremento en la absorción en las muestras sometidas a un bombardeo en la banda IR en la región de $1400\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ no es debida a la activación de enlaces NH y CH, sino más bien a la presencia de enlaces dobles *conjugados* (enlaces dobles que se alternan con enlaces simples) C=N en anillos o de enlaces C=N en anillos [165]. Otra razón por la cual la presencia de enlaces dobles CN es apoyada en lugar de los enlaces CH y NH es que de existir estos últimos en las películas crecidas con bombardeo iónico, la presencia de hidrógeno disminuiría la densidad y por lo tanto su índice de refracción pero los resultados obtenidos arrojan lo contrario. Primero, el índice de refracción de las películas crecidas con bombardeo iónico es mayor al de aquellas preparadas a 0 V (figura 5.4.12). Segundo, las películas preparadas aplicando un voltaje al sustrato, resultaron menos porosas que aquellas preparadas a 0 V. El espectro infrarrojo de las últimas (después de estar expuestas al aire), mostró una banda ancha intensa en la región $\sim 3000\text{ cm}^{-1}$, sugiriendo la incorporación de agua y la formación de enlaces con hidrógeno [165]. Al someterlas a recocimiento esta banda desapareció (figura 5.4.14). La incorporación de agua no es observada, aún a varios meses después de su fabricación, en el espectro de las películas sometidas a bombardeo (figura 5.4.13), indicando que ellas son menos porosas.

De la figura 5.6.2, el contenido de nitrógeno en las películas disminuye al aumentar el bombardeo iónico cuando se preparan, por el aumento del voltaje de polarización aplicado al sustrato, mientras que la razón I_D/I_G (IR) aumenta (figura 5.4.10). De todo lo anterior podría decirse, que el aumento en el bombardeo, trae consigo un posible aumento de la densidad de las películas, una reducción en la incorporación de nitrógeno y un mayor desorden en la red atómica (razones I_D/I_G mayores). Una explicación del incremento de la banda D con el bombardeo de la película en crecimiento, de acuerdo con el modelo de "estructuras semejantes a grafito", es atribuida a la formación de más o mayores conglomerados grafiticos (graphitic clusters) [176]. Viendo la figura 5.5.7, en donde la razón I_D/I_G (Raman) se incrementa con el contenido de nitrógeno puede pensarse que su incorporación a la película contribuye a la formación de "clusters" más grandes y de la figura 5.4.10, en donde la razón I_D/I_G (IR) crece con el incremento del bombardeo de la película se diría que este induce la formación de un número mayor de "clusters". Sin embargo, la razón I_D/I_G (IR) tiene una dependencia opuesta a la observada para la correspondiente en Raman con respecto al contenido de nitrógeno (figuras 5.6.2 y 5.4.10), resultados que excluyen la formación de "clusters" por la incorporación de nitrógeno. En cuanto al bombardeo iónico, su efecto al producir "clusters" grafiticos más grandes implicaría películas más suaves, pero las películas obtenidas en este trabajo resultaron más

duras (difíciles de rayar con pinzas metálicas) que las preparadas a 0 V. Adicionalmente, en el caso de la razón I_D/I_G (Raman), esta aumenta con el bombardeo de la película pero sólo hasta un voltaje de -200 V, después disminuye rápidamente (figura 5.5.6), al tiempo que la posición de la banda G (Raman) se desplaza hacia números de onda mayores (figura 5.5.5). Esto quiere decir, que la formación de un número mayor de clusters (o que sean más grandes) debido al bombardeo iónico de las películas en crecimiento debe ser eliminado. Ya que en primer lugar, el comportamiento de las razones I_D/I_G IR y Raman con respecto al bombardeo iónico y al contenido de nitrógeno es diferente. La estructura de clusters grafiticos explica el espectro Raman pero no el Infrarrojo. En segundo lugar, la razón I_D/I_G Raman no crece indefinidamente con el bombardeo, por el contrario llega a disminuir, como se esperaría de estar presente dicha estructura.

La respuesta a la pregunta de cómo un contenido de nitrógeno grande da al mismo tiempo razones I_D/I_G (Raman) grandes y razones I_D/I_G (IR) pequeñas?. Podría encontrarse en otras posibles estructuras, cuyos enlaces tengan constantes de fuerza similares y vibren en la vecindad de la banda D. Las estructuras que podrían existir en el nitruro de carbono amorfo preparado por espurreo, serían aquellas que tengan modos de vibración por debajo de 1580 cm^{-1} en el espectro Raman, las cuales tendrían poca posibilidad de contribuir a la banda G Raman [165]. En estas estructuras encajarían los enlaces dobles conjugados C=C y C=N, propuestas para explicar la banda G infrarroja, que junto con los enlaces nitrilo sugieren la posibilidad de anillos heteroatómicos de cinco y seis miembros. Estos anillos han sido encontrados en estructuras semejantes a la de los fullerenos en a-CN hidrogenado preparado por espurreo [83]. Chung *et al.* observaron estructuras conteniendo anillos de cinco y seis miembros (como pirrol e imidazol) en muestras preparado por espurreo utilizando Resonancia Magnética Nuclear [206]. En cuanto a la banda D (IR), esta podría estar relacionado con las vibraciones de enlaces simples del nitrógeno en una configuración trigonal sp^2 (>N-) fuera del anillo, alrededor de $\sim 1300 \text{ cm}^{-1}$ [165, 77, 159]. El comportamiento de la razón I_D/I_G y de la posición de la banda G en el espectro Raman con respecto a los parámetros de depósito y propiedades de las películas, podría soportarse en el modelo de tres etapas propuesto por Ferrari y Robertson para carbono amorfo [205]. En este esquema los cambios en el espectro Raman son relacionados primariamente a los cambios de la fase sp^2 y la naturaleza de los modos de vibración G y D es analizada en términos de la excitación resonante de estados π y la polarizabilidad de largo alcance del enlazamiento π . Los sistemas propuestos anteriormente para C,N_y, anillos heteroatómicos de cinco y seis miembros, contienen enlaces conjugados, esto es, cada enlace contiene la contribución de los enlaces adyacentes y esto da lugar a fuerzas y polarizabilidades de largo alcance. Sólo que en este modelo la banda D Raman, alrededor de 1335 cm^{-1} , es atribuida a modos de respiración de anillos aromáticos y la banda G Raman, alrededor de 1581 cm^{-1} , es asociada al movimiento de estiramiento del enlace en el plano de pares de átomos de C enlazados sp^2 . Este modo ocurre en todos los sitios sp^2 , en el intervalo de $1500\text{-}1630 \text{ cm}^{-1}$, tanto en moléculas olefinicas como en anillos [204]. Regresando al modelo de Ferrari y Robertson, este parte de una hoja grafitica perfecta e infinita y se considera la introducción de una serie de defectos: desorden del ángulo de enlace, desorden en la longitud de enlace e hibridación. Ellos definen una trayectoria de tres etapas en el paso de grafito a carbono amorfo tetraédrico. Cada una de estas etapas, esta relacionada con los siguientes factores competitivos: un cierto porcentaje de enlace sp^2 , ordenamiento de la estructura, razón

sp^3 , presencia de anillos o cadenas enlazadas sp^2 y tamaño y número de clusters. Lo cual se refleja en comportamientos diferentes de la posición de la banda G y de la razón I_D/I_G Raman con respecto a los factores mencionados. En el caso de las muestras de C_xN_y se puede asociar los resultados Raman obtenidos con cada una de las tres etapas. Por ejemplo, la posición de la banda G y la razón I_D/I_G aumentan con la fracción de nitrógeno en la película (figuras 5.5.7 y 5.5.8). Este comportamiento corresponde a la Etapa 1, caracterizada por una estructura sin enlazamiento sp^3 y una pérdida de ordenamiento tridimensional. Lo que indicaría que la incorporación de nitrógeno en las películas promueve el enlazamiento sp^2 y la formación de anillos aromáticos formando clusters de diámetro pequeño, ya que en el modelo propuesto I_D/I_G es inversamente proporcional a dicho diámetro para la etapa 1 [205]. La etapa 2 puede ser asociada a las figuras 5.5.5 y 5.5.6, en donde se observa un corrimiento de la posición de la banda G hacia números de onda mayores y un descenso en la razón I_D/I_G Raman al incrementarse el voltaje de polarización aplicado al sustrato. Este comportamiento corresponde a la Etapa 3, caracterizada por un aumento del porcentaje de enlazamiento sp^3 de $\sim 10-20\%$ a $\sim 85\%$, mientras que los sitios sp^2 cambian gradualmente de anillos a cadenas. Los estados π se localizan sobre cadenas sp^2 olefínicas y eventualmente sobre dímeros sp^2 embebidos en una matriz sp^3 [205]. Los enlaces olefínicos $C=C$ son más cortos que los enlaces aromáticos, por lo cual tienen frecuencias de vibración más altas [162, 164, 204]. El incremento de la posición de la banda G Raman con el contenido de sp^3 , es debida al cambio de la configuración sp^2 de anillos a grupos olefínicos. El efecto del bombardeo iónico es el cambio de configuración sp^2 de anillos a grupos olefínicos. Lo que concuerda con lo observado experimentalmente, esto es, las películas sometidas a bombardeo son menos suaves, resultado que excluye la formación de clusters grafiticos o de anillos aromáticos. Un análisis más completo, tanto teórico como experimental se requiere para elucidar completamente la estructura de las películas de C_xN_y preparadas. El análisis del contenido de sp^3 , por Espectroscopía de Pérdida de Energía Electrónica (EELS) o Resonancia Magnética Nuclear (NMR), en las películas preparadas podría confirmar la aplicación del modelo propuesto en C_xN_y .

Resumiendo, con el objeto interpretar los espectros Infrarrojo y Raman se proponen diferentes estructuras posibles. El modelo de Kaufman *et al.* [156] de una estructura semejante al grafito donde la incorporación de nitrógeno activa las bandas D y G en el Infrarrojo es desechado ya que no es capaz de explicar los resultados experimentales obtenidos. Sobretudo, los referentes a la influencia del bombardeo iónico. Posteriormente, se asocia el incremento en la absorción infrarroja en la región de $1400-1700\text{ cm}^{-1}$ observada en las muestras y el corrimiento de las bandas, según se aumente o no el bombardeo sobre las películas, con la presencia de enlaces CH y NH. Sin embargo, en las películas sometidas a un mayor bombardeo no se observan los enlaces correspondientes a CH y NH en la región de frecuencias altas, por lo que no es probable que contribuyan al incremento en la absorción infrarroja mencionada. Otra posibilidad para el incremento de la absorción mencionada, es atribuida a enlaces dobles conjugados C=N en anillos o en olefinas, que junto con los enlaces nitrilo observados tanto en Raman como en Infrarrojo, sugieren la posible presencia de anillos heteroatómicos de cinco y seis miembros. La presencia de estas estructuras está respaldada por los resultados experimentales obtenidos en el presente trabajo y por otros grupos [165, 83, 206]. En esta propuesta, la banda G IR es asociada más

a enlaces C=N y la banda D IR con enlaces simples de nitrógeno en una configuración trigonal pero no como parte de los anillos hexagonales [165]. De estar presente este nitrógeno trigonal, se vería favorecida la unión entre anillos en la red atómica, comparada con la que resultaría de estar presente el nitrógeno digonal (-N=) [165]. La correspondiente razón I_D/I_G Raman se vería incrementada con el bombardeo, lo cual no fue observado experimentalmente. Así, que la asignación de la banda D debe ser buscada en otro tipo de enlace. Esto es resuelto, apoyándose en el modelo de tres etapas propuesto por Ferrari y Robertson; en donde la banda D Raman es atribuida a enlaces dobles conjugados C=C oléfinicos que sustituyen a los enlaces C=C en anillos, para las muestras sometidas a un mayor bombardeo iónico. Finalmente, se proponen estudios adicionales del enlazamiento presente en las películas con el objeto de corroborar la estructura de enlace propuesta.

Especroscopía de Emisión Óptica del plasma en el depósito de nitruro de carbono.

Se detectó en el plasma la presencia de nitrógeno (N_2 , N_2^+ y N), CN y HCN a través de la identificación de sus líneas de emisión. Siendo los principales procesos en la descarga la excitación por impacto con un electrón o la recombinación radiativa de un electrón con un ión molecular N_2^+ así como la recombinación de dos átomos de nitrógeno en estado base y un tercer cuerpo, por ejemplo una superficie, para los sistemas del nitrógeno molecular, electrónico Se encontró un aumento en la intensidad de emisión normalizada de las líneas con el aumento de la proporción de argón en la cámara corroborando el efecto benéfico de este gas noble como gas espurreante. como probablemente (en una aproximación sencilla) lo hagan las densidades de estos radicales en la fase gaseosa. La presencia del sistema violeta del CN indica que esta especie es removida del blanco (o de la película en crecimiento) durante el bombardeo iónico. Hecho que corrobora que el espurreo químico de nitrógeno esta presente durante el depósito [166]. Se observó que la intensidad de las líneas disminuía con el aumento de la temperatura del sustrato, Sugiriendo que el espurreo químico del sustrato es un proceso activado térmicamente, lo que ha sido observado bajo condiciones diferentes de preparación en otros sistemas de espurreo DC [83, 86, 87]. Un resultado relevante en el estudio de las películas de C_xN_y y de los plasmas asociados es que no se encontró una correlación entre las intensidades de emisión de las líneas normalizadas y las propiedades de las películas. Lo cual es explicado porque las intensidades de emisión de las líneas están relacionados con parámetros relacionados con el bombardeo iónico (la densidad de los iones, energía de los estados excitados y el voltaje del plasma), mientras que el crecimiento de C_xN_y no esta controlado directamente por dicho bombardeo pero si por procesos que ocurren en la superficie en crecimiento. Finalmente, en cuanto al interés inicial sobre el material hipotético superduro β - C_3N_4 , puede decirse lo siguiente: debido a la baja ionicidad del enlace C-N (igual a 0.03), se ve poco probable que procesos de relajación inducidos por temperatura o iones asistan la formación de cristalitos con enlaces tipo sp^3 en la misma extensión que para un material con un enlace más iónico. por ejemplo el c-BN, cuya ionicidad es de 0.48 [209]. La presencia del bombardeo iónico por muy ligero que sea (o por efecto de la temperatura) resulta en películas sub-estequiométricas, con respecto al C_3N_4 , debido al espurreo químico de especies conteniendo nitrógeno y nitrógeno molecular. Además, la estructura del enlace de las películas resultó más bien en enlaces del carbono sp^2 , que en los enlaces sp^3 requeridos para el C_3N_4 cristalino de alta densidad.

6.2 Películas de nitruro de boro.

Tasa de depósito.

La mayoría de las películas con contenidos apreciables de fase cúbica tienen una tasa de depósito menor de 65 Å/min., lo cual está relacionado con el alto esfuerzo biaxial compresivo que posee el c-BN, el cual es típicamente del orden de 5 a 10 GPa, incluso se han observado valores máximos de hasta 28 GPa [1]. Las tasas de depósito bajas, así como la baja adherencia son debidas en parte debido a este alto esfuerzo, pero también por la estructura especial de la interfase entre el sustrato y la película de c-BN. Estudios de Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) de la sección transversal de una película de c-BN sobre silicio revelaron que las películas se depositaban por capas en el siguiente orden: BN amorfo/h-BN/c-BN/h-BN [54, 55, 207]. Un análisis desde un punto de vista mecánico, del sistema sustrato/capa de nucleación/interfase c-BN reveló que la capa de nucleación texturizada, de h-BN, era el enlace más débil del sistema [208].

En cuanto a la influencia de los parámetros de depósito sobre la tasa de depósito, se observó un aumento gradual de su valor con la potencia del plasma (figura 5.2.5). Este aumento está relacionado con una mayor densidad de corriente que circula por el plasma la cual es proporcional al número de iones. Este incremento resulta en un aumento simultáneo del número de partículas espurreadas del blanco y del bombardeo iónico de la película. Por lo tanto, la tasa de depósito neta es afectada por el bombardeo iónico sobre la película. El incremento de la temperatura del sustrato provocó un aumento de la tasa de depósito, siempre y cuando la potencia del plasma fuera lo suficientemente grande, de lo contrario había una disminución (figura 5.2.4). Una vez que el plasma provee la cantidad suficiente de iones, el aumento de la temperatura del sustrato activa procesos como la difusión de las especies a través de la superficie o del bulto que permiten la formación de películas más gruesas. También se encontró, que una pequeña incorporación de argón a la mezcla de gases en la cámara fue suficiente para elevar la tasa de depósito de las películas (figura 5.2.6). Lo cual está relacionado con el aumento del espurreo del blanco, ya que en general la eficiencia de espurreo de los gases reactivos es menor que la de los gases nobles [5]. La disminución de la tasa de depósito con el aumento en la presión dentro de la cámara (figura 5.2.7), está relacionado con la disminución de la trayectoria libre medio de las partículas en el plasma y un aumento en el número de colisiones entre ellas que repercute en menos especies incorporándose a la película. El aumento en el voltaje aplicado al sustrato, provocó una disminución en la tasa de depósito de las películas (figura 5.2.8), lo cual es relacionado a un mayor bombardeo iónico de la superficie en crecimiento y a un aumento del contenido de fase cúbica [40, 41, 42]. Debido, a las consideraciones inicialmente mencionadas en esta discusión el proceso de formación de c-BN no permite el depósito de películas gruesas.

Índice de refracción.

El valor del índice de refracción para flujos de argón bajos o igual a cero (figura 5.3.3) coincide con los valores reportados para materiales con un alto contenido de fase cúbica (2.117 a 589.3 nm, 2.12 a 600 nm y 2.1 a 632.8 nm) [1, 9, 11]. Las películas correspondientes fueron transparentes en el visible y estequiométricas (figura 5.3.4). Estos resultados sugieren que la banda de absorción infrarroja observada en el intervalo de 1060 a 1100 cm^{-1} corresponde al c-BN y no al SiO_2 , ya que una gran cantidad de este material,

implicaría un índice de refracción de valor menor a 1.46 [175]. A mayores flujos de argón se obtuvieron películas con altos índices de refracción, de color café claro u oscuras y no estequiométricas. Un comportamiento similar ha sido observado empleando otros sistemas de espurreo a diferentes razones de Ar y N₂, en los cuales el sustrato se polarizó con una fuente de poder RF y se empleó un electromagneto para aumentar la densidad del plasma [55, 56]. Además, hay un aumento en la trayectoria recorrida por los electrones y por ende una mayor ionización tanto del argón como del nitrógeno. De acuerdo al modelo de Hahn que relaciona el flujo de iones con el momentum por átomo condensado (p/a) [120], una mayor ionización implicaría un mayor flujo iónico y con este un mayor valor de (p/a). Aunque esto implica, que hay un flujo crítico arriba del cual BN cúbico es producido en sistemas de espurreo independientemente del método de espurreo (DC o RF), tipo de polarización del sustrato (DC o RF) y producción del plasma. Es interesante notar, que a pesar de que en el presente trabajo se polarizó el sustrato con corriente directa (una manera no muy eficiente para variar el bombardeo iónico, dado el efecto de blindaje del depósito aislante), se logró obtener películas con altos contenidos de fase cúbica por espurreo con magnetrón balanceado, sin un aumento de la ionización. Esto podría confirmar el punto de vista, de que la intensidad del bombardeo necesaria durante la etapa de crecimiento es más baja (en términos de momentum por átomo condensado) que durante la etapa de nucleación del nitruro de boro cúbico. Ya que el voltaje de polarización DC sentido por el plasma decae por la formación de la capa altamente aislante de BN, disminuyendo por lo menos la energía de los iones incidentes y por lo tanto su momentum conforme la película crece.

Análisis FTIR.

Las fases presentes en las películas de nitruro de boro fueron identificadas por la presencia de los modos de vibración en el espectro infrarrojo correspondientes. Para la fase hexagonal se identificaron: el modo E_{1u} asociado a la vibración de estiramiento B-N-B en el plano asociado a la banda centrada en 1367 -1400 cm⁻¹ y el modo A_{2u} asociado a la vibración de flexión B-N-B fuera del plano asociado a la banda centrada en 783-800 cm⁻¹ [1, 9, 11, 123]. La absorción en estas bandas indica que el material está enlazado sp². La fase cúbica tiene un modo activo en el infrarrojo, el T₂ asociado a la banda centrada en 1050-1110 cm⁻¹ [9, 11, 123, 117]. La presencia de esta banda indica que el material está enlazado sp³, lo cual junto con la composición casi estequiométrica (0.9 = BN = 1.1) y la existencia de las reflexiones asignadas a c-BN en el patrón de difracción de las películas, son requerimientos propuestos para la existencia de la fase cúbica [1]. No obstante, a pesar de que el patrón de difracción de las películas preparadas en este trabajo presentó dificultades para su plena identificación³, se presentan pruebas para afirmar que se obtuvo el material con un alto contenido de dicha fase. Por un lado, ya fue mencionado dentro de esta discusión, que se obtuvieron películas estequiométricas con índices de refracción cercano al reportado para material con un alto contenido de fase cúbica. Por otro lado, los resultados de la Espectroscopía de electrones Auger para las películas sintetizadas, permitió la plena identificación de los espectros asociados tanto a nitruro de boro hexagonal (figura 5.7.3) como a nitruro de boro cúbico (figuras 5.7.1 y 5.7.2).

³ La intensidad de las señales de difracción es débil para los elementos ligeros como B y N, lo que unido al poco espesor de las películas condujo a que los picos de difracción de rayos X fueran apenas distinguibles.

Una vez, que se identificaron las fases presentes en las películas de nitruro de boro se procedió al cálculo del porcentaje de fase cúbica presente. En la revisión de la literatura sobre este material, una gran parte de los reportes sobre el contenido de fase cúbica C_{BN} esta basado en la razón de intensidades de absorción entre los picos cúbico (I_c) y hexagonal (I_h) [41, 117, 118] o por la razón $C_{BN} = (I_c/(I_c+I_h)) \times 100$ [120, 121, 122]. Desafortunadamente, el parámetro C_{BN} sobrestima el contenido de c-BN en alrededor de un 5% [119]. Sin embargo, en el caso de que se requiera estudiar el comportamiento de C_{BN} con respecto a ciertas variables, condiciones de depósito, composición y propiedades físicas de las películas el valor calculado, de esta manera, resulta ser suficientemente exacto. Una estimación más aproximada al contenido de osciladores sp^3 , asociados a la fase cúbica, es dada por Jäger *et al.* [123]. En esta estimación se considera la influencia del efecto de interferencia de la película delgada (a través del espesor) sobre el espectro de transmisión y la ausencia de una correlación lineal entre la intensidad de transmisión y la concentración [108]. También, lo que es más importante, Jäger *et al.* toman en cuenta la diferencia de densidad entre las fases hexagonal y cúbica, y la diferencia en la fuerza del oscilador entre los modos activos IR asociados a 1080 y 1390 cm^{-1} . Hackenberger utilizó este método y reportó contenidos de hasta 96% de fase cúbica en las películas de BN preparadas por evaporación asistida por iones [11]. En el presente trabajo, se partió del trabajo de Jäger *et al.* para obtener el contenido de fase cúbica en las películas de nitruro de boro a partir de la Ley de Lambert-Beer y del coeficiente de absorción de Einstein. En el cálculo se tomó en cuenta, a diferencia de Jäger *et al.* y Hackenberger, el índice de refracción de las películas. Una vez obtenida la ecuación que relaciona la intensidad relativa de absorción de la fase cúbica determinada experimentalmente con el porcentaje de osciladores sp^3 calculado teóricamente, este último se relacionó con las condiciones de depósito y las propiedades de las películas sintetizadas. Cabe mencionar, que se obtuvo un contenido de fase cúbica máximo del 97 %, más alto que el reportado por Jäger *et al.* (63%) quienes también prepararon las películas de BN por espurreo RF con magnetrón. Las diferencias en los resultados son atribuidas a las diferencias en las condiciones de preparación y no al cálculo empleado.

Por último, se obtuvo una estimación del momento dipolar promedio de la molécula de BN y su relación con el porcentaje de osciladores sp^3 . Para las películas de h/c-BN el momento dipolar disminuyó monotónicamente con el aumento de la constante T_c (figura 5.4.6) que relaciona el porcentaje de osciladores sp^3 con la intensidad de absorción (ecuación 5.4.13). Para estas películas, se asoció un momento dipolar promedio mayor para aquellas películas con un menor contenido de fase cúbica (ver Tablas 5.4.4 y 5.4.5). De hecho, los valores más altos del momento dipolar promedio de la molécula de BN, fueron observados para las películas hexagonales (figura 5.4.4). La interpretación de estos resultados requiere considerar, primero que todo que se partió del modelo simple del oscilador armónico y que en un sólido las moléculas están lo suficientemente cerca que se afectan mutuamente por campos de corto alcance. En la estructura hexagonal, hay una mayor separación de la densidad de carga en el dipolo que en la estructura cúbica más densa, lo que es reflejado en un momento dipolar promedio de la molécula de BN mayor. Las diferencias en el valor del momento dipolar para las dos estructuras se asocia a la diferencia en la fuerza de los osciladores (relación entre la concentración de osciladores y la intensidad del modo de absorción) correspondientes.

Espectroscopía de emisión óptica.

El análisis del plasma durante el depósito de las películas de nitruro de boro permitió identificar a las especies emisoras presentes en la fase gaseosa. Fueron identificadas las bandas asociadas a los sistemas del nitrógeno molecular, nitrógeno atómico y del ion N_2^+ como en el caso del nitruro de carbono (figura 5.9.4). Además, se identificó una banda centrada en 499.5 nm correspondiente a la emisión del átomo de boro del segundo armónico, la banda correspondiente a la emisión del primer armónico se centra en 249.5 nm [203]. La banda observada del boro llega a ser más notoria a medida que el flujo de argón dentro de la cámara es aumentado. Asumiendo que la intensidad de emisión normalizada de una especie da una estimación de su concentración en el plasma; se observó una disminución en la concentración de nitrógeno atómico como del ion molecular N_2^+ con el aumento en la proporción de argón en la mezcla de gases (figura 5.9.5). Para el ión, esta alcanzó un valor máximo cuando se usó solo nitrógeno. Mientras que para el boro su concentración aumento. Lo que esta de acuerdo con el mecanismo de subplantación mencionado más adelante, en el cual se propone la importancia de la subplantación del boro por otros iones dentro de capas más internas en la película.

A diferencia del caso del nitruro de carbono, fue posible monitorear la microestructura de las películas a través de la razón de intensidades de emisión (figuras 5.9.5-5.9.12). Esto es, fue posible relacionar la razón entre las intensidades de emisión de las bandas de N_2^+ y del boro ($I_{391}/I_{499.5}$) con la fracción de fase cúbica presente en las películas. Nuevamente, estos resultados fueron consistentes con el modelo propuesto para el crecimiento de c-BN, ya que este es gobernado por el bombardeo ionico el cual esta relacionado con la energía y número de los iones, voltaje del plasma y estos parámetros están relacionados directamente con la intensidad de las líneas de emisión del plasma.

Se observó la gran influencia de los parámetros de depósito sobre el contenido de fase cúbica en las películas de BN (figuras 5.4.8-5.4.14). Se determinó un umbral en los valores de dichos parámetros para la formación de material cúbico, por abajo del cual se obtiene sólo material hexagonal. Esto es, se requiere trabajar en el sistema de espurreo con magnetron a potencias del plasma mayores a 150 W, a razones de flujo entre Ar y N_2 menores a 1, a temperaturas por arriba de 150 °C, a presiones por debajo de 9 mTorr y aplicando un voltaje de polarización negativo al sustrato mayor a 50 V. Estos resultados son un reflejo de que los procesos durante el depósito de c-BN son determinados por el bombardeo ionico y la temperatura del sustrato; situación observada por otros autores [40, 41, 42]. A mayores potencias en el plasma y voltajes de polarización del sustrato, mayor será el bombardeo por parte de los iones sobre la película y más alto su contenido de fase cúbica. A bajas proporciones de argón en la mezcla de gases, cuando casi sólo nitrógeno es usado, hay reportes de que la temperatura electrónica crece y por lo tanto el grado de ionización [174]; así, el flujo de iones nitrógeno sobre la superficie, otra variable que afecta el bombardeo ionico, se incrementa y con esto el contenido de fase cúbica. Sin embargo, si se usa sólo nitrógeno como gas de espurreo y reactante, la tasa de depósito desciende notoriamente (figura 5.2.6) sugiriendo que se alcanza el régimen de reespurreo. Debido a que el intervalo de exploración de temperaturas fue corto (22-350 °C), no se encontró un límite superior para la formación de c-BN. En la literatura existen reportes de crecimiento de c-BN aún para $T = 1300$ °C [1]. El rango de presión óptimo para la formación de c-BN fue entre $2 < P_{dep} < 6$ mTorr, una presión por encima de este intervalo esta relacionada con una trayectoria libre media menor a la distancia entre el blanco y el sustrato y un número promedio de choques entre partículas mayor, lo que repercute en un menor número de

especies que alcanzan al sustrato (menor bombardeo). Dependiendo del sistema de preparación empleado, el umbral en los parámetros de depósito para la formación de c-BN resulta diferente [50, 52, 54, 5556, 58, 5960, 61, 62]. No obstante, los mecanismos primarios de crecimiento de las películas son comunes. Estos son dominados por el bombardeo iónico y la temperatura del sustrato. El crecimiento de c-BN puede ser descrito por el *modelo de subplantación*, en el cual los iones tienen suficiente energía para penetrar la capa atómica superficial y dar lugar al crecimiento por debajo de la superficie [209]. Bajo ciertas condiciones (de energía $E = 1.5$ keV y razones de flujo ion/átomo) los iones son lo suficientemente energéticos para penetrar la capa atómica superficial de la película. Este proceso de subplantación crea esfuerzos compresivos en la película y lo que es más importante da lugar a una alta densificación. Como resultado de esto, los átomos del sólido son desplazados de sus posiciones en la red, forman defectos o abandonan la superficie. Los iones incidentes son ya sea retrodispersados o incorporados dentro de la superficie, o alcanzan la superficie otra vez por difusión. Ya que durante las primeras colisiones de un ion incidente, se transfiere una cantidad considerable de energía a los átomos del blanco, los átomos golpeados (knock-on atoms) también pueden causar los procesos mencionados; causando colisiones en cascada. En la medida que los iones primarios y los átomos golpeados no desplacen a otros átomos la energía adquirida será disipada por fonones (formación de *espigas térmicas*). Durante el proceso de relajación de las espigas térmicas los defectos, creados durante las colisiones en cascada, pueden recombinarse. Ya que el proceso de depósito es asistido por iones, la subplantación procede indirectamente por golpe (knock-on) creándose vacancias e intersticios en el sólido. Los intersticios incrementan la densidad directamente, mientras que los pares vacancia-intersticio no producen un cambio neto en la densidad. Este último se da, sólo si las vacancias, situadas cercanas a la superficie, son llenadas con subsecuentes intersticios. Estos defectos, una vez creados, pueden recombinarse, condensarse y relajarse. Los intersticios una vez creados, son muy móviles a 200 °C y pueden recombinarse localmente con vacancias para dar una estructura diferente. Alternativamente, los intersticios pueden condensarse con otros intersticios para formar defectos extendidos. Estos dos procesos son los precursores para la formación de la red de c-BN, cuando su concentración excede algún umbral, ellos inducen una transformación local de h-BN a c-BN. En el presente trabajo, dicho umbral es observado. El proceso de relajación por la formación de espigas térmicas, es a través de la recombinación de defectos que han sido creados durante las colisiones en cascada. Sin embargo, el argón y el nitrógeno no pueden causar la densificación de la película, ya que el nitrógeno en exceso (al igual que el argón) no permanecen dentro del interior de la película sino que regresan a la superficie por difusión. Por lo tanto, la cantidad decisiva es la probabilidad de que un ión incidente subplante un átomo de boro dentro de capas más profundas [1]. Otros modelos propuestos para la formación de c-BN no explican el re-espurreo de la película o las temperaturas relativamente bajas a las cuales se obtuvo la fase cúbica. Por ejemplo, el modelo de espurreo preferencial de sitios sp^2 de Reinke *et al.* [40] propone el incremento de la fase cúbica con la energía de los iones, sin embargo, se observó un máximo en el contenido de c-BN para una determinada potencia del plasma y un voltaje de polarización, el cual decreció al aumentar ambos parámetros de depósito. El modelo de McKenzie [210] propone que el depósito asistido por iones crea esfuerzos compresivos y que el c-BN se forma sólo si el esfuerzo compresivo excede un valor crítico, tal que la componente hidrostática del esfuerzo causa una transición de fase cuasi-termodinámica a la fase más densa c-BN. El modelo es consistente con el diagrama de fases

de Bundy-Wentorf (ver figura 1.3). Sin embargo, no es claro que el modelo de esfuerzo sea compatible con el diagrama de fase de Bartl et al. y Solozhenko [1] el cual sugiere que el c-BN podría ser la fase estable a bajas presiones y temperaturas. Además, una transformación martensítica directa de h-BN a c-BN queda excluida por el límite de temperaturas inferior, de 150 °C.

La influencia del sustrato sobre la formación de c-BN fue estudiada, depositando BN sobre aluminio y acero a las condiciones que produjeron altos contenidos de fase cúbica para el silicio. Los espectros de reflectancia FTIR fueron usados para estudiar la estructura de enlace (figuras 5.4.15 y 5.4.16). Se observó que a altos voltajes de polarización se producía una mezcla de fases en el sustrato de aluminio, ya que se encontraron unas bandas a números de onda no asociados al nitruro de boro, una centrada a 670 cm^{-1} podría estar asociada al AlN [120]. Independientemente, de las propiedades mecánicas de cada sustrato fue posible depositar c-BN sobre ellos. El contenido de c-BN varió de sustrato a sustrato, siendo mayor para el aluminio, lo cual podría ser un reflejo de la influencia de la morfología del sustrato en la nucleación del c-BN. Cabe mencionar, que el contenido de fase cúbica reportado sobre aluminio y acero es obtenido directamente de las medidas de reflectancia sin corrección. De hacer esta, de manera semejante al caso del silicio podría reflejar valores más exactos.

Resumiendo, en la preparación de las películas de nitruro de boro, las tasas de depósito bajas y la baja adherencia son debidas en parte debido a este esfuerzo alto, pero también por la estructura especial de la interfase entre el sustrato y la película de c-BN. Se sugiere un estudio fisicoquímico del sistema sustrato/película con el objeto de analizar las causas de las tasas bajas y la mala adherencia de las películas. El bombardeo iónico es determinante en el valor de la tasa de depósito, como es sugerido por la dependencia con los parámetros de depósito. Es posible obtener películas estequiométricas, transparentes en el visible con índices de refracción cercanos a los reportados en la literatura. Para estas películas se identificó la fase cúbica presente en los espectros de absorción FTIR y en el espectro de electrones Auger. Con el objeto de tomar en cuenta la fuerza de los diferentes osciladores sp^2 y sp^3 , el índice de refracción, densidad y espesor de las películas se propone un cálculo diferente del porcentaje de osciladores sp^3 a partir de las absorbancias IR medidas. Se encuentra que el contenido de fase cúbica de las películas dependen del bombardeo iónico y de la temperatura del sustrato. El modelo de subplantación permite explicar la dependencia del crecimiento de c-BN con el bombardeo iónico. Se obtiene c-BN sobre otros sustratos y se propone estudiar la influencia de la morfología de la superficie de los diferentes sustratos, sobre el crecimiento del BN.

Los estudios llevados a cabo de emisión óptica, durante los depósitos de nitruro de boro revelan una correlación entre sus resultados y la microestructura de las películas. Resultados consistentes con el modelo de subplantación propuesto para el crecimiento de c-BN, ya que este es gobernado por el bombardeo iónico el cual está relacionado con la energía y número de los iones, voltaje del plasma y estos parámetros están relacionados directamente con la intensidad de las líneas de emisión del plasma.

CAPÍTULO 7. CONCLUSIONES.

Películas de nitruro de carbono

Se prepararon películas de nitruro de carbono sobre sustratos de silicio por espurreo reactivo con magnetrón, con un contenido de nitrógeno menor del 54%.

En el depósito de las películas de nitruro de carbono es determinante el fenómeno de ataque químico (espurreo químico) de las superficies en contacto con el plasma. Este fenómeno es activado tanto térmicamente como por el bombardeo de los iones presentes en el plasma.

La incorporación de nitrógeno en la película ha sido asociada con la presencia de CN, N, HCN y N_2^+ en el plasma.

La densidad de las partículas se relacionó directamente con contenidos de nitrógeno menores o iguales al 45 %, mientras que para porcentajes mayores de nitrógeno dicha correlación no existió.

El enlazamiento en las películas de nitruro de carbono fue controlado por el bombardeo de los iones y por la temperatura.

Las películas de nitruro de carbono sintetizadas sin bombardeo de iones fueron suaves (fáciles de rayar con pinzas metálicas), más porosas y contenían hidrógeno. Las películas preparadas bajo un voltaje aplicado al sustrato fueron menos porosas y con menor contenido de nitrógeno. La correlación encontrada entre el índice de refracción y las características del espectro infrarrojo en el intervalo de 1000-1800 cm^{-1} de estas películas, sugirió que un índice de refracción grande está relacionado con la existencia de un número grande de enlaces dobles conjugados. Sin embargo, para ambos tipos de películas el comportamiento de las razones I_D/I_G Raman e infrarroja diferente, con respecto a las condiciones de preparación y propiedades de las películas, sugiere que la activación de los modos Raman no es el principal mecanismo de activación de los modos de vibración en el infrarrojo. Se proponen otros tipos de estructuras, con enlaces dobles conjugados C=C y C=N, que junto con los enlaces nitrilo abren la posibilidad de tener anillos heteroatómicos de cinco y seis miembros presentes en las películas de nitruro de carbono. Los espectros infrarrojos de las muestras permiten suponer la presencia de enlaces simples del nitrógeno en una configuración trigonal sp^2 situados fuera de los anillos heteroatómicos.

El modelo de tres etapas propuesto por Ferrari y Robertson para explicar los cambios en el espectro Raman en función del cambio de fase de sp^2 a sp^3 , se encontró adecuado para explicar la relación entre el espectro Raman de las películas de nitruro de carbono preparadas en esta tesis con respecto a las propiedades de las películas y las condiciones de preparación. El modelo permite atribuir al bombardeo iónico el cambio de configuración de enlace sp^2 de anillos a grupos olefinicos. Lo que concordó con los resultados experimentales obtenidos, esto es, las películas sometidas a bombardeo fueron menos suaves, resultado que excluyó la formación de clusters grafiticos o de anillos aromáticos.

Se propone realizar estudios adicionales de EELS o RMN para determinar el contenido de enlazamiento sp^3 en las películas, lo que permitiría soportar más solidamente el modelo de Ferrari y Robertson.

Se corroboró la presencia del espurreo químico de nitrógeno durante el crecimiento de las películas, por la identificación de las líneas de emisión óptica de CN y HCN. La ausencia de correlación entre las características del plasma y las propiedades de las películas de nitruro

de carbono se debió a que el crecimiento de C_xN_y no está controlado directamente por el bombardeo de los iones pero si por procesos que ocurren en la superficie en crecimiento. La obtención de películas sub-estequiométricas en comparación al C_3N_4 es atribuida al espurreo químico de especies conteniendo nitrógeno y nitrógeno molecular. La razón de fondo se encuentra en la baja ionicidad del enlace C-N, la cual reduce la probabilidad de que los procesos de relajación inducidos por temperatura o iones asistan la formación de cristalitas con enlaces sp^3 en la misma extensión que para un material con un enlace más iónico, por ejemplo, el nitruro de boro.

A pesar de que, no se obtuvo nitruro de carbono cristalino o con la estequiometría del C_3N_4 , el presente trabajo de investigación aportó información relevante en el campo de estudio de este material. En particular, en el área del análisis de la microestructura de las películas y los procesos de formación de depósitos de nitruro de carbono, algunos de estos resultados fueron presentados en tres publicaciones internacionales [160, 165, 166] y en la Escuela de Superficies [186].

Películas de nitruro de boro.

Se sintetizaron películas de nitruro de boro estequiométricas sobre diferentes sustratos (silicio, aluminio y acero inoxidable) por espurreo RF reactivo con magnetrón, con altos contenidos de fase cúbica. Los cuales se obtuvieron, para las siguientes condiciones de depósito: $A = 0.25$, 350°C , 3.6 mTorr , -150 V , 250 W y 30 min .

Se obtuvieron tasas de depósito menores a $65\text{ \AA}/\text{min}$. pero se encontró que capas mas gruesas que 1600 \AA se despegaron de los sustratos, en parte por la existencia de altos esfuerzos biaxiales compresivos desarrollados en las películas que contenían altas concentraciones de c-BN, y en parte por enlaces mecánicos débiles entre la capa de nucleación y el sustrato. No obstante, fue posible maximizar la tasa de depósito de las películas tanto por el aumento simultáneo del número de partículas espurreadas del blanco y el grado de bombardeo iónico sobre las películas. Así mismo, se encontró que los procesos activados térmicamente juegan un papel muy importante durante los etapas iniciales de la nucleación y crecimiento de estos depósitos. Adicionalmente, se confirmó el punto de vista, de que la intensidad del bombardeo necesaria durante la etapa de crecimiento es más baja que durante la etapa de nucleación del c-BN.

Se midieron índices de refracción (2.1 a 632.8 nm) para las películas de nitruro de boro los cuales coinciden con los valores reportados en la literatura para materiales con un alto contenido de fase cúbica. Las películas correspondientes fueron transparentes en el visible y estequiométricas.

Se identificaron las fases presentes en las películas de nitruro de boro por la presencia de los modos de vibración en el espectro IR correspondientes. Se identificaron para la fase hexagonal: el modo E_{1u} asociado a la vibración de estiramiento B-N-B en el plano, asociado a la banda centrada en $1367\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$ y el modo A_{2u} asociado a la vibración de flexión B-N-B fuera del plano, relacionado a la banda centrada en $783\text{-}800\text{ cm}^{-1}$. La existencia de estas bandas indicó que el material esta enlazado sp^2 . Además, se identificó la fase cúbica por la presencia en el espectro IR, del modo de vibración T_2 asociado a la banda centrada en $1060\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$.

Se corroboró la presencia de la fase cúbica en las películas de nitruro de boro, por el logro de la estequiometría y el índice de refracción correspondiente para este tipo de material. También, por la identificación de dicha fase en el espectro de electrones Auger.

Se estimó el contenido de fase cúbica en las películas de nitruro de boro, a partir de la Ley de Lambert-Beer y del coeficiente de absorción de Einstein.

Se obtuvo una ecuación más precisa que relaciona la intensidad relativa de absorción IR de la fase cúbica, determinada experimentalmente, con el porcentaje de osciladores sp^3 calculado teóricamente.

Empleando esta ecuación se determinó las condiciones de preparación óptimas que permiten obtener altos contenidos de fase cúbica, hasta del 97%.

Así también, usando esta ecuación se logró calcular el momento dipolar promedio de la molécula de BN en la estructura hexagonal y cúbica aun cuando ambas fases estuvieran presentes en las películas; $\sim 2 \times 10^{-19}$ e.s.u. para la fase cúbica e igual o menor a 3×10^{-20} e.s.u. para la hexagonal. Se atribuye la diferencia en los valores anteriores, a la diferencia en la fuerza de los osciladores correspondientes a cada fase.

Se identificaron las especies N_2^+ , N y B presentes en la fase gaseosa, durante la preparación de las películas de nitruro de boro.

A diferencia del depósito de nitruro de carbono, fue posible relacionar la microestructura de las películas de nitruro de boro con la razón de las intensidades de emisión de las bandas de N_2^+ y del boro. Esto es, la fracción de fase cúbica presente en las películas aumentó conforme que la razón $I_{391}/I_{499.5}$ aumenta. Estos resultados fueron consistentes con el modelo de subplantación que ha sido propuesto para explicar el crecimiento del c-BN.

Se determinó que había un umbral en los valores de los parámetros de depósito para la formación de material cúbico, por abajo del cual solamente se obtuvo material hexagonal. Esto es, se requiere trabajar con potencias de plasma mayores a 150 W, a razones de flujo Ar / N_2 menores de uno, a temperaturas por arriba de 150 °C, a presiones por debajo de 9 mTorr y aplicando un voltaje de polarización negativo al sustrato mayor a 50 V. Dichos resultados permiten afirmar que el bombardeo iónico y la temperatura del sustrato son factores determinantes en los procesos durante el depósito de c-BN. Además, se determinó bajo que condiciones el régimen de re-espurreo de las películas empieza a ser importante.

Por último, acorde al interés inicial por la síntesis de nitruro de boro cúbico, se logró obtener películas delgadas de nitruro de boro cúbico, estequiométricas así como entender mejor el proceso de depósito correspondiente. Dichos logros fueron presentados en un artículo internacional [120] y en tres congresos nacionales e internacionales [152, 184 y 185].

APÉNDICE: *El oscilador armónico y la espectroscopia vibracional*

En esta aproximación al movimiento vibracional de una molécula diatómica, se simula la molécula por medio de un par de masas puntuales (M_1 y M_2) conectadas por un resorte ideal con constante de fuerza k . De la mecánica clásica, un resorte ideal es aquel en el que la fuerza es proporcional al desplazamiento y , dado que la energía potencial es función exclusiva de la distancia relativa, la función Lagrangiana para el movimiento interno del sistema es

$$L = \frac{1}{2} \mu \left(\frac{dq}{dt} \right)^2 - \frac{1}{2} k q^2 \quad (1)$$

Donde $q = r - r_e$ es el desplazamiento a partir de la distancia de equilibrio internuclear, $\mu = (M_1 M_2) / (M_1 + M_2)$ es la masa reducida del sistema. La ecuación de movimiento para este oscilador armónico unidimensional es

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{dq}{dt} \right) = - \frac{k}{\mu} q \quad (2)$$

las soluciones para esta ecuación son:

$$q = A \cos (k/\mu)^{1/2} t \quad (3)$$

El periodo τ es el tiempo requerido para completar una oscilación y es igual al recíproco de la frecuencia del oscilador ν . Si el tiempo t se incrementa desde algún valor inicial t_0 hasta el valor $t_0 + \tau$, q no debe cambiar. Esto es cierto solamente si el argumento de la función coseno se incrementa en 2π . Con lo anterior tenemos

$$q_0 = q_\tau = A \cos(k/\mu)^{1/2} t_0 = A \cos(k/\mu)^{1/2} (t_0 + \tau) \quad (4)$$

y

$$2\pi = \tau(k/\mu)^{1/2} \quad (5)$$

por tanto

$$\nu = \frac{1}{\tau} = \frac{1}{2\pi} (k/\mu)^{1/2} \quad (6)$$

Para resolver el problema en mecánica cuántica, primero se escribe la función Hamiltoniana H y después se transforma para obtener el operador adecuado \hat{H} . Así,

$$p_q = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}} = \mu \frac{dq}{dt} \quad (7)$$

$$H = \frac{1}{2\mu} p_q^2 + \frac{1}{2} k q^2 \quad (8)$$

y

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dq^2} + \frac{1}{2} kq^2 \quad (9)$$

Donde h es la constante de Planck y $\hbar = h/2\pi$.

Para encontrar las energías permitidas y las funciones de onda, deberá resolverse la ecuación de valores propios

$$H\Psi = E\Psi \quad (10)$$

Sustituyendo (9) en (10), $\alpha = 2\mu E/\hbar^2$, $\beta^2 = \mu k/\hbar^2$ y $\xi = (\beta)^{1/2} q$ [105]. Obtenemos

$$\frac{d^2}{d\xi^2} \Psi + (\alpha\beta^{-1} - \xi^2) \Psi = 0 \quad (11)$$

Analizando el comportamiento de Ψ para valores grandes de ξ , se tiene una solución de la forma

$$\Psi = u(\xi) \exp(-\xi^2/2) \quad (12)$$

Sí se sustituye la ec. (12) en la ec. (11), se observa que para que exista una solución de la forma (12), $u(\xi)$ debe satisfacer la ecuación

$$\frac{d^2 u}{d\xi^2} - 2\xi \frac{du}{d\xi} + (\alpha\beta^{-1} - 1) u = 0 \quad (13)$$

Que es la ecuación de Hermite, con $\alpha\beta^{-1} - 1 = 2\nu$, donde ν es un entero.

Las soluciones $u(\xi)$ se llaman polinomios de Hermite de grado ν , $H_\nu(\xi)$, y forman un conjunto ortogonal de funciones [106, 107]. Las correspondientes funciones de onda normalizadas para el oscilador armónico unidimensional son

$$\psi_\nu(q) = (\beta/\pi)^{1/4} (2^\nu \nu!)^{-1/2} H_\nu(\sqrt{\beta} q) \exp(-\beta q^2/2) \quad (14)$$

Debido a la restricción de que $\alpha\beta^{-1} - 1 = 2\nu$ para que existan soluciones aceptables para la ecuación (13), es sencillo demostrar que

$$E_\nu = \left(\nu + \frac{1}{2}\right) h\nu \quad (15)$$

Donde la energía del sistema se restringe al conjunto discreto de valores $1/2, 3/2, 5/2, \dots$ multiplicando la energía $h\nu$ asociada con la frecuencia clásica de oscilación.

En la espectroscopia infrarroja se observan transiciones entre los estados vibracionales permitidos. La regla de selección para transiciones dentro del contexto de la aproximación del oscilador armónico es $\Delta\nu = \pm 1$. Con esto, las transiciones permitidas están dadas por

$$\omega_\nu = (E_{\nu+1} - E_\nu) / hc \quad (16)$$

Donde $\omega_0 = \nu/c$ es la frecuencia de vibración fundamental en unidades de número de onda. Debido a que el espaciamento energético entre la mayoría de los niveles vibracionales es mucho mayor que KT a temperatura ambiente, sólo el estado vibracional más bajo tiene una población apreciable a esta temperatura.

Para moléculas reales hay que hacer una corrección del movimiento vibracional debido a la *no armonicidad* de la vibración. El efecto de la *no armonicidad* puede ser tratado cuantitativamente utilizando la teoría de perturbaciones [105]. Obteniéndose la expresión para la energía del ν -ésimo estado

$$\omega_\nu = \left(\nu + \frac{1}{2}\right) \omega_e - \omega_e x_e \left(\nu + \frac{1}{2}\right)^2 \quad (17)$$

ω_e es la energía vibracional de la molécula en ausencia de cualquier no armonicidad, $\omega_e x_e$ es la constante de no armonicidad. Ambas, pueden ser calculadas a partir de la frecuencia fundamental (ω_0) y las frecuencias de varios armónicos (transiciones con $\Delta\nu = \pm 2, 3, \dots$).

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1.	Elementos vecinos al carbono de la Tabla Periódica, materiales superduros del sistema B/C/N	6
Figura 1.2.	Las cuatro fases del BN	7
Figura 1.3.	Diagrama de fases del nitruro de boro	10
Figura 1.4.	Módulo de bulto en función de la longitud de enlace para algunos compuestos IV-IV, III-V y II-V	12
Figura 1.5.	Estructura del β - C_3N_4 propuesta por Liu y Cohen	14
Figura 2.1.	Dibujo esquemático de un sistema de espurreo tipo diodo, diagrama de un cátodo plano tipo magnetrón	22
Figura 2.2.	Trayectoria electrónica bajo un campo magnético perpendicular al campo eléctrico	24
Figura 2.3.	Conexión entre la fuente RF y los electrodos a través de una red de ajuste de impedancias	27
Figura 3.1.1.	Esquema del funcionamiento del perfilómetro	31
Figura 3.2.1.	Esquema de las principales partes de un elipsómetro	33
Figura 3.3.1.	Cadena formada de partículas idénticas	40
Figura 3.3.2.	Vibraciones transversas de una cadena unidimensional	40
Figura 3.3.3.	Ramas óptica y acústica de la relación de dispersión para una red unidimensional	42
Figura 3.3.4.	Interferómetro de Michelson	44
Figura 3.4.1.	Esquema simplificado de la dispersión de la luz por una muestra	48
Figura 3.4.2.	Diagrama de energía para los procesos Stokes y anti-Stokes	49
Figura 3.4.3.	Esquema de un espectrómetro de MicroRaman	52
Figura 3.5.1.	Experimento RBS idealizado, arreglo experimental y espectro RBS para una película	53
Figura 3.5.2.	Representación gráfica de la energía perdida por partículas a lo largo de las trayectorias de entrada y salida a través de una muestra	55
Figura 3.5.3.	Esquema que muestra la correspondencia entre una capa superficial y su espectro RBS resultante	57
Figura 3.5.4.	Esquema que muestra la correspondencia entre una muestra de dos componentes y su espectro RBS resultante	59
Figura 3.6.1.	Señales que se originan en la superficie de una muestra al interactuar con un haz de electrones de alta energía	61
Figura 3.6.2.	Principios de operación de un sistema detector de estado-sólido	63
Figura 3.6.3.	Proceso básico de detección por el cual se lleva a cabo la conversión de energía fotónica a señal eléctrica	64
Figura 3.7.1.	Esquema para el proceso de emisión Auger y de fluorescencia de rayos X	66
Figura 3.7.2.	Diagrama de niveles de energía describiendo el proceso de emisión de electrones Auger y de fotoelectrones	67
Figura 3.7.3.	Diagrama de un espectrómetro Auger	69
Figura 3.8.1.	Difracción de rayos X por planos de átomos separados una distancia d ..	72
Figura 3.8.2.	Diagrama de una cámara de difracción de rayos X y espectros de difracción para una muestra cristalina y una amorfa	73

Figura 3.9.1.	Montajes de Ebert y Czerny-Turner para monocromadores	78
Figura 4.1.1.	Diagrama del sistema de espurreo de depósito por espurreo Reactivo con Magnetron	80
Figura 4.1.2.	Diagrama del sistema de vacío	81
Figura 5.1.1.	Perfil típico de una película de C_xN_y	98
Figura 5.1.2.	Perfil típico de una película de BN	99
Figura 5.2.1.	Tasa de depósito en función de la temperatura del sustrato para las películas de C_xN_y para diferentes voltajes de polarización	100
Figura 5.2.2.	Tasa de depósito en función de la potencia del plasma para las películas de C_xN_y	101
Figura 5.2.3.	Tasa de depósito en función de la razón de flujos para las películas de C_xN_y	101
Figura 5.2.4.	Tasa de depósito en función de la temperatura del sustrato para las películas de BN	102
Figura 5.2.5.	Tasa de depósito en función de la potencia del plasma para las películas de BN	103
Figura 5.2.6.	Tasa de depósito en función de la razón de flujos para las películas de BN	103
Figura 5.2.7.	Tasa de depósito en función de la razón de la presión de depósito para las películas de BN	104
Figura 5.2.8.	Tasa de depósito en función del voltaje de polarización para películas de BN	104
Figura 5.3.1.	Índice de refracción en función de la razón de flujos para películas de C_xN_y	105
Figura 5.3.2.	Índice de refracción en función de la fracción de nitrógeno en las películas de C_xN_y	106
Figura 5.3.3.	Índice de refracción en función de la razón de flujos para películas de BN	107
Figura 5.3.4.	Índice de refracción en función de la razón atómica B/N para películas de BN	108
Figura 5.4.1.	Espectros de absorción infrarroja de las películas de CN a diferentes temperaturas de depósito y -200 V	113
Figura 5.4.2.	Espectros de absorción infrarroja de las películas de CN a diferentes temperaturas de depósito, a 0 V	114
Figura 5.4.3.	Posición del máximo de la banda IR (900-1800 cm^{-1}) de las películas de CN preparadas a diferentes voltajes de polarización	115
Figura 5.4.4.	Posición del máximo de la banda IR (900-1800 cm^{-1}) de las películas de CN preparadas a diferentes temperaturas	115
Figura 5.4.5.	Ajuste a dos curvas Gaussianas de la banda (900-1800 cm^{-1}) del espectro IR para la muestra CNsp16ar	116
Figura 5.4.6.	Posición de la banda D del espectro FTIR ajustado, en función de la temperatura de depósito para muestras preparadas con y sin voltaje de polarización	116
Figura 5.4.7.	Posición de la banda G del espectro FTIR ajustado, en función de la temperatura de depósito para muestras preparadas a -400 V	117

Figura 5.4.8.	Razón de intensidades I_D/I_G de los espectros FTIR ajustados en función de la temperatura de depósito, para muestras preparadas con y sin voltaje de polarización	117
Figura 5.4.9.	Posición de las bandas D y G del espectro FTIR ajustado, en función del voltaje de polarización	118
Figura 5.4.10.	Razón de intensidades I_D/I_G de los espectros FTIR ajustados en función del voltaje de polarización para muestras preparadas a 400 °C	118
Figura 5.4.11.	Posición de las bandas D y G del espectro FTIR ajustado, en función del índice de refracción de las películas de C_xN_y	119
Figura 5.4.12.	Razón de intensidades I_D/I_G de los espectros FTIR ajustados en función del índice de refracción de las películas de C_xN_y	119
Figura 5.4.13.	Espectro infrarrojo antes y después de recocer una muestra de C_xN_y preparada a -200 V	120
Figura 5.4.14.	Espectro infrarrojo antes y después de recocer una muestra de C_xN_y preparada a 0 V	121
Figura 5.4.1 [*] .	Espectros de absorción infrarroja de las películas de BN depositadas sobre silicio a diferentes potencias de radiofrecuencia	127
Figura 5.4.2 [*] .	% de osciladores sp^3 en función de la intensidad relativa de absorción de la fase cúbica para las películas de h/c-BN	128
Figura 5.4.3 [*] .	Logaritmo de % de osciladores sp^3 en función del logaritmo de la intensidad relativa de absorción de la fase cúbica para las películas de h/c-BN	129
Figura 5.4.4 [*] .	Momento dipolar promedio de la molécula de BN en función de la constante de calibración T_h para las películas de h-BN	129
Figura 5.4.5 [*] .	Momento dipolar promedio de la molécula de BN en función de T_h^{-1} para las películas de h-BN	130
Figura 5.4.6 [*] .	Momento dipolar promedio de la molécula de BN en función de la constante de calibración T_c para las películas de h/c-BN	130
Figura 5.4.7 [*] .	Momento dipolar promedio de la molécula de BN en función de T_c^{-1} para las películas de h/c-BN	131
Figura 5.4.8 [*] .	Contenido de fase cúbica de las películas de BN en función de la potencia de radiofrecuencia	132
Figura 5.4.9 [*] .	Contenido de fase cúbica de las películas de BN en función de la razón de flujos	133
Figura 5.4.10 [*] .	Contenido de fase cúbica de las películas de BN en función de la temperatura de depósito	133
Figura 5.4.11 [*] .	Contenido de fase cúbica de las películas de BN en función de la presión de depósito	134
Figura 5.4.12 [*] .	Contenido de fase cúbica de las películas de BN depositadas sobre diferentes sustratos	134
Figura 5.4.13 [*] .	Espectro de absorbancia FTIR de películas de BN depositadas sobre silicio a diferentes razones de flujo	135
Figura 5.4.14 [*] .	Espectro de absorbancia FTIR de películas de BN depositadas sobre silicio a diferentes temperaturas de depósito	136
Figura 5.4.15 [*] .	Espectro de reflectancia infrarroja de películas de BN depositadas sobre aluminio a diferentes voltajes de polarización	137

Figura 5.4.16.	Espectro de reflectancia infrarroja de películas de BN depositadas sobre acero a diferentes voltajes de polarización	138
Figura 5.4.17.	Contenido de fase cúbica de las películas de BN en función de su índice de refracción	139
Figura 5.5.1.	Espectros Raman de dos muestras de CN preparadas a 20 mTorr y 57 W	143
Figura 5.5.2.	Espectro Raman ajustado a dos curvas Gaussianas de la muestra CNsp14 preparada a -200 V	144
Figura 5.5.3.	Posición de las bandas D y G en función de la temperatura de depósito para las películas de C_xN_y	145
Figura 5.5.4.	Razón I_D/I_G en función de la temperatura de depósito para las películas de C_xN_y preparadas con y sin voltaje de polarización	145
Figura 5.5.5.	Posición de las bandas D y G en función del voltaje de polarización para las películas de C_xN_y preparadas a 400 °C	146
Figura 5.5.6.	Razón I_D/I_G en función del voltaje de polarización para las películas de C_xN_y preparadas a 400 °C	146
Figura 5.5.7.	Razón I_D/I_G en función de la fracción de nitrógeno en las películas de C_xN_y preparadas con y sin voltaje de polarización	147
Figura 5.5.8.	Posición de las bandas D y G en función del contenido de nitrógeno en las películas de C_xN_y preparadas a -200 V	147
Figura 5.5.9.	Razón I_D/I_G en función del índice de refracción de las películas de C_xN_y preparadas aplicando un voltaje de polarización al sustrato	148
Figura 5.5.10.	Espectro Raman de una muestra de C_xN_y antes y después de ser recocida a 400 °C	148
Figura 5.6.1.	Fracción de nitrógeno en función de la razón de flujos para las películas de C_xN_y preparadas a 150 °C	150
Figura 5.6.2.	Fracción de nitrógeno en función del voltaje de polarización para las películas de C_xN_y preparadas a temperatura ambiente	151
Figura 5.6.3.	Fracción de nitrógeno en función de la temperatura del sustrato para las películas de C_xN_y preparadas a -200 V	151
Figura 5.6.4.	Fracción de nitrógeno en función de la potencia en el plasma para las películas de C_xN_y	152
Figura 5.6.5.	Razón atómica (B/N) en función de la razón de flujos Ar y N_2 para las películas de BN	153
Figura 5.6.6.	Razón atómica (B/N) en función de la temperatura del sustrato para las películas de BN	154
Figura 5.6.7.	Razón atómica (B/N) en función de la presión de depósito para las películas de BN	154
Figura 5.6.8.	Razón atómica (B/N) en función del voltaje de polarización para las películas de BN	155
Figura 5.6.9.	Razón atómica (B/N) en función de la potencia en el plasma para las películas de BN	155
Figura 5.6.10.	Espectro de retrodispersión de un haz iónico de $^4He^+$ de 1.94 MeV sobre la película delgada de CNsp26.hrf depositada sobre silicio	157

Figura 5.6.11.	Espectro de retrodispersión de un haz iónico de ${}^4\text{He}^+$ de 2 MeV sobre la película delgada de CNsp6 depositada sobre silicio	158
Figura 5.6.12.	Fracción de nitrógeno en las películas como una función de la razón de flujos Ar y N_2 para muestras de C_xN_y preparadas a 150 °C y -200 V	159
Figura 5.6.13.	Tasa de depósito en función de la fracción de nitrógeno en las películas de C_xN_y preparadas a 150 °C y -200 V	159
Figura 5.7.1.	Espectro Auger para la película de BNsp18 depositada sobre silicio (117 nA y 10 keV)	162
Figura 5.7.2.	Espectro Auger para la película de BNsp18 depositada sobre silicio (226 nA y 5 keV)	163
Figura 5.7.3.	Espectro Auger para la película de BNsp18 depositada sobre aluminio (250 nA y 3 keV)	164
Figura 5.8.1.	Espectros XRD para la muestra de CNsp26 preparada a temperatura ambiente y a -400 V	166
Figura 5.8.2.	Espectros XRD para la muestra de BNsp22r preparada a 350 °C y a -150 V	167
Figura 5.9.1.	Espectro de emisión óptica de un plasma de nitrógeno durante el depósito de una película de C_xN_y	169
Figura 5.9.2.	Intensidad de emisión normalizada en función de la razón de flujos entre Ar y N_2 para las bandas de N_2 , N_2^+ , N y CN	170
Figura 5.9.3.	Espectros de emisión para dos diferentes temperaturas empleadas en la preparación de las películas de C_xN_y	170
Figura 5.9.4.	Espectro de emisión óptica de un plasma de nitrógeno durante el depósito de una película de BN	172
Figura 5.9.5.	Intensidad de emisión normalizada en función de la razón de flujos entre Ar y N_2 para las bandas de N_2 , N_2^+ , B y N	173
Figura 5.9.6.	Fracción de fase cúbica en función de la razón de intensidades entre las bandas de emisión del N_2^+ y del B	174
Figura 5.9.7.	Fracción de fase cúbica en función de la razón de intensidades entre las bandas de emisión del N_2^+ y del B	174
Figura 5.9.8.	Intensidad de emisión normalizada en función de la potencia en el plasma para las bandas de N_2 , N_2^+ , B y N	175
Figura 5.9.9.	Fracción de fase cúbica de las películas de BN en función de la razón de intensidades entre las bandas de emisión del N_2^+ y del B (de la figura 5.9.8)	175
Figura 5.9.10.	Intensidades de emisión normalizada de las diferentes especies en el plasma en función de la presión de depósito	176
Figura 5.9.11.	Fracción de fase cúbica de las películas de BN en función de la razón de intensidades entre las bandas de emisión del N_2^+ y del B (obtenidas de la figura 5.9.10)	176

LISTA DE TABLAS

Tabla 1.1.	Propiedades del nitruro de boro, diamante, grafito y del C_3N_4 (β y cúbico)	8
Tabla 2.1.	Procesos de ionización y excitación en una descarga luminiscente	29
Tabla 4.2.1.	Parámetros de depósito empleados para preparar películas de CN	82
Tabla 4.2.2.	Muestras de CN preparadas sobre silicio a diferentes temperaturas sin voltaje de polarización	83
Tabla 4.2.3.	Muestras de CN preparadas sobre silicio a diferentes temperaturas a -200 V	83
Tabla 4.2.4.	Muestras de CN preparadas sobre silicio a diferentes temperaturas a -300 V	84
Tabla 4.2.5.	Muestras de CN preparadas sobre silicio a diferentes temperaturas a -400 V	84
Tabla 4.2.6.	Muestras de CN preparadas sobre silicio a diferentes voltajes de polarización y a temperatura ambiente	85
Tabla 4.2.7.	Muestras de CN preparadas sobre silicio a diferentes voltajes de polarización a 150 °C	85
Tabla 4.2.8.	Muestras de CN preparadas sobre silicio a diferentes voltajes de polarización a 300 °C	86
Tabla 4.2.9.	Muestras de CN preparadas sobre silicio a diferentes voltajes de polarización a 400 °C	86
Tabla 4.2.10.	Muestras de CN preparadas sobre silicio a diferentes razones de flujo, sin voltaje de polarización	87
Tabla 4.2.11.	Muestras de CN preparadas sobre silicio a diferentes razones de flujo y -200 V	87
Tabla 4.2.12.	Muestras de CN preparadas sobre silicio a diferentes tiempos de depósito y -200 V	87
Tabla 4.3.1.	Parámetros de depósito empleados para preparar películas de BN	89
Tabla 4.3.2.	Muestras de BN preparadas sobre silicio a diferentes razones de flujo .	89
Tabla 4.3.3.	Muestras de BN preparadas sobre silicio a diferentes temperaturas	90
Tabla 4.3.4.	Muestras de BN preparadas sobre silicio a diferentes presiones	90
Tabla 4.3.5.	Muestras de BN preparadas sobre silicio a diferentes voltajes de polarización	91
Tabla 4.3.6.	Muestras de BN preparadas sobre silicio a diferentes potencias de radiofrecuencia	91
Tabla 4.3.7.	Muestras de BN preparadas sobre silicio a diferentes tiempos de depósito	92
Tabla 4.3.8.	Muestras de BN preparadas sobre diferentes sustratos	92
Tabla 4.5.1.	Cuantificación por EDS de la muestra de h-BN sin y con recubrimiento de Al y Au	96
Tabla 5.4.1.	Resultados del ajuste de las curvas de absorción IR para dos muestras de h-BN	125
Tabla 5.4.2.	Constante T_{hBN} para los modos de vibración presentes en las películas de h-BN	125

Tabla 5.4.3.	Resultados del ajuste de las curvas de absorción IR para dos muestras de h/c-BN	126
Tabla 5.4.4.	Constante T_{cBN} para los modos de vibración presentes en las películas de h/c-BN	126
Tabla 5.4.5	Resultados del análisis FTIR y determinación del % c-BN	128
Tabla 5.5.1.	Resultados del ajuste de las curvas de Intensidad Raman para la muestra CN4	140
Tabla 5.6.1.	Composición química de la película CNsp23.hrf	149

REFERENCIAS

- [1] W. Kulish, Deposition of Diamond-Like Superhard Materials, Springer-Verlag Berlin Heidelberg vol. 157 (1999).
- [2] M. L. Cohen, *Solid-State Commun.* **92**, (1994) 45.
- [3] A. Y. Liu, M. L. Cohen, *Science*, **245** (1989) 841.
- [4] M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* **32** (1985) 7988.
- [5] J.A. Zapien Soto, *Tesis de Licenciatura*, Facultad De Ciencias, UNAM, D.F., México 1994.
- [6] S. P. Brühl, *Recubrimientos por Plasma PVD, Primer Curso Latinoamericano de Procesamiento de Materiales por Plasma*, CNEA-JICA, Buenos Aires, Argentina (1998).
- [7] W. D. Callister, Jr., Materials Science and Engineering (An Introduction), John Wiley & Sons, Inc., Second Edition (1990).
- [8] F. A. Cotton, G. Wilkinson, Química Inorgánica Avanzada, Editorial Limusa, S. A., (1976).
- [9] Properties of Group III Nitrides, Edited by J. H. Edgar, IEE-INSPEC, (1994).
- [10] D. R. McKenzie, W. G. Sainty, and D. Green, *The microstructure of boron nitride thin films*, *Materials Science Forum*, vols. 54 & 5, (1990) 193.
- [11] L. B. Hackenberger, *Thesis of Doctor of Philosophy*, Pennsylvania State University, 1994.
- [12] E. Ratterman, H. P. Bovenkerk, "Polycrystalline Diamond and Cubic Boron Nitride", Chap. 10, Ceramic Cutting Tools", De. E. Dow Whitney, Noyes Publications, Park Ridge, NJ (1994).
- [13] O. Mishima, J. Tanaka, S. Yamaoka, O. Fukunaga, *Science*, **238** (1987) 181-183.
- [14] A. Lipp, K. A. Schwetz, and K. Hunold, *J. Euro. Ceram. Soc.* **5** (1989) 3.
- [15] F. P. Bundy and R. H. Wentorf, Jr., *J. Chem. Phys.* **38** (1963) 1144.
- [16] R. H. Wentorf, Jr., *J. Chem. Phys.* **34** (1961) 809.
- [17] V. I. Solozhenko, V. A. Mukhanov, and N. V. Novikov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **312** (1990) 630.
- [18] T. Matsuda, N. Uno, H. Nakae and T. Hirai, *J. Mater. Sci.* **21** (1986) 649.
- [19] L. Pauling, The Nature of Chemical Bonds and the Structure of Molecules and Crystals, Cornell University Press, Ithaca, N. Y., (1960).
- [20] F. J. Alvarez, *Técnicas de recubrimiento por plasma CVD, Primer curso Latinoamericano de Procesamiento de Materiales por Plasma* CNEA-JICA, Bs. Aires, Argentina, **1** (1998).
- [21] *Procesamiento de Materiales por Plasma, Primer curso Latinoamericano de Procesamiento de Materiales por Plasma* CNEA-JICA, Bs. Aires, Argentina, **1** (1998) 9.
- [22] H. Ichimura, Trend of Market and Technology of Plasma Processing in Japan, *Primer curso Latinoamericano de Procesamiento de Materiales por Plasma* CNEA-JICA, Bs. Aires, Argentina, **1** (1998).
- [23] T. Ichiki and T. Yoshida, *Appl. Phys. Lett.* **64** (1994) 851.
- [24] T. Ichiki, T. Momose and T. Yoshida, *J. Appl. Phys.* **75** (1994) 1330.
- [25] Y. Ichinose, H. Saitoh, and Y. Hirotsu, *Surf. Coat. Technol.* **43/44** (1990) 116.
- [26] H. Saitoh and W. A. Yarbrough, *Appl. Phys. Lett.* **58** (1991) 2228, 2482.
- [27] W. Dworshak, K. Jung and H. Ehrhardt, *Diamond Relat. Mater.* **3** (1994) 337.
- [28] W. L. Wang, K. J. Liao and J. Y. Gao, *Phys. Stat. Sol. (A)* **139** (1993) K25.
- [29] A. Y. Liu and M. L. Cohen, *Science* **245**, (1989) 841.

- [30] Satoshi Kobayashi *et al.*, *Thin Solid Films* 281-282 (1996) 289-293.
- [31] D. Chen, A. Wei, S. P. Wong, S. Peng, *Diamond and Related Materials* 8 (1999) 1130-1134.
- [32] D. M. Teter, R. J. Hernley, *Science* 271 (1996) 53.
- [33] A. Y. Liu, *Phys. Rev. B* 50 (14) (1994) 10362.
- [34] K. Man Yu *et al.*, *Physical Review B*, 49, 7 (1994) 5034-5037.
- [35] D. X. Shi *et al.*, *Applied Surface Science* 148 (1999) 50-55.
- [36] H. Ferber, Hard Coatings made from carbon, boron and nitrogen, *Protective Coatings and thin Films*, Y. Pauleau and P. B. Barna (eds.), Kluwer Academic publishers (1997) 377.
- [37] S. Muhl, J. M. Méndez, *Diamond and Related Materials* 8 (1999) 1809-1830.
- [38] T. Hughbanks and Y. Tian, *Solid State Communication*, 96, No. 5 (1995) 322.
- [39] D. M. Teter, *Mater. Res. Bull.*, 23, no. 1 (1998) 22.
- [40] S. Reinke *et al.*, *Diamond Relat. Mater.* 4 (1995) 272.
- [41] D. J. Kester and Messier, *J. Appl. Phys.*, 72 (1992) 504.
- [42] P. B. Mirkarimi *et al.*, *J. Mater. Res.* 9 (1994) 2925.
- [43] B. Goranchev, K. Schmidt and K. Reichelt, *Thin Solid Films*, 149 (1987) L77.
- [44] M. Murakawa and S. Watanabe, *Surf. Coat. Technol.* 43/44 (1990) 128.
- [45] M. Satou and F. Fujimoto, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 22 (1983) L171.
- [46] D. J. Kester, K. S. Ailey, R. F. Davis and K. L. More, *J. Mater. Res.* 8 (1993) 1213.
- [47] G. L. Doll, J. A. Taylor II and R. Clarke, *Phys. Rev. B* 43 (1991) 6816.
- [48] H. Hofsäss *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* 67 (1995) 46.
- [49] N. Ohmae, *J. Vac. Sci. Technol.* 13 (1976) 82.
- [50] C. Weissmantel *et al.*, *Thin Solid Films*, 72 (1980) 19.
- [51] M. Satou and F. Fujimoto, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 22 (1983) L171.
- [52] H. Saitoh and W. A. Yarbrough, *Diamond Relat. Mater.*, 1 (1992) 138.
- [53] C. R. Aita, *Sputter deposited boron nitride: a review*, *Materials Science Forum* 54 & 55 (1990) 1-20.
- [54] M. Mieno and T. Yoshida, *Jpn. J. Appl. Phys.* 29 (1990) L1175.
- [55] M. Mieno and T. Yoshida, *Surf. Coat. Technol.*, 52 (1992) 87.
- [56] K. Bewilogua, J. Buth, H. Hübsch and M. Grischke, *Diamond Relat. Mater.* 2 (1993) 883.
- [57] S. Kikkawa *et al.*, *Nucl. Instrum. Methods*, B59/60 (1991) 341.
- [58] W. Gissler *et al.*, *Thin Solid Films*, 199 (1991) 113.
- [59] W. Gissler *et al.*, *Mater. Sci. and Engr.* A139 (1991) 284.
- [60] D. G. Rickerby, P. N. Gibson, W. Gissler, and J. Haupt, *Thin Solid Films* 209 (1992) 155.
- [61] K. H. Seidel, K. Reichelt, W. Schaal and H. Dimigen, *Thin Solid Films* 151 (1987) 243.
- [62] J Hahn *et al.*, *Diamond Relat. Mater.* 5 (1996) 1103-1112.
- [63] Y. Yamada, Y. Tatebayashi, O. Tsuda, T. Yoshida, *Thin Solid Films* 295 (1997) 133.
- [64] M. R. Wixon, *J. Am. Ceram. Soc.* 73/7 (1990) 1973.
- [65] L. Maya *et al.*, *J. Am. Ceram. Soc.* 74/7 (1991) 1686.
- [66] T. Sekine, H. Kanda, Y. Bando, M. Yokoyama, K. Hojou, *J. Mater. Sci. Lett.*, 9 (1990) 1376.
- [67] A. Hoffman *et al.*, *Surf. Coat. Technol.* 68/69 (1994) 616.
- [68] K. J. Boyd *et al.*, *J. Vac. Sci. Technol. A* 13 (1995) 2110.
- [69] K. Ogata, J. F. Diniz Chubaci, F. Fujimoto, *J Appl Phys.* 76 (1994) 3791.

- [70] A. Bousseta, M. Lu, A. Bensaoula, *J. Vac. Sci. Technol. A* **13** (1995) 1639.
- [71] N. Xu *et al.*, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **30** (1997) 1370.
- [72] C. Spaeth, M. Kühn, U. Kreissig, F. Ritcher, *Diamond Relat. Mater.* **6** (1997) 626.
- [73] J. Hartman *et al.*, *J. Vac. Sci. Technol. A* **15** (1997) 2983.
- [74] D. G. McCulloch, A. R. Merchant, *Thin Solid Films*, **290** (1996) 99.
- [75] T. -Y. Yen, C. -P. You, *Appl. Phys. Lett.* **67** (1995) 2801-2803.
- [76] X. -A. Zhao *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **66** (1995) 2652.
- [77] C. W. Ong *et al.*, *Thin Solid Films* **280** (1996) 1.
- [78] Z. J. Zhang, S. Fan, J. Huang, C. M. Lieber, *Appl. Phys. Lett.* **68** (1995) 3582.
- [79] Z. J. Zhang, S. Fan, J. Huang, C. M. Lieber, *Appl. Phys. Lett.* **68** (1996) 2639.
- [80] C. J. Tong, J. M. Sivertsen, J. H. Judy, C. Chong, *J. Mater. Res.* **5** (1990) 2490.
- [81] Y. A. Yeh, C. L. Lin, J. M. Sivertsen, J. J. Judy, *J. Magn. Mater.* **120** (1993) 314.
- [82] B. C. Holloway *et al.*, *Thin Solid Films*, **290** (1996) 94.
- [83] H. Sjöström *et al.*, *J. Mater. Res.*, **11** (1996) 981-988.
- [84] W. T. Zheng *et al.*, *J. Vac. Sci. Technol. A* **14** (1996) 2696-2701.
- [85] N. Hellgren *et al.*, *Phys. Rev. B* **59** (1999) 5162.
- [86] M. Friedrich *et al.*, *Diamond Relat. Mater.* **6** (1997) 33-40.
- [87] N. Axen *et al.*, *Surf. Coat. Technol.* **81** (1996) 262.
- [88] Y. Marumo, Z. Yang, Yip-Wah Chung, *Surf. Coat. Technol* **86-87** (1996) 586-591.
- [89] A. K. M. S. Chowdhury *et al.*, *Thin Solid Films*, **308-309** (1997) 130-134.
- [90] T. Okada, S. Yamada, Y. Takeuchi, T. Wada, *J. Appl. Phys.* **78** (1995) 7416.
- [91] R. Kaltofen, T. Sebald, G. Weise, *Thin Solid Films*, **308-309** (1997) 118.
- [92] R. Kaltofen, T. Sebald, G. Weise, *Thin Solid Films*, **290** (1996) 112.
- [93] M. M. Lacerda, F. L. Freire, G. Mariotto, *Diamond Relat. Mater.* **7** (1998) 412-416.
- [94] J. L. Vossen and W. Kern (eds.), Thin Film Processes, Academic Press, Inc. (1978).
- [95] K. Wasa, Sh. Hayakawa, Handbook of Sputter Deposition Technology, Noyes Publications (1992).
- [96] R. F. Bunshah (ed.), Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings. Second Edition, Noyes Publications (1994).
- [97] B. M. Yavorski, A. A. Pinski, Fundamentos de Física II, Editorial Mir, Moscú (1983) 64.
- [98] S. M. Rossnagel, J. J. Cuomo y W. D. Westwood, Handbook of Plasma Processes (1990).
- [99] B. Kenneth Marcus (editor), Glow Discharge Spectroscopies, Plenum Press, New York (1993) 45, 57.
- [100] W. Lochte-Holtgreven (editor), Plasma Diagnostics, AIP Press New York (1995).
- [101] Dektak IIA " Installation, Operation and Maintenance Manual".
- [102] L.C. Chen, H.Y. Lin, C.S. Wong, K.H. Chen, S.T. Lin, Y.C. Yu, C.W. Wang, E.K. Lin, K.C. Ling, *Diamond and Related Materials.* **8** (1999) 618-622.
- [103] J.C. Alonso, *Tesis Doctoral*, Facultad de Ciencias UNAM, D.F. México, 1986.
- [104] J. B. Marion, Classical Electromagnetic Radiation, Academic Press (1965).
- [105] M. W. Hanna "Quantum Mechanics in Chemistry", Third Edition, The Benjamin Cummings Publishing Company, Inc. 1981.
- [106] I. Bronshtein, K. Semendiaev, Manual de Matemáticas, editorial MIR-Moscú (1977) 538.

- [107] E. Merzbacher, Quantum Mechanics, second edition, Wiley International Edition (1970) p.149.
- [108] G. Serguéiev, N. Kzánkaia, B. Uzhinov, "Métodos experimentales de la Cinética Química", Ed. Mir.Moscú, 1975.
- [109] L. J. Bellamy, The Infrared Spectra of Complex Molecules, J. Wiley & Sons, Inc., N. Y., 1979.
- [110] A. K. Ghatak, L. S. Kothari, An Introduction to Lattice Dynamics, Addison-Wesley Publishing Company 1972.
- [111] P. T. Coleman, Practical Sampling Techniques for Infrared Analysis, CRC Press, 1993.
- [112] A. K. Cheetham, P. Day, Solid State Chemistry (Techniques), Clarendon Press Oxford 1991.
- [113] F. C. Brown, Física de los sólidos, Editorial Reverté, S. A. 1970.
- [114] Decius, J. C., and Hexter, R. M., Molecular vibrations in crystals, mcGraw-Hill, New York (1977).
- [115] D. L. Rousseau, R. P. Bauman and S. P. Porto, *J. Raman Spectrosc.* **10**, 253 (1981).
- [116] H. A. Willis, J. H. Van der Maas and R. G. J. Miller, Laboratory Methods in Vibrational Spectroscopy, 3rd Edition, John Wiley & Sons, 1987.
- [117] M. P. Johansson, I. Ivanov, and L. Hultman, E. P. Münger, A. Schütze, *J. Vac. Sci. Technol. A* **14**, 6 (1996) 3101-3102.
- [118] A. Weber, U. Bringmann, R. Nikulski and C. P. Klages, *Diamond and Related Materials*, **2** (1993) 202.
- [119] P. B. Mirkarimi, K. F. McCarty, G. F. Cardinale, D. L. Medlin, D. K. Ottensen, H. A. Jhonsen, *J. Vac. Sci. Technol. A* **14** (1996) 251.
- [120] Juan Manuel Méndez, Efrén Ramírez, Adriana Gaona-Couto, *Diamond and Related Materials* **7** (1998) 1184-1189.
- [121] D. J. Kester, Thesis of Doctor of Philosophy, Pennsylvania State University, 1991.
- [122] K. Inagawa, K. Watanabe, H. Ohson, K. Saitoh, and A. Itoh, *J. Vac. Sci. Technol. A* **5** (1987) 2696.
- [123] S. Jäger, K. Bewilogua and C. P. Klages, *Thin Solid Films*, **245** (1994) 50-54.
- [124] S. Jiménez-Sandoval, *Micro-Raman Spectroscopy: A novel and powerful technique applied to the study of materials*, International materials research congress, Academia Mexicana de Ciencia de Materiales, A.C., Cancún, Q. R., México (1999).
- [125] R. Claus y E. Gómez, Teoría de los Efectos Raman: Espontáneos, Resonantes y no-lineales, Boletín del Departamento de Física I.C.U.A.P., vol. 2 no. 3 (1982), Puebla, Pue. México.
- [126] I. S. Grant, W. R. Phillips, Electromagnetism, John Wiley & Sons Ltd. (1975) 427-434.
- [127] A. Nussbaum. Teoría de grupos aplicada para químicos, físicos e ingenieros, Ed. Reverté, S. A., (1974) 201.
- [128] A. Gaona C., *Tesis de Maestría*, Departamento de Física I.C.U.A.P. (1984).
- [129] http://www.nicolet.com/labsys/products/Raman_History.html.
- [130] M. Alurralde, Nuclear Techniques in Surface Analysis-Modification, Characterization and Modeling of Surfaces, EDES, Lectures vol. 1, p. 217, Buenos Aires, Argentina 1997.

- [131] W. Kan Chu, J. W. Mayer and M. A. Nicolet, Backscattering Spectrometry, Academic Press (1978).
- [132] J. R. Tesmer, M. Nastasi, Handbook of Modern Ion Beam Analysis, Materials Research Society, Pennsylvania USA 1995.
- [133] "Manual de uso del RUMP", el RUMP es un programa escrito en lenguaje FORTRAN desarrollado en la Universidad de Cornell, Ithaca, NY.
- [134] J. I. Goldstein, A. D. Romig, Jr., D. E. Newbury, Ch. E. Lyman, P. Echlin, Ch. Fiori, D. C. Joy, E. Lifshin, "Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis", Second Edition, Plenum Press• New York and London, 1992.
- [135] "X-Ray Spectrometry in Electron Beam Instruments", David B. Williams, Joseph I. Goldstein and Dale E. Newbury, Plenum Press, 1995.
- [136] S. J. B. Reed, "Electron microprobe analysis", second edition, Cambridge University Press 1993.
- [137] M. Baddaz, A. Peacock, R. Mutikainen, *Review of scientific instruments* v 66 n3 (1995) 2570.
- [138] R. Trehan, Y. Lifshitz, and J. W. Rabalais, *J. Vac. Sci. Technol. A* 8 (6) (1990) 4026.
- [139] C. L. Briant, R. P. Messmer (editores), Auger Electron Spectroscopy, Treatise on Materials Science and Technology, vol 30 (1980).
- [140] T. Mega, R. Morimoto, M. Morita y J. Shimomura, *Surface and Interface Analysis*, vol. 24, 375-379 (1996).
- [141] L.E. Davis, N.C. Mc Donald, P.W. Palmberg, G.E. Riach, and R.W. Weber, "Handbook of Auger Electron Spectroscopy", Physical Electronics Inds., Eden Prairie, Minnesota (1976).
- [142] B. D. Cullity, Elements of X-Ray Diffraction, Addison-Wesley Publishing Co., Reading, MA (1978).
- [143] F. C. Maticcotta, G. Ottaviani, Science and technology of thin films, World Scientific, Singapore (1995).
- [144] P. V. Pávlov, A. F. Jójlov, Física del estado sólido, editorial MIR·Moscú (1987).
- [145] Ch. Kittel, Introduction to Solid State Physics, John Wiley & Sons, Inc. (1971).
- [146] M. Venugopalan and R. Avni, Analysis of glow discharges for understanding the process of film formation, Thin Films from free atoms and particles, Academic Press, Inc. 77-81 (1985).
- [147] G. Serguéiev *et al.*, Métodos experimentales de la Cinética Química, Editorial Mir ↓ Moscú p.10 (1975).
- [148] Maticcotta, G. Ottaviani, *Science and Technology of Thin Films*, Editorial World Scientific. Singapore (1995) 121-144.
- [149] P. D Davidse, and L. I. Maissel, *J. Appl. Phy.*, 1966, 37, 574.
- [150] A. J. Noreika, and M. H Francombe, *J. Vac. Sci. Technol.*, 1966, 6, 722.
- [151] M. D Wiggins, C. R Aita and F. S Hickernell, *J. Vac. Sci. Tecnol.*, A 2 (1984) 322-325.
- [152] A. Gaona-Couto ,A. Ordoñez M., S. Muhl, R. Vera-Graziano, J. Chávez C., "Wenzel Roughness and the work of adhesion of boron nitride films deposited onto metallic substrates". *International Materials Research Congress CANCUN'99*, Symposium 14, Cancún Q. R., México, 1999.
- [153] Manual del elipsómetro Garntner, mod. L117.
- [154] Manual Nicolet Spectrophotometer FT-IR 5-MX Instruction.

- [155] Fleger, Stanley L., "Scanning and Transmission electron microscopy: an introduction", Library of Congress Cataloging-in- Publication Data, Copyright by W. H. Freeman and Company (1993) 154.
- [156] J. H. Kaufman, S. Metin and D. D. Saperstein, *Phys. Rev. B* **39** (1989) 13053-13060.
- [157] M. A. Tamor and W. C. Vassell, *J. Appl. Phys.* **76** (1994) 3823.
- [158] J. Schwan *et al.*, *J. Appl. Phys.* **80** (1996) 440.
- [159] N. Nakayama *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32** (1993) L1465-L1468.
- [160] J. M. Méndez, S. Muhl, A. Gaona-Couto and Sergio Jiménez-Sandoval, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* Vol. **441** (1997) 687-692.
- [161] A. Bousetta, M. Lu, A. Bensaoula and A. Schultz, *Appl. Phys. Lett.*, **65** (1994) 696.
- [162] R. T. Morrison, R. N. Boyd, Química Orgánica, Fondo Educativo Interamericano, S. A. (1976) 424, 798.
- [163] W. Kulsh *et al.*, *Diamond and Related Materials* **8** (1999) 1042.
- [164] R. L. Shriner, R. C. Fuson, D. Y. Curtin, Identificación Sistemática de Compuestos Orgánicos, Ed. Limusa, México, (1979) 202-203.
- [165] J M Méndez, A Gaona-Couto, S Muhl and S Jiménez-Sandoval, *J. Phys.: Condens. Matter* **11** (1999) 5225-5235.
- [166] J. M. Méndez, A. Gaona-Couto, E. Andrade, J. C. Pineda, E. P. Zavala, S. Muhl, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **136-138** (1998) 233.
- [167] T. Iwasaki, M. Aono, S. Nitta, H. Habuchi, T. Itoh, S. Nonomura, *Diamond and Related Materials* **8** (1999) 442.
- [168] Joo Han Kim, Yong Hwan Kim, Dong Jun Choi, Hong Koo Baik, *Thin Solid Films* **289** (1996) 79-83.
- [169] M. Chhowalla, I. Alexandrou, C. Kiely, G. A. J. Amaratunga, R. Aharonov, R.F. Fontana, *Thin Solid Films* **290-291** (1996) 106.
- [170] J.-J. Wu, *et al.*, *Diamond and Related Materials* **8** (1999) 607.
- [171] V. Hajek, *et al.*, *J. Vac. Sci. Technol. A* **17**(3) (1999) 904.
- [172] Qiang Fu, Chuan-Bao Cao, He-Sun Zhu, *Journal of Materials Science Letters* **18** (1999) 1487.
- [173] G. M. Barrow, Introduction to Molecular Spectroscopy, Mc. Graw Hill K., LTD 1962.
- [174] R. Pintaske *et al.*, *Surf. Coat. Technol.* **90** (1997) 275.
- [175] R. C. Weast (editor), CRC Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, Fl, 69 th edn. (1988-89) B-127.
- [176] R. O. Dillon, J. A. Woollam, V. Katkanant, *Phys. Rev. B* **29** (1984) 3482.
- [177] R. J. Nemanich, S. A. Solin, *Phys. Rev. B* **20** (1979) 392.
- [178] J. Shiao and R. Hoffman, *Thin Solid Films* **304** (1996) 145.
- [179] P. Y. Tessier, R. Kre N' guessan, B. Angleraud, V. Fernandez, N. Mubumbila, G. Turban, *Surface and Coatings Technology* **125** (2000) 295-300.
- [180] Yi Wang, E. Y. Jiang, H. L. Bai, and P. Wu, *J. Vac. Sci. Technol. A* **17** (1999) 3308-3311.
- [181] H. L. Bai and E. Y. Jiang, *J. Phys.: Condens. Matter* **10** (1998) 3433.
- [182] G. Mariotto, F. I. Freire Jr., C. A. Achete, *Thin Solid Films* **241** (1994) 255.
- [183] S. Kumar, T. L. Tansley and L. S. Wielunsky, *J. Phys D: appl. phys.* **28** (1995) 2335-2339.

- [184] A. Gaona-Couto, E. Gómez, R. Silva, S. Muhl y J. M. Méndez, "Caracterización por EDS de películas delgadas de BN obtenidas por espurreo reactivo tipo magnetrón", VI Encuentro Regional de Investigación y Enseñanza de la Física, SMF-División Regional de Puebla, Puebla, Pue., junio 25- 27, 1998.
- [185] A. Gaona-Couto, E. Gómez, R. Silva, J. M. Méndez, S. Muhl, "Caracterización química de películas delgadas de nitruro de boro", XLI Congreso Nacional de Física, SMF, San Luis Potosí, SLP, México, octubre 26-30, 1998.
- [186] A. Gaona-Couto, J.M. Méndez, S. Muhl, S. Jiménez-Sandoval, Effects of bias and temperature on CN films produced by D.C. Sputtering, Escuela de Superficies (EDES), 14-25 July 1997, Buenos Aires, Argentina (póster).
- [187] M. Friederich, Th. Welzel, R. Rochototzki, H. Kupfer, D. R. T. Zahn, *Diam. Related Mater.* 6 (1997) 33.
- [188] P. Hammer, M. A. Bakeer, C. Lenardi, W. Gissler, *J. Vac. Sci. Tech. A* 15 (1997) 107.
- [189] C. Prasad and J. D. Dubey, *Phys. Status Solidi* **125**, 629 (1984).
- [190] G. Zampieri, *Electron Spectroscopies for Surface Analysis, Modification, Characterization and Modeling of Surfaces*, Lectures vol. I, p. 5 (1997).
- [191] A. Catellani, M. Posternak, and A. Baldereschi, *Phys. Rev. B* **36**, 6105 (1987).
- [192] D. J. Joyner and D. M. Hercules, *J. Chem. Phys.* **72**, 1095 (1980).
- [193] G. Hanke and K. Müller *J. Vac. Sci. Technol. A* **2**, 964 (1984).
- [194] P.V. Kola, D. C. Cameron, M. S. J. Hashmi, *Surface and Coatings Technology*, 68/69 (1994) 188-93.
- [195] T. Mōri and Y. Namba, *J. Appl. Phys.*, **55**, 9 (1984) 3276-3279.
- [196] Y. Zhang, Zh. Zhou, H. Li, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 5 (1996) 634-636.
- [197] A. Lofthus, P. H. Krupenie, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, Vol. 6, No. 1 (1977) 138-140, 148, 225-226, 233 (Tablas 28, 29 y 42).
- [198] R. M. Park, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **10**, (1992) 701.
- [199] N. A. Morrison, S.E. Rodil, J. Robertson and W.I. Milne, (2000) *in press*.
- [200] K.J. Clay, S.P. Speakman, G.A.J. Amaratunga and S.R.P. Silva, *J. Appl. Phys.*, **79** (1996) 1.
- [201] R. P. Vaudo, J.W. Cook Jr. And J.F. Schetzina, *J. Crystal Growth*, **138** (1994) 430.
- [202] R. W. B. Pearse, A. G. Gaydon, The Identification of Molecular Spectra, 4^o ed, London Chapman and Hall 1976.
- [203] P. W. J. M. Boumans, Inductively coupled plasma emission spectroscopy, vol. 90 part. 2 (1987).
- [204] D. Lin-Vien, N.B. Colthup, W. G. Fatele and J. G. Grasselli, The Handbook of Infrared and Raman Frequencies of Organic Molecules, 1 st edn, New York: Academic (1991).
- [205] A. C.Ferrari and J. Robertson, *Physical Review B*, **61** (2000) 14095.
- [206] D. Li, Y. W. Chung, S. Yang , M. S. Wong, F Adibi and W. D. Sproul, *J. Vac. Sci. Technol. A* **12** (1994) 1470.
- [207] H. Hofsäss *et al.*, *Nucl. Instr. and Meth. B* **110** (1995) 153.
- [208] S. Reinke, W. Kulish, *Surf. Coat. Technol.* **98** (1998) 23.
- [209] J. Robertson. *Radiation Effects and Defects in Solids*, OPA. 142 (1997) [525]/63.
- [210] D. R. McKenzie, *J. Vac. Sci. Technol. B* **11** (1993) 1928.