



Ciencia e Ingeniería
de Materiales

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

**POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIELES**

***“DEPÓSITO DE PELÍCULAS DE CARBONO USANDO
UNA FUENTE PULSADA:
EFECTO DE LA FRECUENCIA Y ANCHO DE PULSO”***

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS
E INGENIERÍA EN MATERIALES

P R E S E N T A

ING. en C. N.

VÍCTOR ANTONIO MENDOZA IBÁÑEZ

DIRECTORA DE TESIS:

DRA. SANDRA ELIZABETH RODIL POSADA



MÉXICO, D. F., DICIEMBRE 2008



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.

Dedicatoria

Dedico este trabajo a mi hijo *Víctor Antonio* en memoria de la enorme injusticia que se cometió tanto con él como conmigo.

Agradecimientos

Quiero expresar mi más profundo y sincero agradecimiento a:

A la Universidad Nacional Autónoma de México por haberme dado la oportunidad de realizar mis estudios de maestría a través del apoyo brindado por la Dirección General del Colegio de Ciencias y Humanidades y la Dirección del plantel Sur, que tan atinadamente dirigen el M. en C. Rito Terán Olguín y el Lic. Jaime Flores Suaste, respectivamente.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales por todas las facilidades dadas para la realización de este trabajo a través de su propia Dirección así como de la Coordinación del Posgrado.

A la Dra. Sandra Rodil Posada por su enorme paciencia así como al Dr. Stephen Muhl por sus apreciables consejos y apoyo.

A la Dra. Margarita Rivera Hernández adscrita al Instituto de Física por sus valiosas orientaciones y el apoyo brindado con el equipo de AFM.

Al Dr. Marco Antonio Camacho adscrito a la Universidad Autónoma del Estado de México por el apoyo brindado con el equipo Raman.

A los Doctores Enrique Camps y Luis Escobar adscritos al Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares por sus valiosas observaciones y apoyo con el equipo de Nanoindentación.

A Roberto Miranda amigo y colega inmerso en esta misma cruzada por su crítica oportuna.

A todos y cada uno de mis profesores y compañeros por sus valiosas y atinadas observaciones.

CONTENIDO

OBJETIVO.....	7
METAS	7
Resumen	8
Capítulo 1	11
ANTECEDENTES.....	11
Películas delgadas	11
Carbono amorfo	11
<i>Formas de hibridación</i>	11
<i>Propiedades Electrónicas</i>	13
<i>Clasificación del Carbono Amorfo</i>	14
Modelos de crecimiento.....	17
<i>Modelo de Templado</i>	19
<i>Modelo de Desplazamiento Preferencial</i>	19
<i>Modelo de Densificación</i>	19
<i>Modelo de Alto Esfuerzo Residual</i>	20
Algunas técnicas de depósito.....	20
<i>PECVD</i>	20
<i>Haz de iones</i>	21
<i>Magnetron sputtering</i>	21
<i>Arco catódico</i>	21
<i>Ablación láser</i>	21
Plasma.....	22
Espurreo (sputtering)	23
<i>Proceso de Magnetron sputtering</i>	24
<i>Fuentes de Corriente</i>	25
Técnicas de depósito y caracterización.....	27
<i>Depósito por magnetron sputtering pulsado</i>	27
<i>Elipsometría Espectroscópica</i>	29
<i>Espectroscopía Raman en el Visible</i>	33

<i>Espectroscopía Infrarroja (IR)</i>	36
<i>Espectroscopía Uv Vis</i>	37
<i>Nanoindentación</i>	39
<i>Microscopía de Fuerza Atómica</i>	41
Capítulo 2	43
METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	43
Condiciones de depósito	43
Fuente de alimentación pulsada.....	44
Equipo utilizado para caracterizar las películas depositadas	45
<i>Elipsometría Espectroscópica</i>	45
<i>Espectroscopía Raman en el Visible</i>	45
<i>Espectroscopía en el infrarrojo</i>	45
<i>Espectroscopía UV-Vis</i>	45
<i>Nanoindentación</i>	45
<i>Microscopía de Fuerza atómica (AFM)</i>	45
Capítulo 3	46
RESULTADOS.....	46
Señal de Voltaje DC pulsada	46
Elipsometría Espectroscópica	52
<i>Espectroscopía Elipsométrica para a-C (sustrato de silicio)</i>	54
<i>Espectroscopía Elipsométrica para a-CH (sustrato de silicio)</i>	56
Espectroscopia Raman.....	58
<i>Espectroscopia Raman en el visible para a-C (sustrato de silicio)</i>	58
<i>Espectroscopia Raman en el visible para a-CH (sustrato de silicio)</i>	61
Espectroscopia Infrarroja.....	62
<i>Espectroscopia infrarroja para a-C (sustrato de vidrio)</i>	62
<i>Espectroscopia infrarroja para a-CH (sustrato de vidrio)</i>	63
Espectroscopia UV-Vis.....	64
<i>Espectroscopia UV-Vis para a-C (sustrato de vidrio)</i>	64
<i>Espectroscopia en Ultravioleta en el Visible para a-CH (sustrato de vidrio)</i>	65
Nanoindentación	66

<i>Nanoindentación en a-C (sustrato de Silicio)</i>	66
<i>Nanoindentación en a-CH (sustrato de Silicio)</i>	69
Microscopía de Fuerza Atómica	71
<i>Microscopía de Fuerza Atómica en a-C (sustrato de silicio)</i>	71
<i>Microscopía de Fuerza Atómica en a-CH (sustrato de silicio)</i>	73
Capítulo 4	76
DISCUSIÓN	76
Capítulo 5	88
CONCLUSIONES	88
Referencias	90

OBJETIVO

Estudiar el efecto de frecuencia de una señal DC pulsada en el crecimiento y las propiedades de películas de carbono amorfo depositadas por medio de un sistema de evaporación catódica (magnetron sputtering) activado con un sistema de corriente directa pulsada.

METAS

1. Una meta importante del presente trabajo es lograr el depósito de a-CH a partir de un plasma generado por una fuente de DC pulsada.
2. Para las películas de a-C y a-CH se pretende observar los efectos de la frecuencia y ancho de pulso en los enlaces químicos, en la brecha óptica, la dureza, la tasa de depósito y la rugosidad. Para lograr el objetivo propuesto se depositaron 10 películas de carbono amorfo (a-C), 10 películas de carbono amorfo hidrogenado (a-CH) con una fuente de DC pulsada y 1 con la fuente de DC.

Resumen

Las películas de carbono amorfo han mostrado desde mediados del siglo pasado tener aplicaciones importantes, ya que se obtienen películas con propiedades, que van desde brechas prohibidas de 0.4 hasta 3 eV y durezas desde 5 hasta 80 GPa[1].

Al utilizar sistemas de depósito diferentes, se pueden variar las propiedades obtenidas dependiendo de la intensidad de bombardeo iónico [2]. Normalmente, con sistemas de magnetron sputtering, ya sea con excitación de radio-frecuencia o de corriente directa, no es posible obtener películas de carbono amorfo de alta dureza como consecuencia de la baja ionización del plasma. En años recientes se han desarrollado fuentes de corriente directa pulsada (DC pulsada), las cuales se han utilizado para el depósito de películas de algunos óxidos metálicos, logrando un aumento en la proporción de iones en comparación con sistemas corriente directa (DC) o radiofrecuencia (RF)[3]. De modo que es de gran interés estudiar el depósito de carbono amorfo con sistemas de DC pulsada para observar tendencias y, de ser el caso hacer comparaciones.

El depósito de carbono amorfo y otros materiales puede realizarse por varias técnicas, incluyendo sputtering o por Depósito por Vapor Químico Asistido por un Plasma (PECVD), pero en la mayoría de las ocasiones es necesario utilizar fuentes de radiofrecuencias, RF, para cancelar la carga acumulada ya sea en la superficie del sustrato o bien del blanco [4]. Sin embargo, el uso de RF siempre involucra un sistema de acoplamiento eléctrico (matching network) para ajustar las diferencias de impedancia entre el plasma y la fuente de RF. Por otro lado, en estudios recientes [5] se ha reportado el depósito exitoso (como por ejemplo, el óxido de aluminio que es un material muy resistivo) utilizando fuentes de DC pulsado que en sí requiere de un equipamiento mucho menos complejo que RF.

En este trabajo se realizaron depósitos de carbono amorfo (a-C) y carbono amorfo hidrogenado (a-CH) sobre sustratos de silicio y vidrio utilizando la técnica de depósito por medio de magnetron sputtering con una fuente de corriente directa pulsada. Con dicha fuente se pudieron variar la frecuencia y el ancho de pulso. Con lo anterior, se espera encontrar valores diferentes de las propiedades de las películas respecto a las depositadas con la misma técnica de magnetron

sputtering con DC, de manera análoga a lo que se ha observado para los óxidos metálicos depositados con fuentes DC pulsadas.

Por otro lado, el depósito de películas de a-CH con el sistema de magnetrón sputtering utilizando la fuente DC no es estable. Sin embargo, trabajando con el sistema DC pulsado se espera eliminar los problemas de carga superficial y por lo tanto lograr depósitos con un plasma estable.

En el **capítulo 1** se dan los antecedentes de películas delgadas y algunas técnicas de depósito como PECVD, haz de iones Magnetron Sputtering, Arco catódico y Ablación láser. Se explica brevemente qué es el carbono amorfo, sus formas de hibridación, diagrama de fase ternario y los diferentes modelos de crecimiento. Además, se explica qué es el plasma, el sputtering, el magnetrón sputtering y algunas fuentes de corriente como son corriente directa, radio-frecuencia y corriente directa pulsada (esta última usada para este trabajo). Además, se da brevemente las condiciones generales y de los depósitos realizados mediante magnetrón sputtering pulsado y se describen las técnicas de caracterización utilizadas para analizar dichos depósitos realizados de películas delgadas de a-C y a-CH en este trabajo. Las técnicas de caracterización utilizadas fueron: Elipsometría espectroscópica, espectroscopía Raman en el visible, espectroscopía Infrarroja, espectroscopía Ultravioleta en el visible, Nanoindentación y Microscopía de Fuerza Atómica.

En el **capítulo 2** se presenta la metodología experimental empleada en este trabajo. Para lo anterior se consideró explicar cuales fueron las condiciones de los depósitos realizados, la fuente de alimentación utilizada así como los gráficos de la señal de salida del voltaje pulsado y su ciclo de trabajo.

En el **capítulo 3** se presentan los resultados obtenidos de las películas depositadas a partir de las técnicas de caracterización utilizadas. El orden fue el siguiente: elipsometría para a-C (sustrato de silicio), elipsometría para a-CH (sustrato de silicio), espectroscopia Raman para a-C (sustrato de silicio), espectroscopia Raman en el visible para a-CH (sustrato de silicio), espectroscopía en el infrarrojo para a-C (sustrato de vidrio), espectroscopia en el infrarrojo para a-CH (sustrato de vidrio), espectroscopia UV-Vis para a-C (sustrato de vidrio), espectroscopia UV-Vis para a-CH (sustrato de vidrio), Nanoindentación para a-C (sustrato de silicio), Nanoindentación para a-CH

(sustrato de silicio), Microscopía de Fuerza Atómica para a-C (sustrato de silicio) y Microscopía de Fuerza Atómica para a-CH (sustrato de silicio)

En el **capítulo 4** se hace una discusión a partir de las técnicas de caracterización y sus resultados

Y en el **capítulo 5** se dan las conclusiones.

Capítulo 1

ANTECEDENTES

Películas delgadas

Una película delgada es un recubrimiento formado por la agregación-condensación de átomos o moléculas sobre un sustrato. Para la obtención de dichos átomos o moléculas por lo general se requiere la descomposición de un gas o la evaporación de un sólido. Una vez obtenidos los átomos o las moléculas estos son dirigidas hacia un sustrato donde se condensan formando una capa que puede ir en espesor desde unos cuantos nanómetros hasta varias micras [6]. Su microestructura y propiedades dependerán del sistema y las condiciones de depósito.

Carbono amorfo

El carbono es el sexto elemento más abundante en la corteza terrestre, su número atómico es el 6 y tiene una masa atómica de 12.011. Dos de las formas alotrópicas más conocidas son el grafito y el diamante.

El carbono amorfo se da cuando en el material se presenta un ordenamiento a muy corto alcance (anillos) o simplemente no hay un ordenamiento (de hecho la palabra amorfo viene de morfa, que quiere decir forma y el prefijo a, sin forma). Sin embargo, una definición más precisa de un material amorfo puede darse a partir de la función de distribución radial (FDR) que nos da el número de átomos que se encuentran a una distancia dada, a partir de un átomo central, es decir es una función que define el número de átomos vs distancia. Cualquier material cristalino o altamente ordenado presenta una FDR con picos discretos a distancias determinadas y que se puede extender al infinito siempre de manera discreta, mientras que en un material amorfo encontramos sólo funciones discretas a primeras distancias y más allá aparece como una función continua [1].

La estructura electrónica del Carbono en su estado fundamental es $1s^2 2s^2 2p^2$, de modo que para alcanzar su valencia normal de cuatro, el átomo debe ser promovido a un estado de valencia $2s 2p_x 2p_y 2p_z$.

Formas de hibridación

Para el carbono se pueden presentar varias formas de hibridación [7]. Por ejemplo:

En la **hibridación sp^3** (como la del diamante) los cuatro electrones de valencia del carbono están asignados en una dirección tetraédrica, es decir, se forma un fuerte enlace sigma (σ) con los carbonos vecinos. Esta geometría no es consistente con la geometría de los orbitales atómicos s y p. Una explicación es que tres orbitales p y el orbital 2s se “mezclan” formando cuatro nuevos orbitales híbridos, como se muestra en la figura 1.

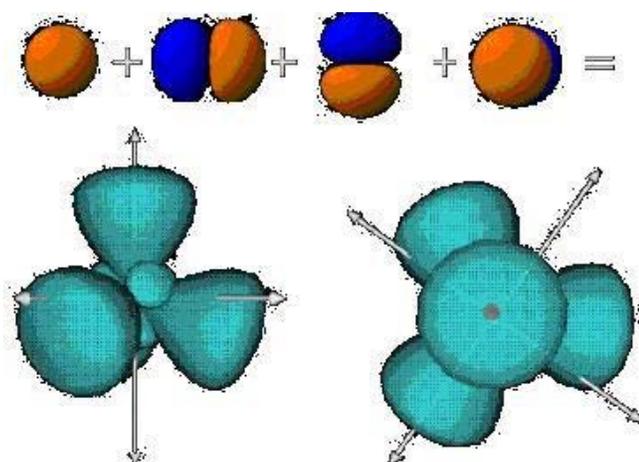


Figura 1. Esquema de una hibridación sp^3

En la **hibridación sp^2** (como la del grafito) tres de los cuatro electrones de valencia son asignados en una dirección trigonal, formando enlaces σ en un plano. El cuarto electrón forma un enlace pi (π) el cual es perpendicular al plano donde se encuentran los enlaces σ . El enlace π del cuarto electrón forma un enlace más débil con los orbitales de los átomos vecinos.

Una explicación es que los dos orbitales p y el orbital 2s se “mezclan” formando tres orbitales híbridos (como se muestra en la figura 2).

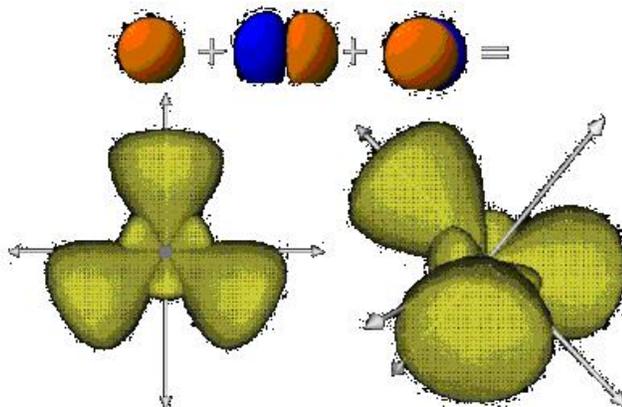


Figura 2. Esquema de una hibridación sp^2

En la **hibridación sp^1** , figura 3, dos de los cuatro electrones de valencia forman enlaces σ a 180° (podemos suponer a lo largo del eje x). Los otros dos electrones forman enlaces π sobre las direcciones y y z respectivamente.

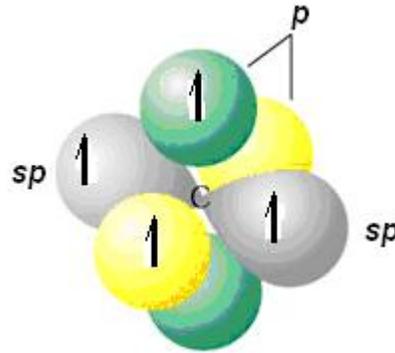


Figura 3 Esquema de una hibridación sp^1

Propiedades Electrónicas

Las propiedades electrónicas de los compuestos de Carbono dependen, entre otras características, del tipo de hibridación. En el caso del grafito, conformado por enlaces sp^2 no se tiene un ancho de banda. Al contrario, en el diamante formado por enlaces sp^3 se tiene un material aislante, con un ancho de banda de 5.45 eV. Esto es debido a que, en el caso de enlaces sp^2 la banda prohibida se forma entre enlaces $\pi - \pi^*$ y es menor que entre los enlaces $\sigma - \sigma^*$ del diamante.

La situación con el carbono amorfo es más complicada debido a que coexisten enlaces sp^2 y sp^3 y a la vez se forman “clusters” o “cúmulos” de sp^2 dando como resultado una densidad electrónica compleja, que básicamente consiste de las bandas $\sigma - \sigma^*$ formadas por los electrones en enlaces σ de los átomos con enlaces sp^2 y sp^3 . En medio de esta banda se encuentran los estados $\pi - \pi^*$ los cuales solo se separan unos cuantos eV y provienen de los electrones en enlaces π de los átomos con hibridaciones sp^2 . El ancho de esta banda y su separación se modifica a su vez en función del tamaño de los cúmulos formados entre los sitios sp^2 . Dado que los estados electrónicos en bandas π están más cercanos al nivel de Fermi, como se muestra en la figura 4, dichos estados π controlan las propiedades ópticas y electrónicas de las películas de carbono amorfo [8].

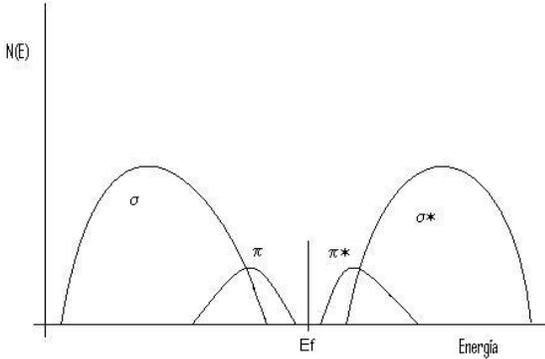


Figura 4 Densidad de estados electrónicos del Carbono amorfo

Clasificación del Carbono Amorfo

Las propiedades físicas del carbono amorfo surgen básicamente de la relación cuantitativa entre los enlaces sp^2 y sp^3 . En general, el carbono amorfo puede tener cualquier mezcla de sitios sp^3 , sp^2 e inclusive sp^1 con la posible presencia de hasta 60 % de hidrógeno [1].

Debido a lo anterior, para el carbono amorfo se ha propuesto una clasificación de acuerdo a sus propiedades (principalmente la cantidad de enlaces sp^2 y sp^3 que contienen las muestras) y al contenido de hidrógeno, que se ejemplifica en el siguiente diagrama ternario de fase 9 (figura 5):

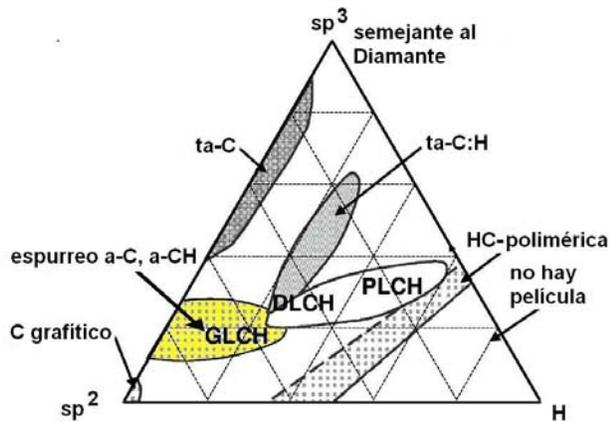


Figura 5. Diagrama ternario de fase del Carbono amorfo

Las definiciones de los diferentes grupos del diagrama de la figura 5 son:

- Diamond-like Carbon (DLC) son películas duras (50 GPa) que pueden contener o no Hidrógeno (H 20-30 at%) y una fracción significativa de enlaces sp^3

- Graphite-like Carbon (GLC) películas con propiedades similares al grafito depositadas principalmente por espurreo, contienen una alta fracción de enlaces sp^2 y muy poco hidrógeno (a-CH)
- Polymer-like Carbon (PLC) son películas suaves con un alto porcentaje de Hidrógeno y de enlaces sp^3 , aunque muchos de ellos son entre C-H y no entre C-C.
- Carbono amorfo tetraédrico (ta-C) que son DLC's con mayor contenido de sp^3 y sin H, es decir todos los enlaces sp^3 son entre C-C.
- Carbono amorfo tetraédrico hidrogenado (ta-CH) que es el análogo hidrogenado del ta-C, pueden también catalogarse como DLCH's considerando que ahora hay mayor porcentaje de enlaces sp^3 entre C-C que enlaces sp^3 entre C-H.
- HC corresponde a los hidrocarburos y marca el límite de contenido de hidrógeno para tener una fase sólida.

Las películas depositadas por sputtering, como las estudiadas en este trabajo, se muestran en color amarillo en la figura 5.

En el diagrama anterior no puede distinguirse entre enlaces sp^3 de C-C, o sp^3 de C-H, sino solamente se considera el total de enlaces sp^3 . Otro parámetro crucial y que no se muestra en la figura 5, es el nivel de agrupamiento de la fase sp^2 (cúmulos o clusters) ya que carbonos amorfos con el mismo contenido de sp^3 e hidrógeno muestran propiedades ópticas, electrónicas y mecánicas diferentes de acuerdo al “agrupamiento” de la fase sp^2 . Es decir, el tamaño e incluso la distorsión de los cúmulos de sp^2 afectan a las propiedades opto-electrónicas de las películas. Este agrupamiento es consecuencia de que el sistema de carbono amorfo con enlaces sp^2 y sp^3 es energéticamente más estable, si los sitios de sp^2 forman enlaces entre sí, dando lugar a la formación de sistemas conjugados o anillos aromáticos [10]. Una reclasificación más completa debería considerar al contenido de hidrógeno, el tipo de enlace, y el agrupamiento de los sitios sp^2 , el cual puede darse en forma de cadenas o bien como anillos aromáticos, o como cúmulos de anillos aromáticos. En la tabla 1 se sugiere una idea general de los diferentes aspectos que deberían considerarse para clasificar a las películas de a-C como resultado de la investigación y desarrollo de ésta tesis.

Tabla 1. Tabla que muestra una idea de los diferentes tipos de enlaces.

<i>a-CH</i>	<i>CC sp³</i> <i>CH sp³</i>	
	<i>CC sp²</i> <i>CH sp²</i>	<i>Cadenas</i> <i>Anillos</i> <i>Cúmulos de anillos aromáticos</i>
	<i>CH sp¹</i>	
<i>a-C</i>	<i>CC sp²</i>	<i>Cadenas</i> <i>Anillos</i> <i>Cúmulos de anillos aromáticos</i>
	<i>CC sp³</i>	

De cualquier forma estas configuraciones de la tabla 1 son la causa directa de las propiedades físicas de cada uno de los grupos antes mencionados, aunque los límites para cada uno de estos grupos no estén perfectamente definidos.

En la mayoría de los artículos revisados para este tema se reportan las propiedades agrupadas como anteriormente se describió. En la tabla 2 se consignan estos valores y se comparan con el Diamante y el Grafito.

Tabla 2. Comparación de alguna de las propiedades del carbono amorfo con respecto al diamante y al grafito.

	<i>Grafito</i>	<i>Diamante</i>	<i>a-C sputt</i>	<i>DLCH</i>	<i>GLCH</i>	<i>PLCH</i>	<i>ta-C</i>	<i>ta-CH</i>
<i>sp³ (%)</i>	0	100	5				80-88	70
<i>Brecha prohibida (eV)</i>	0	5.45	0.4-1	2-2.5	1.1-1.7	1.7-4	1.5-3	2-2.5
<i>Dureza GPa</i>	-	100	5-20	50	10-20	< 10	60-80	50
<i>H (%)</i>	0	0	0	20-40	0-40	40-65	0	30
<i>Conductividad</i>	10 ⁴	10 ⁻¹⁶	10 ⁻¹	<10 ⁻⁸	>10 ⁻⁸	10 ⁻¹²	10 ⁻⁸ -10 ⁻¹⁰	

(scm^{-1})								
Densidad (gcm^{-3})	2.267	3.515	~2.6	~2-2.5	~2-2.5	~1-1.5	3.1	2.4

Modelos de crecimiento

En general está aceptado que la formación de enlaces sp^3 en la película de carbono amorfo involucra un proceso llamado subplantación [2]; implantación superficial de iones incidentes y cuyo proceso se describe en la figura 6.

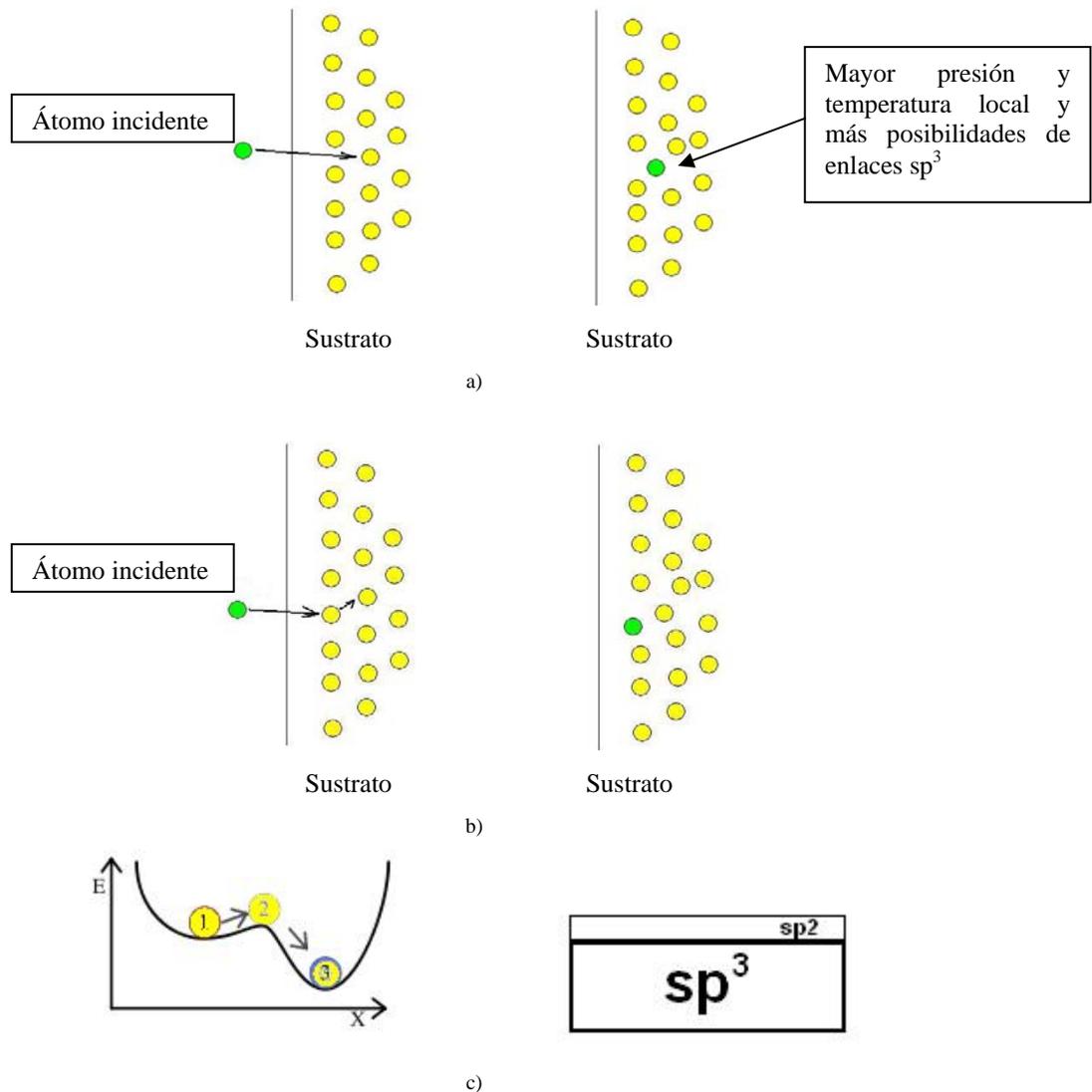


Figura 6. Modelo de subplantación de un átomo en sustrato. Cuando un átomo golpea con la superficie del sustrato puede suceder que: a) sea un golpe entre átomos del sustrato y que se aloje dentro del mismo (forma Directa) o b) golpee a otro átomo y este se interne más en el sustrato provocando sitios sp^3 . Aún así existe la formación de capas superficiales de sp^2 por exceso de energía en la subplantación como se muestra en el inciso c).

En el proceso de subplantación hay una energía mínima para la implantación superficial, la cual es del orden de 20 eV. Inicialmente se podría pensar en que si se aumenta la energía de los iones incidentes al sustrato esto aumentaría en promedio la cantidad de sitios sp^3 . Esto es cierto hasta cierto punto. Sólo hay una ventana de energía óptima para la formación de enlaces sp^3 , la cual tiene como límite inferior la energía para subplantación, y un límite superior que varía según la técnica de depósito hasta en menos de 1000 eV [2].

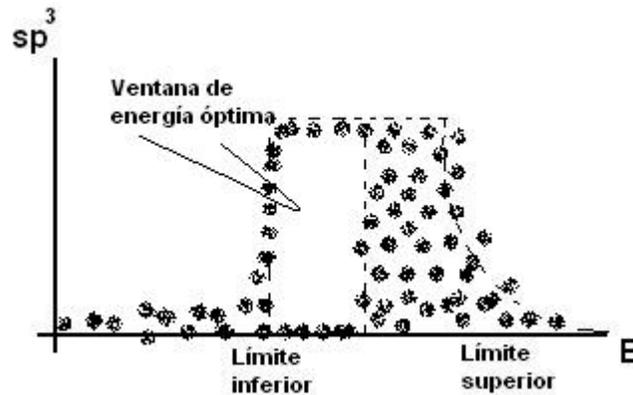


Figura 7 Se observa una ventana de energía óptima para la formación de enlaces sp^3 , la cual tiene como límite inferior la energía para suplantación, aproximadamente 20 eV y un límite superior que varía según la técnica de depósito hasta en menos de 1000 eV.

El proceso de subplantación es ampliamente aceptado ya que predice que debido a que los enlaces sp^3 se forman entre los átomos de las capas internas después de la subplantación, en todas las películas se espera obtener una capa delgadas de átomos en hibridación sp^2 en la superficie. De hecho se ha demostrado experimentalmente la existencia de estas capas superficiales de átomos sp^2 (ver figura 6 c). Por otro lado, si la energía incidente es muy alta los iones incidentes penetran a mayor profundidad y tal vez logran enlazarse tetraédricamente (sp^3). Sin embargo, debido al paso de estos iones así como la energía disipada en el material ocasiona mucho más enlaces sp^2 que los enlaces sp^3 que se logren formar en la superficie [9]. Lo anterior quiere decir que existen procesos secundarios, por así llamarlos, que son inducidos por las colisiones de los iones sobre el material durante la subplantación. Aunque técnicamente se tiene buen control sobre el tipo de crecimiento deseado, aún se adolece de la explicación más formal de lo que realmente ocurre a nivel atómico. Para la explicación de este fenómeno existen varios modelos aún no del todo acabados que intentan explicar la formación de hibridaciones sp^2 , sp^3 y clusters. Se han propuesto 4 modelos que tratan de explicar estos procesos secundarios.

Modelo de Templado

Este modelo parte de la idea que la transformación de grafito a diamante en la naturaleza se lleva a cabo bajo condiciones extremas de presión y temperatura. Este concepto se extrapola al bombardeo iónico y atómico que se hace sobre un sustrato. La disipación de energía dentro del material eleva la temperatura y la presión localmente generándose las condiciones para que se dé una transformación de enlaces sp^2 a sp^3 . Este modelo requiere, además, que exista un rápido enfriamiento de la zona bombardeada para que los enlaces sp^3 queden “congelados”. Sin embargo, los valores que se estiman para esta transformación no coinciden con los datos recogidos experimentalmente [11].

Modelo de Desplazamiento Preferencial

Este modelo considera que los átomos dentro del material tienen desplazamientos preferenciales al ser desenlazados. El modelo prevé que los procesos secundarios originados por la subplantación de iones y átomos incidentes, provocan que los átomos enlazados con hibridación sp^2 se desenlacen y se enlacen con hibridación sp^3 . Esto requiere que exista una diferencia de energía suficiente entre el desplazamiento de sp^2 y sp^3 con las energías de desplazamiento menores de sp^2 que las energías de desplazamiento de sp^3 . Sin embargo, se ha demostrado que la diferencia de energías no es tan grande [12]

Modelo de Densificación

Este modelo predice que la formación de enlaces sp^3 es consecuencia de la formación de regiones de alta densidad, como se puede observar en la figura 8, las cuales son consecuencia de la suplantación de iones altamente energéticos (especies hipertérmicas mayores a 10 eV) [13]

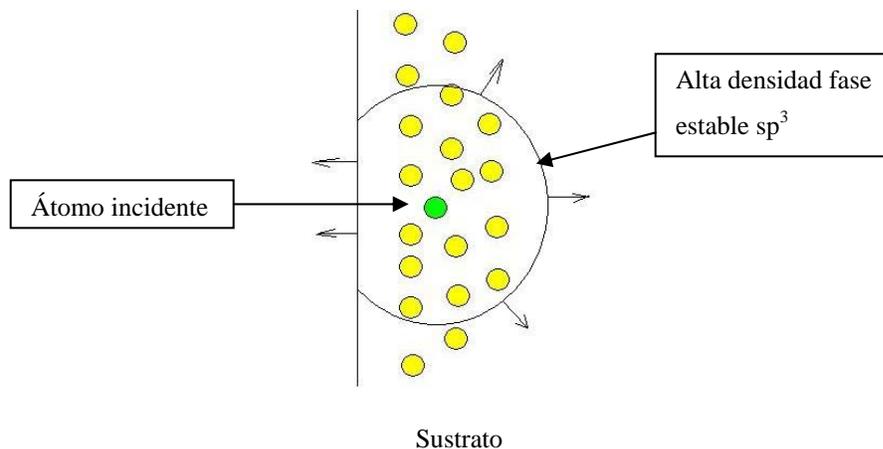


Figura 8 Formación de enlaces sp^3 debido a especies con alta energía (de 10 a 20 eV).

A manera de analogía, en un material como el grafito donde típicamente los enlaces son sp^2 se tiene una menor distancia entre átomos de carbono (en una forma de los orbitales híbridos plana). En un material como el diamante se tiene una mayor distancia entre átomos de carbono (en una forma de sus orbitales híbridos tetraédrica). Este tipo de hibridación da como consecuencia que la densidad del diamante sea mayor que la del grafito y por ende, mayor dureza debido a los enlaces sp^3 . Algo similar predice este modelo de densificación.

Modelo de Alto Esfuerzo Residual

Este modelo considera que la formación de enlaces sp^3 se debe al alto esfuerzo residual que se genera por la deformación del material debido a la subplantación de iones. Esto en parte es verdad ya que se ha observado que las películas de cuasidiamante tienen altos valores de esfuerzo residual, aunque no se ha observado que exista un valor crítico por encima del cuál se promueva la formación de enlaces sp^3 de manera preferencial. De hecho, se ha reportado que no existe una relación directa entre el esfuerzo residual y la fracción de enlaces sp^3 , así como tampoco se ha observado un valor crítico que introduzca un cambio en la formación de sp^2 a sp^3 . [14, 15]

Algunas técnicas de depósito

En muchas aplicaciones industriales y desarrollo científico, se han desarrollado una gran variedad de técnicas de depósito para producir películas. Entre las técnicas más utilizadas para la formación de películas de carbono amorfo se encuentran: Plasma-enhanced chemical vapor deposition (PECVD), haz de iones, Magnetron sputtering (esputreo), arco catódico y ablación láser, entre otras [16].

PECVD

Esta técnica nace del desarrollo de CVD (Chemical Vapour Deposition) la cual es un proceso químico. El proceso es relativamente sencillo. Dado uno o más gases precursores que reaccionan en fase gaseosa o bien en la superficie del sustrato se va formando una película. El (PECVD) es una técnica de depósito que se ve mejorada por la asistencia de un plasma. El plasma se genera típicamente por radiofrecuencia de 13.56 MHz o por una fuente de DC. La asistencia del plasma mejora la reactividad química de los gases en el plasma y permite el depósito a temperaturas más bajas que las usuales en CVD [17].

Haz de iones

En un sistema típico un filamento o cátodo de grafito (u otro material adecuado) emite electrones hacia el interior de una cámara de vacío. El gas de trabajo, por ejemplo Argón o un hidrocarburo, es también introducido a la cámara de vacío en donde interactúa con los electrones libres emitidos por el cátodo formando un plasma. Los iones del plasma son extraídos a través de una rejilla polarizada, que a su vez aumenta su energía antes de incidir sobre el sustrato [18].

Magnetron sputtering

Esta técnica se caracteriza por utilizar el plasma generado por algún gas inerte (generalmente Argón) para evaporar un sólido (también llamado blanco). La evaporación se logra por desprendimiento de átomos del blanco como consecuencia de la transferencia de momento entre los iones de Ar^+ y los átomos que conforman el blanco, el cual está polarizado negativamente. Los átomos del blanco son expulsados con una energía cinética de unos cuantos eV y eventualmente se condensan en la superficie fría del sustrato, colocado justo en frente del blanco. Para incrementar la densidad del plasma frente al blanco, se colocan imanes detrás de éste. De ahí el nombre de Magnetron Sputtering, el fundamento teórico de esta técnica se tratará a detalle más adelante [19].

Arco catódico

Consiste en un arco que se activa por medio de una punta o electrodo percutor (striker) que toca al cátodo (material a depositar), dentro de una cámara de alto vacío, produciendo un plasma muy energético de átomos del cátodo con una densidad iónica del orden de 10^{10} cm^{-3} . Aunque el voltaje empleado es bajo, la corriente es alta. El material vaporizado entonces se condensa en un sustrato, formando una película delgada. La técnica se puede utilizar para depositar películas metálicas, de cerámica, y compuestas [20].

Ablación láser

La ablación láser es un proceso de remoción de material de un blanco sólido mediante un haz láser que incide sobre un blanco. El material del blanco es calentado y evaporado al absorber la energía del láser y finalmente depositado en un sustrato por condensación. Al igual que en el arco catódico, se establece un plasma del material evaporado [21].

Plasma

Un plasma es un gas ionizado. Esto significa que un plasma tiene partículas cargadas positivamente (iones) y partículas cargadas negativamente (electrones). Una parte importante de la definición del plasma es que estas partículas cargadas se mueven colectivamente por interacciones electromagnéticas de largo alcance entre las mismas y respondan también a campos electromagnéticos externos. La capacidad de las cargas positivas y negativas de moverse independientemente hace que el plasma sea eléctricamente conductor. Un plasma, por lo tanto, tiene características absolutamente diferentes a los de los sólidos, líquidos o gases y se considera ser un estado distinto de la materia.

El efecto de las partículas cargadas permite que el plasma sea un gas capaz de auto apantallarse (solapamiento de campos eléctricos producido por partículas eléctricas en movimiento con cargas opuestas) [22] dentro de un campo eléctrico.

Generalmente un plasma está formado por igual número de cargas positivas y negativas, lo que anula la carga total del sistema. En tal caso se habla de un plasma neutro.

Las características físicas del plasma las determina la densidad (iones por cm^3), el potencial del plasma (V) y la temperatura electrónica (K). Típicamente se puede clasificar [23] un plasma por la densidad y la temperatura electrónica como se muestra en la figura 9.

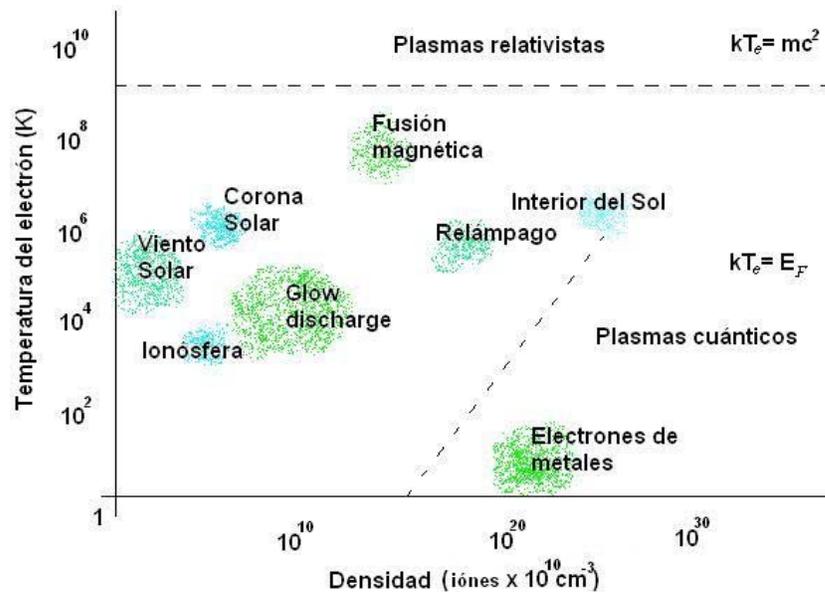


Figura 9. Diferentes plasmas obtenidos en laboratorio y de manera natural en función de la densidad (iones por cm^3), el potencial del plasma (V) y la temperatura electrónica (K).

Espurreo (sputtering)

El espurreo (sputtering) es la remoción física de átomos desde una superficie debida al bombardeo de partículas con alta energía. Para los procesos basados en lo que nosotros discutimos aquí, la energía de la partícula inicial es la de un ión que ha sido acelerado a partir de un gas ionizado o un plasma. Esta remoción ocurre como consecuencia de la transferencia del momento, entre los iones acelerados del plasma y los átomos superficiales del blanco. El momento es transferido a otros átomos del blanco a través de una serie de colisiones hasta que eventualmente alguno de ellos es expulsado de blanco. El depósito basado en la técnica de sputtering usa estos átomos expulsados como la fuente del material para el crecimiento sobre un sustrato. Figura 10.

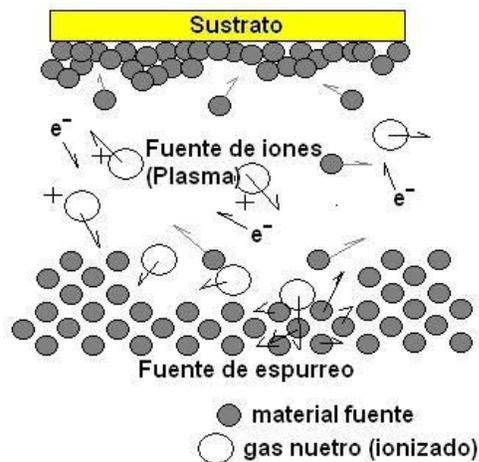


Figura 10 Descripción del fenómeno que ocurre durante el proceso de depósito por espurreo (sputtering)

Casi todos los materiales pueden ser usados como blancos para generar un flujo de material para depositar películas. Estos materiales pueden ser desde metales puros y aleaciones hasta semiconductores. Para realizar el proceso de sputtering se coloca el blanco y el sustrato dentro de una cámara de alto vacío, como se ilustra en la figura 11. El alto vacío tiene dos funciones; evitar contaminantes y asegurar que el camino libre medio de los iones sea superior a la distancia blanco-sustrato. La cámara de vacío se llena, a la presión de trabajo (mTorr), con el gas a utilizar y el plasma se forma a través de la excitación con un campo eléctrico establecido entre el blanco (polo negativo) y el porta sustrato más la cámara constituyen el polo positivo. El blanco debe ser enfriado, ya que gran parte de la energía de los iones que colisionan con el blanco se disipa en forma de calor.

Proceso de Magnetron sputtering

En un proceso llamado magnetron sputtering se mejora el espurreo colocando varios imanes permanentes justo atrás del cátodo (blanco), que originan un campo magnético adicional al plasma. La función del campo magnético es confinar a los electrones alrededor del blanco, ya que estos, por la fuerza de Lorentz, siguen una trayectoria helicoidal. Esto favorece un acrecentamiento en la trayectoria total de los electrones y, por lo tanto, se crece el número de las colisiones entre los electrones y los átomos del gas, aumentando el grado de ionización del mismo. Así se aumenta la densidad del plasma. El aumento en el número de iones que bombardean al blanco, aumenta la tasa de espurreo y, en consecuencia, la tasa de depósito. Un efecto relevante es también que al confinar el plasma en una región cercana al blanco, se evita la pérdida de los electrones en las paredes del blanco y esto permite trabajar a presiones menores que en sistema de espurreo sin magnetron. Debido a la remoción de átomos del blanco se obtiene “vapor” de los átomos del blanco, los cuales también podrían ionizarse por colisiones con los electrones del plasma, aunque tal proceso tiene poca probabilidad de ocurrir. Este “vapor” se condensa en el sustrato debido a que la temperatura del sustrato es menor a la temperatura del material evaporado, formándose una capa delgada o película delgada. Un esquema general de lo anterior se muestra en la figura 11.

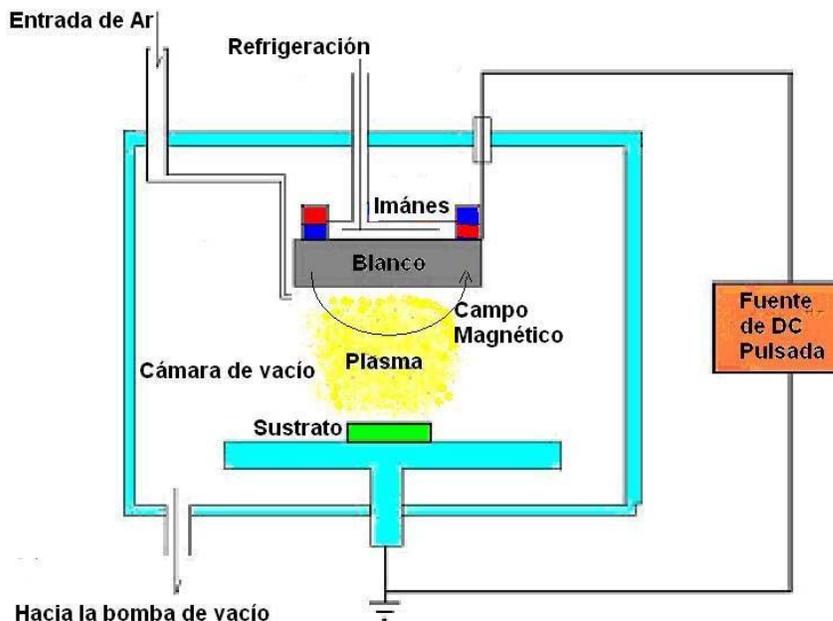


Figura 11. Esquema de la cámara de vacío de Magnetron Sputtering pulsado.

Para este trabajo se depositaron películas de carbono amorfo (a-C) y se utilizó un blanco de grafito y se uso argón como gas de trabajo. Sin embargo, para el carbono amorfo hidrogenado (a-CH) se utilizaron una mezcla de argón y metano (CH₄), siendo éste último la fuente de hidrógeno.

Fuentes de Corriente

Directa, radiofrecuencia y directa pulsada. Como se mencionó anteriormente, el plasma se forma por la acción de un campo eléctrico, el cual puede ser establecido con una fuente de corriente directa (DC), corriente alterna (AC), radiofrecuencia (RF) o, cómo en éste trabajo, con una fuente de corriente directa pulsada (DC pulsado).

Aunque las fuentes de DC son bastante versátiles cuando se usa la técnica de espurreo para depositar materiales conductores, las fuentes de DC llegan a ser ineficaces para materiales aislantes. Para superar este problema se usa una técnica a base de corriente alterna (AC) de alta frecuencia donde la polaridad cambia periódicamente de positivo a negativo, de acuerdo a la frecuencia de la señal AC. Durante el ciclo negativo se lleva a cabo el espurreo de los átomos del blanco y durante el ciclo positivo se extraen las cargas negativas acumuladas en el blanco. Las frecuencias típicas van desde los 100 kHz hasta los 100 MHz, aunque el valor de frecuencia más utilizado y cuya frecuencia está permitida para uso en laboratorios es de 13.56 MHz (RF). Las fuentes de RF son muy eficientes para el depósito de materiales aislantes, sin embargo debido al diseño de la misma es necesario usar sistema de acoplamiento de impedancias entre el plasma y la fuente, para emparejar las impedancias (~50 Ω) de la fuente y el plasma y así evitar que la señal incidente sea reflejada totalmente por el plasma. Estos sistemas de acoplamiento pueden estar integrados en la fuente de RF o bien son independientes, pero en cualquier caso aumentan la complejidad de los sistemas de depósito.

A diferencia de lo anterior, la señal de DC pulsada consiste en un tren de pulsos positivos o negativos que se repiten en el tiempo (periodo T) y con diferentes anchos como se muestra en la grafica de la figuras 12 y 13.

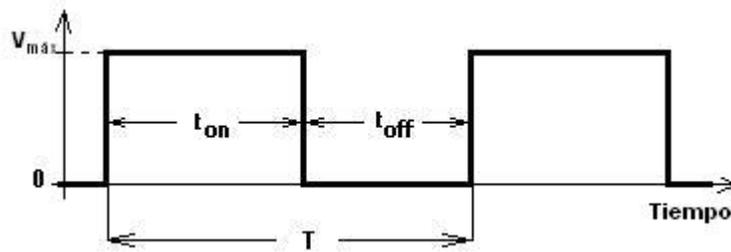


Figura 12. Gráfica donde se muestra una onda rectangular generada por una fuente de DC Pulsada

Esta modulación de la señal cuando el plasma es encendido (on) y apagado (off) a diferentes frecuencias ($1/T$) y anchos de pulso se puede clasificar a través del ciclo de trabajo (D , duty cycle) el cual se define como:

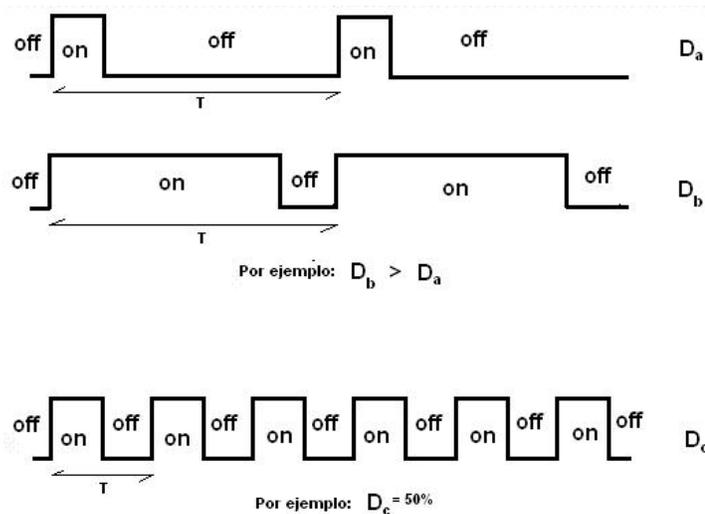


Figura 13. Ejemplos de diferentes ciclos de trabajo (D variable)

$$D = \frac{\tau_{on}}{T}$$

Donde τ_{on} es la duración del pulso “on”, y T es el periodo de la señal. En este caso se trabaja con los valores promedio de la corriente, la potencia o el voltaje suministrado por la fuente, en lugar de dar valores absolutos. El voltaje promedio (V_{prom}) se define entonces como:

$$V_{prom} = (\tau_{on}/T) \cdot V_{m\acute{a}x}$$

$$V_{prom} = (D) \cdot V_{m\acute{a}x}$$

Siendo:

V_{prom} = voltaje promedio

T = periodo de la onda rectangular ($T = \tau_{on} + \tau_{off}$)

$V_{m\acute{a}x}$ = voltaje máximo de la señal

En la actualidad se han desarrollado diversos métodos de pulsación como son: unipolar, bipolar y simétrico o asimétrico (ver figura 14). En todos los casos la modulación del voltaje en frecuencias medias tiene ventajas sobre la operación de la DC y de RF y, por otro lado, se han reportado cambios en las características de las películas depositadas.

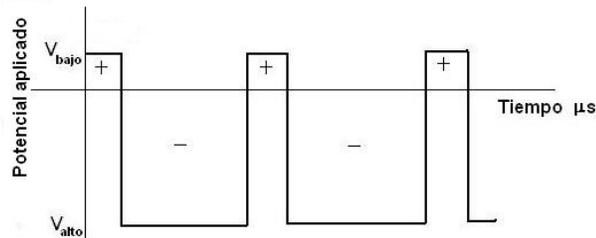


Figura 14. Ilustración de un pulso asimétrico bipolar teórico.

El depósito de películas delgadas utilizando fuentes de CD pulsado bipolar con frecuencias medias (20-230-350 kHz) ha resultado en una menor infraestructura y menor costo de producción [24]. Por otro lado se ha encontrado que el proceso de depósitos por medio de plasmas activados por fuentes de DC pulsados, permite obtener especies en el cuál el plasma tiene mayor ionización para el depósito de óxidos [25].

Si bien existen varias publicaciones que muestran las ventajas de utilizar DC pulsada sobre DC, en muy pocas ocasiones estas referencias han hecho un estudio para determinar si la frecuencia del pulso podrían ser de mayor beneficio para el depósito, aunque en varios trabajos se ha estudiado el efecto del ciclo de trabajo sobre las propiedades tanto del plasma como del recubrimiento. Esta herramienta, el ciclo de trabajo, involucra tanto la frecuencia como el ancho del pulso. Desafortunadamente en algunas fuentes comerciales este valor está fijo, lo que no permite estudiar con detalle los efectos de la frecuencia o del ancho del pulso de manera independiente.

Técnicas de depósito y caracterización

Depósito por magnetrón sputtering pulsado

Una vez que se tiene las condiciones anteriormente establecidas para el funcionamiento del sistema magnetrón sputtering pulsado, los sustratos de silicio y vidrio colocados dentro de la cámara, con el encendido el plasma, se inicia el depósito de carbono (a-C) y carbono hidrogenado (a-CH).

Como ya se mencionó, el gas argón puesto entre los dos electrodos (Blanco y de grafito y sustrato) dentro de la cámara de vacío, forma un plasma debido a la aceleración de los electrones producidos

por la ionización del gas. Si el camino libre medio es el adecuado, se producen colisiones con otros átomos y moléculas causando mayor ionización y, por consiguiente, más electrones.

En un campo eléctrico producido por una fuente de DC, los iones son atraídos hacia el blanco y los electrones hacia el sustrato y las paredes de la cámara. La incidencia de los iones en el blanco (Voltaje elevado) causa emisión de electrones secundarios siendo esta la principal fuente de electrones.

En un campo eléctrico producido por una fuente de DC Pulsado, los iones son también atraídos hacia el blanco. La incidencia de iones por el voltaje producido durante el pulso de encendido (on), aunque sea del orden de microsegundos, no se descarta la posibilidad de producción de electrones secundarios. Sin embargo, al tratarse de una fuente pulsada, los electrones producidos por la ionización del gas también oscilan en el campo eléctrico que oscila produciendo más ionización. Esto sugiere que las principales fuentes de producción de electrones sean ambos efectos. Los electrones secundarios obtenidos con plasma producido con DC tienen una energía de 1 kV. En DC pulsado la energía de los electrones es de 0.3 a 0.4 kV y en el caso de RF es de 0.1 kV. En el caso de RF, así como de DC pulsado se ha establecido que las colisiones entre electrones y átomos del gas son las principales fuentes de ionización del gas

Los electrones libres del plasma pueden ionizar otros átomos o moléculas del gas o bien los del carbono que ha sido erosionado. Además de ocasionar ionización, también se excitan los electrones internos de los átomos o moléculas del gas. La desactivación de estos electrones produce la luz del plasma (puede haber “plasma oscuro” en un área donde se detecta gas ionizado pero no se ve luz ya que es muy poca o nula la excitación de los electrones internos).

El balance entre obtención de electrones libres y la pérdida de electrones determina la densidad del plasma. La densidad del plasma es de gran importancia en los procesos de depósito de películas delgadas por sputtering, ya que a mayor densidad del plasma la erosión del blanco es mayor y a su vez, la tasa de depósito. La tasa de depósito es proporcional a la tasa de espurreo.

Por otro lado, el efecto del campo magnético sobre el plasma es aumentar el camino de los electrones en una trayectoria en espiral, aumentando el número de colisiones y, por consiguiente la densidad del plasma.

El espurreo (sputtering) ocasionado por la colisión de iones del gas con los átomos del blanco produce la emisión de átomos del blanco en forma de vapor que se condensa principalmente en el sustrato.

En la figura 15 se esquematiza la proporcionalidad que existe entre la energía de los iones incidentes en el blanco y la tasa de espurreo

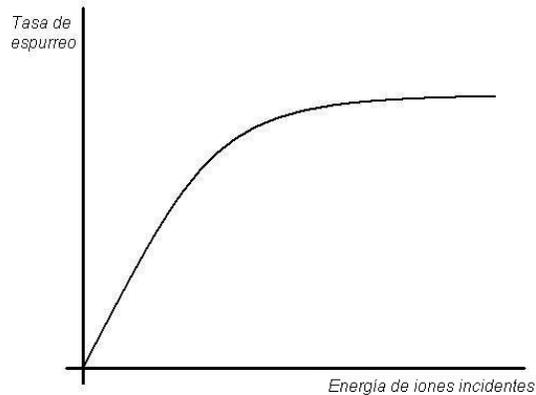


Figura 15. Esquema de un diagrama de la Tasa de espurreo vs. Energía de iones incidentes. La tasa de depósito es proporcional a la tasa de espurreo

De acuerdo a la literatura se esperan cambios en las películas depositadas en DC pulsado con respecto a las películas depositadas con DC, principalmente en la rugosidad.

Por ejemplo, para los depósitos del óxido conductor ITO (Indium Tin Oxide) realizados con magnetrón sputtering con ciclos de servicio del 50% y 90% con un sistema de excitación DC pulsada unipolar [26] se reportan imágenes de Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) con diferente rugosidad (rms).

A continuación se presenta una breve descripción de las técnicas de caracterización utilizadas en este estudio:

Elipsometría Espectroscópica

Con elipsometría espectroscópica se puede obtener principalmente el espesor, la brecha prohibida y rugosidad de películas delgadas [27].

En un elipsómetro espectroscópico de fase modulada, como el utilizado en este trabajo, se hace incidir sobre la superficie de estudio un haz de luz blanca (lámpara de Xenón) polarizada elípticamente. El haz reflejado se hace pasar por un modulador, un analizador y un monocromador

(190-830 nm \approx 6.5-1.5 eV) con el fin de obtener el cambio de estado de polarización de la luz reflejada. El estado de polarización se representa por los ángulos elipsométricos Ψ y Δ , los cuales son funciones de la longitud de onda de la luz incidente. Los ángulos elipsométricos reflejan el cambio de amplitud y fase que sufren cada una de las componentes del vector de campo eléctrico de la radiación incidente al ser reflejado por la muestra. Es decir,

$$\frac{E_{rp}}{E_{ip}} = r_p = |r_p| e^{j\delta_p} \quad 3.1$$

$$\frac{E_{rs}}{E_{is}} = r_s = |r_s| e^{j\delta_s} \Rightarrow \frac{r_p}{r_s} = \frac{|r_p|}{|r_s|} e^{j(\delta_p - \delta_s)} \quad 3.2$$

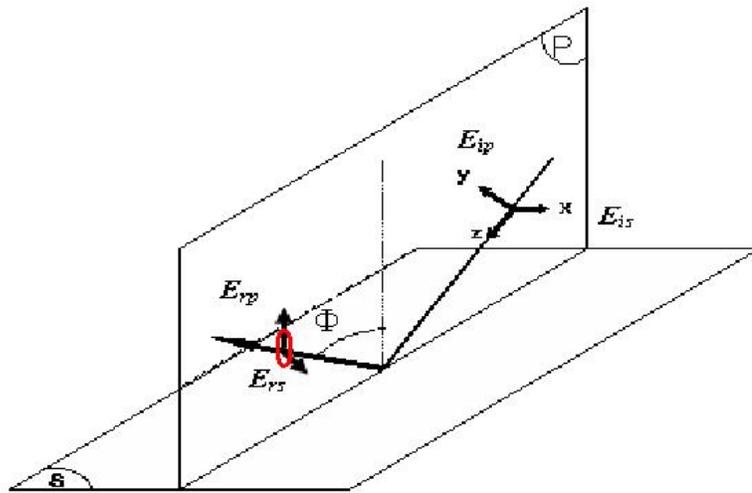


Figura 16 Esquema que muestra los planos paralelo (p) y perpendicular (s) de una haz de luz polarizada incidente y reflejada sobre una muestra. Asimismo, se muestran los vectores del campo eléctrico incidente E_{is} y E_{ip} , reflejado E_{rs} y E_{rp} y el ángulo de reflexión Φ

Donde r_s y r_p son los coeficientes de Fresnel perpendicular y paralelo, E_{is} y E_{ip} son los vectores del campo eléctrico incidente perpendicular y paralelo, E_{rs} y E_{rp} son los vectores del campo eléctrico reflejado perpendicular y paralelo, como se muestran en la figura 16.

En general r_p y r_s puede expresarse como:

$$\frac{r_p}{r_s} = \tan \Psi e^{j\Delta} \quad 3.3$$

$$\Psi = \tan^{-1} \left\{ \frac{|r_p|}{|r_s|} \right\}, \quad \Delta = \delta_p - \delta_s \quad 3.4$$

en donde (ψ) representa el cambio en el modulo o amplitud de la señal y $\Delta = \delta_p - \delta_s$ es el cambio en la fase entre las señales, E_{is} y E_{ip} y E_{rs} y E_{rp} . Esta relación es conocida como la ecuación de la elipsometría y es información relevante de la muestra de estudio. Los coeficientes de Fresnel para reflexión de los planos paralelo (s) y perpendicular (p) están definidos como:

$$r_s = \frac{N_0 \cos \phi_0 - N_1 \cos \phi_1}{N_0 \cos \phi_0 + N_1 \cos \phi_1} \quad r_p = \frac{N_1 \cos \phi_0 - N_0 \cos \phi_1}{N_1 \cos \phi_0 + N_0 \cos \phi_1}$$

En donde N_0 es el índice de refracción del medio, N_1 el índice de refracción de la muestra y ϕ_0 y ϕ_1 representan los ángulos de incidencia y de transmisión, respectivamente. El índice de refracción complejo está dado por

$$N = n - jk \quad 3.5$$

En donde n es el índice de refracción y k es el coeficiente de extinción. Estas cantidades son usadas típicamente para describir cómo interactúa la luz con la muestra y son referidas como las constantes ópticas.

De manera que ψ y Δ son funciones de la longitud de onda, el ángulo de incidencia (ϕ), las constantes ópticas del material y el medio, y para películas delgadas.

Una expresión para r_s o r_p puede ser escrita en función de δ_p y δ_s que son los cambios fase para las componentes p y s . El coeficiente de reflexión total (reflectancia) para una superficie cubierta de película (sencilla) en el ángulo de incidencia, θ_0 , es R :

$$R_p = |r_p|^2, \quad R_s = |r_s|^2$$

Para interfaces múltiples:

$$R_p = \frac{r_{01p} + r_{12p}e^{(i2\delta)}}{1 + r_{01p}r_{12p}e^{(i2\delta)}} \quad 3.6$$

Donde el 0 es para el ambiente, 1 la película y 2 el sustrato. Una expresión similar puede ser escrita para R_s .

Otro parámetro físico importante obtenido por la elipsometría es la función dieléctrica compleja, ϵ , que correlaciona las propiedades ópticas y eléctricas de los materiales, y provee una estimación de las condiciones de la superficie.

Para extraer la información de las propiedades ópticas y el espesor de la muestra a partir de las mediciones de los ángulos elipsométricos se utilizan soluciones numéricas iterativas con un algoritmo de minimización, el cual compara el espectro experimental con un espectro teórico

propuesto. El espectro teórico es producido utilizando funciones ópticas propuestas para n y k del material de estudio y las propiedades ópticas del medio y el sustrato. El procedimiento básico consiste en:

- Mediciones realizadas sobre las muestras a varios ángulos
- Se busca y propone un modelo (se utilizó el Modelo de Tauc-Lorentz para este trabajo [28]).
- Se propone un modelo considerando el sustrato y la película para obtener la rugosidad.
- Ajustar el modelo propuesto a los resultados experimentales por medio de un algoritmo de análisis de regresión para ajustar curvas.
- Se obtienen los parámetros del modelo que mejor ajustan a las mediciones experimentales, donde normalmente se encuentran el espesor de la película, su rugosidad, n y k y la brecha prohibida.

El modelo de Tauc-Lorentz fue propuesto por Jellison y Modine [29] y es ampliamente utilizado para películas semiconductoras y particularmente para semiconductores amorfos [30, 31], incluyendo a las películas de carbono amorfo [32, 33]. Las constantes dieléctricas se simulan considerando la siguiente ecuación

$$\varepsilon_2(E) = 2nk = \frac{AE_0C(E - E_g)^2}{(E^2 - E_0^2)^2 + C^2E^2} \left(\frac{1}{E}\right) \quad \text{para } E > E_g \quad 3.7$$

$$\varepsilon_2(E) = 0 \quad \text{para } E \leq E_g$$

Modelo de *Tauc-Lorentz* (Jellison Modine)

En esta ecuación se ajustan todos los parámetros A , E_0 , C y E_g , siendo esta última la brecha prohibida.

La figura 17 muestra un esquema del modelo completo utilizado para las películas de a-C y a-CH. Para este modelo se considero una rugosidad usando la aproximación de medio efectivo tipo Bruggeman con 50% de Carbono + 50 % aire, el cual ha sido aceptado como el mejor método de simular la rugosidad [34]

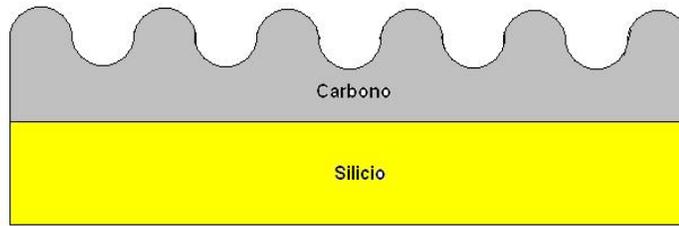


Figura 17 Modelo usando la aproximación de medio efectivo tipo Bruggeman con 50% de Carbono + 50 % aire

Es importante señalar que la rugosidad obtenida por elipsometría espectroscópica parte del modelo donde se consideran “medias esferas” (aire 50%) sobre la superficie de la película y corresponde a la rugosidad que afecta la reflexión del haz de luz sobre la superficie. De modo que no es obvio cual de los parámetros que definen a la rugosidad es el que mejor se correlaciona con el espesor de la capa de rugoso obtenido por elipsometría

Para las propiedades ópticas del substrato de silicio se utilizaron los parámetros ópticos del silicio reportados en el libro de Palik [35], las cuales se encuentran incluidas en el software del elipsómetro. El algoritmo de minimización es el Levenberg-Marquardt, dándonos un parámetro de mérito del ajuste que debe ser lo más pequeño posible, (se considera un ajuste apropiado cuando $\chi^2 < 1$) que considera las diferencias entre los errores cuadráticos. Como resultado del análisis se obtienen: el espesor de las películas, la rugosidad y la brecha óptica n y k .

Espectroscopía Raman en el Visible

Esta técnica consiste en hacer incidir un haz de luz monocromática de frecuencia conocida ν_0 sobre las muestras y examinar la luz dispersada. La mayor parte de la luz dispersada presenta la misma frecuencia (dispersión Rayleigh) y no aporta información. Sin embargo, una fracción muy pequeña de luz dispersada que presenta frecuencias diferentes a la original puede aportar información química y estructural de la muestra o el material. La diferencia de energía entre los fotones incidentes y los fotones esparcidos inelásticamente es exactamente igual a la energía de la vibración involucrada. A este fenómeno se le llama dispersión Raman y se fundamenta en que a le corresponde una energía vibracional bien determinadas por las masas de las partículas que intervienen y del comportamiento dinámico de la red en sí.

Los espectros Raman de las películas de carbono han sido ampliamente estudiados y son una gran fuente de información respecto a hibridaciones sp^2 . Por ejemplo, para el espectro Raman del grafito

la señal característica es 1650 cm^{-1} , y la del diamante es 1332 cm^{-1} que son señales atribuibles a los modos de vibración de sus átomos en el espectro Raman. Las películas de carbono dan una señal en el Raman de excitación en el visible, que está dominada por los sitios sp^2 debido a un fenómeno de resonancia entre las transiciones electrónicas. Solamente cuando se utilizan energías incidentes mucho mayores, se logra excitarse también los sitios sp^3 que pueden conformar al carbono amorfo [36]. El espectro Raman de las películas de a-C, se observa como una banda asimétrica alrededor de los 1500 cm^{-1} (ver figura 18). El ancho de dicha banda puede verse modificado según el tipo de película de a-C y en particular se ha observado que hay dos contribuciones a dicha banda, las cuales se conocen como la banda G (de grafito) y la banda D (de desorden), aunque este último nombre no es el más adecuado, ya que en efecto una mayor contribución de la banda D indica que hay mayor ordenamiento de los sitios sp^2 . Sin embargo, debido a una mala interpretación que se dio al principio de los estudios de carbono amorfo, se asoció la banda D al desorden [37].

Típicamente la banda G correspondiente estará alrededor de los 1580 cm^{-1} y la banda D alrededor de los 1332 cm^{-1} aunque sus posiciones y anchos específicos, así como la razón entre sus intensidades depende en gran parte de la cantidad y distribución de los sitios sp^2 .

El origen de G son las vibraciones entre átomos de C-C o sp^2 , ya sea que estos se encuentren como cadenas olefínicas o bien formando parte de anillos, mientras que el pico D debe su existencia a un modo de vibración que es exclusivo de anillos aromáticos, es conocido como un modo de respiración (breathing mode) del anillo y por lo tanto la intensidad relativa de D es un claro indicativo de la presencia de cúmulos o clusters, es decir del agrupamiento de los sitios sp^2 [38].

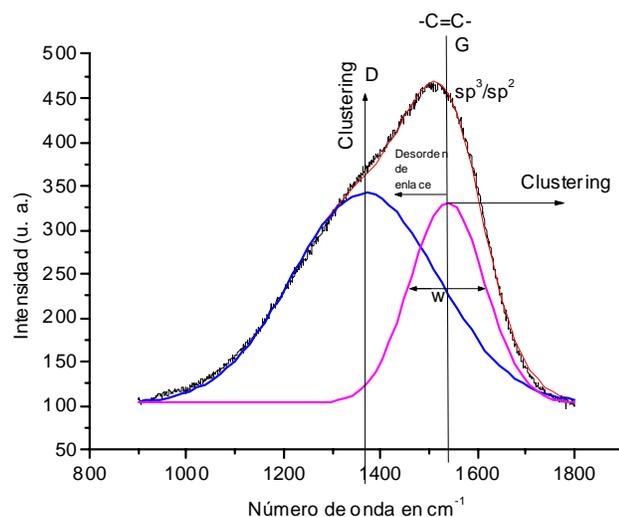


Figura 18 Espectro obtenido de una de las muestras analizadas por Raman. Aquí se muestra los picos D y G producto de la descomposición en dos curvas gaussianas.

El espectro de la figura 18 corresponde a una muestra de a-C. Para obtener información valiosa acerca del ancho de los picos D y G y su intensidad relativa es necesario hacer una deconvolución del espectro. Como primera aproximación pueden utilizarse dos curvas Gaussianas para la deconvolución, aunque un análisis más profundo obliga a utilizar al menos una función no-simétrica, para considerar la clara asimetría del espectro [37].

En general, se considera que el espectro Raman depende de:

- El acumulamiento de la fase sp^2 .
- El desorden en los enlaces, es decir, la distorsión en los ángulos y las longitudes de enlace debido al desorden.
- La configuración dominante de los sitios sp^2 : anillos o cadenas.
- La razón sp^3/sp^2 .

En los siguientes esquemas se presenta una representación de las diferentes microestructuras que pueden tener las películas de carbono y el efecto que estas tendrían en el espectro de Raman. Una señal G y relaciones D/G pueden ser representadas por las microestructuras de la figura 19.



Figura 19 Esquema de la microestructura y su efecto en el espectro Raman

Espectroscopía Infrarroja (IR)

La espectroscopia infrarroja, al igual que Raman, nos da información química de las muestras analizadas. En el caso de la materia condensada, no se tiene una gama amplia de señales activas de modos de vibración, es decir, los fonones activos en la región del IR son escasos. Sin embargo, para las películas de carbono amorfo hidrogenado se ha observado que las señales correspondientes a los enlaces CH son claramente visibles. Para las películas no hidrogenadas, hay cierta controversia, ya que solo bajo ciertas condiciones logra observarse una señal característica muy ancha en la región alrededor de $1400-1500\text{ cm}^{-1}$ y el origen de dicha banda no ha sido claramente explicado [39].

El equipo funciona de la siguiente manera: A partir de una fuente infrarroja se hace pasar la radiación por dos caminos: uno es el de la muestra por analizar y el otro es la referencia, que en este caso es sólo el substrato de Silicio. A través de una serie de espejos, las radiaciones se dirigen hacia una rejilla de difracción en donde se separan en las longitudes de onda que las componen. El detector se compone de celdas que perciben la radiación y se calientan discriminando entre la radiación de referencia y la de la muestra. Como la absorción del silicio es la misma para las celdas, de éste se puede restar y sólo se registra las señales debidas a la absorción de la película muestra. Las señales así obtenidas son resueltas en un espectro de frecuencias mucho más complejas denominado *Transformación de Fourier* que finalmente representa la estructura de una onda periódica de forma mucho más reveladora y concentrada que lo que haría un gráfico tradicional de una onda.

En la tabla 3 se muestran las señales de vibraciones CH que se pueden observar en un espectro de películas de carbono hidrogenado.

Tabla 3. Se muestran algunas de las frecuencias características de absorción en el Infrarrojo

C-H	sp ³ C-H	Alcanos	2960-2850 cm ⁻¹ tensión 1470-1350 cm ⁻¹ flexión
C-H	sp ²	Alquenos C=C ◀H, H	3080-3020 cm ⁻¹ tensión 1000-675 cm ⁻¹ flexión
C-H		Anillos aromáticos	3100-3000 cm ⁻¹ tensión
C-H		Alquinos (C≡C-H)	3333-3267 cm ⁻¹ tensión 700-610 cm ⁻¹ flexión
C=C		Alquenos	1680-1640 cm ⁻¹ tensión
C≡C		Alquinos	2260-2100 cm ⁻¹ tensión
C=C		Anillos aromáticos	1600, 1500 cm ⁻¹ tensión

Espectroscopia Uv Vis

La transmitancia de las muestras en la región del UV-Vis fue medida para comparar con la información de las propiedades ópticas obtenidas por elipsometría. La absorción de energía en la región del visible y del ultravioleta del espectro es consecuencia de las excitaciones electrónicas, que en el caso del carbono amorfo están principalmente asociadas a electrones π , aunque en la región del UV podrían también contribuir electrones σ [40].

Un espectroscopio de UV-Vis contiene dos fuentes de luz (lámparas de tungsteno y deuterio) que producen luz en longitudes de onda desde los 190 nm hasta 1100 nm. Esta señal pasa a través de un monocromador (figura 20) para seleccionar una longitud de onda incidente a la vez. Después, el haz de luz se divide en dos señales: uno es el que incide sobre la muestra por analizar y el otro se utiliza como referencia de la intensidad de luz incidente, que en este caso es sólo el substrato de vidrio. Una vez que la luz pasa a través de la muestra, un detector mide en forma continua la relación de intensidades entre la radiación incidente y la radiación transmitida a través de la muestra que pasa por la muestra, lo que define la transmitancia en función de la longitud de onda.

Al pasar un haz de luz a través de un material, la luz puede ser transmitida (T), reflejada (R) o absorbida (A). La conservación de energía exige que para una muestra no luminiscente, ni dispersante, se deba cumplir la relación

$$1 = R + T + A \quad 3.8$$

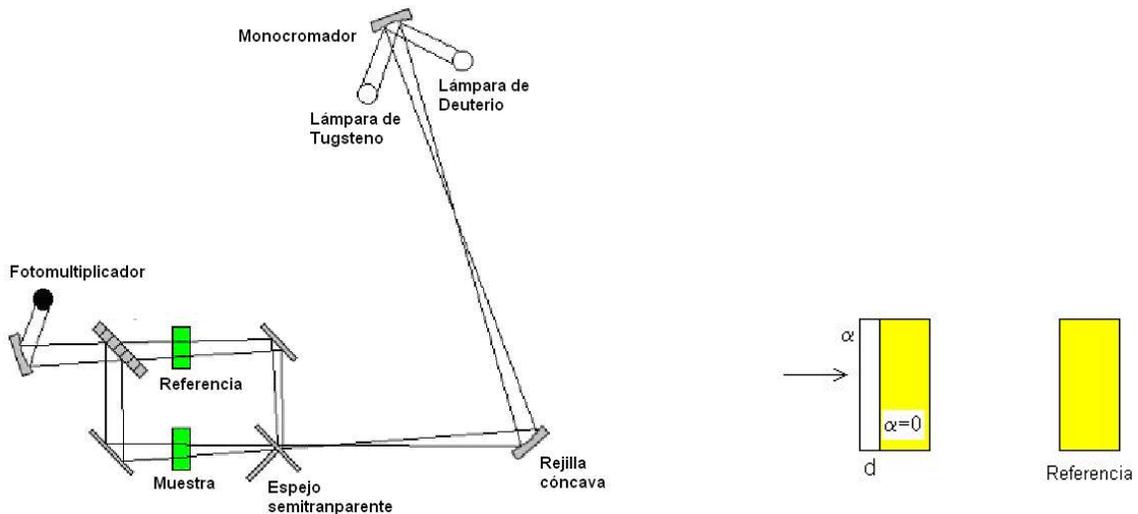


Figura 20 Esquema de un espectroscopio de UV-VIS, que tiene un juego de espejos semitransparentes. La luz sigue por dos caminos: uno es el de la muestra por analizar y el otro es la referencia. De ahí hasta el detector (fotomultiplicador) A partir de la Ley Beer-Lambert [41] y considerando que la Reflectancia es mínima, ($R \sim 0$) tenemos:

$$I_t = I_0 \exp(-\alpha d) \quad 3.9$$

en donde I_t es la intensidad de luz transmitida, I_0 es la intensidad inicial de la luz incidente, α es el coeficiente de absorción en cm^{-1} y d es el espesor de la muestra en cm

$$T = \frac{I_t}{I_o} = \exp(-\alpha d) \quad 3.10$$

de donde

$$\alpha(\text{cm}^{-1}) = -\frac{1}{d(\text{cm})} \ln(T) \quad 3.11$$

De modo, que en una primera aproximación puede estimarse el coeficiente de absorción de las películas, cuando se conoce el espesor de estas y se mide la transmitancia.

Nanoindentación

La dureza de un material se define como la resistencia del material a la deformación plástica producida por un indentador de un material más duro (por ejemplo el diamante), aunque esta definición depende fuertemente del sistema con el que se mida [42]. De aquí que la dureza medida no es considerada como una propiedad fundamental de los materiales, aunque está determinada por las interacciones atómicas. En general, una alta dureza es la combinación de una alta energía de cohesión, longitudes de enlace cortas, un alto porcentaje de enlaces covalentes y una alta densidad.

Entre los diferentes métodos para medir dureza, el de nanoindentación es el que mejor puede aplicarse a las películas delgadas, ya que se pueden hacer indentaciones evitando la contribución de las propiedades elásto-plásticas del sustrato a la medición. En un nanoindentador típicamente se registra la carga aplicada en función de la penetración a la muestra, tanto al entrar como al salir, lo que da como resultado curvas de indentación como las mostradas en la figura 21. Además, en la figura 21 se muestra la huella dejada por el indentador para tres materiales con propiedades mecánicas diferentes: elástico, plástico y elástico-plástico [43].

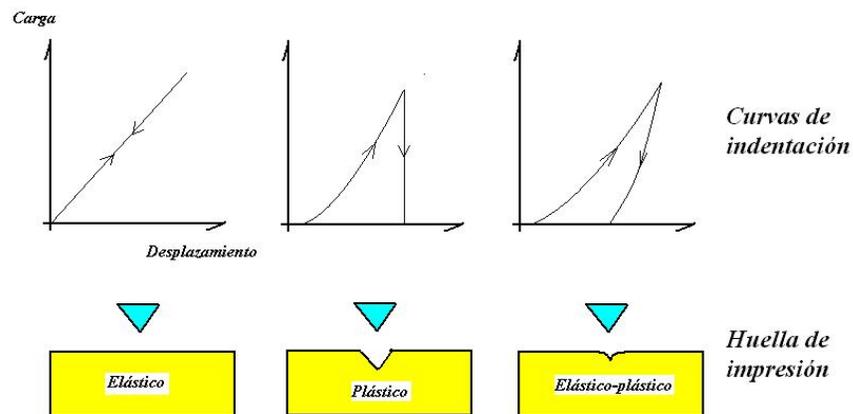


Figura 21. Gráficas de indentación y los perfiles de la huella de impresión después de la indentación para un material elástico, plástico y elástico-plástico, respectivamente

Las curvas de indentación como las que se muestran en las figuras 21 y 22 nos dan información de la dureza y la elasticidad o módulo de Young del material.

Un método ampliamente aceptado para calcular la dureza y el módulo de Young es el propuesto por Oliver & Pharr [44] en 1992. Este método presenta una técnica de análisis que toma en cuenta la forma no lineal de la curva de descarga que se obtiene en la mayoría de las indentaciones.

En algunos casos especiales de películas muy delgadas y suaves no puede evitarse la contribución del sustrato a las mediciones, por lo que se habla de que la medición de dureza obtenida es la dureza compuesta.

En general, para determinar la dureza de una película, es necesario que el indentador sólo penetre un 10% el espesor de la misma, para evitar la influencia del sustrato en esta medición.

Para la caracterización de las muestras de a-C y a-CH la prueba de dureza se realizó con un equipo CSM hardness Testers Indentation Instruments. El principio de operación del instrumento es como sigue: básicamente consiste en indentador de diamante tipo Berkovich de radio de 100 nm, normal a la superficie, que es llevada hacia la muestra poniendo una carga creciente hasta un cierto límite definido con anterioridad. La carga es luego reducida gradualmente.

El equipo permite obtener valores de dureza y módulo elástico principalmente. Ver figura 22.

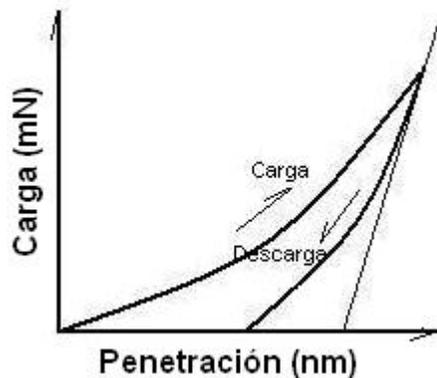


Figura 22 Esquema que muestra la Carga en mN en función de la penetración en nm

A diferencia de otros instrumentos de medición, este equipo mide con precisión la dureza y no requiere que la muestra sea completamente plástica, ya que no depende de que se imprima una marca de indentación, incluso puede determinarse el grado de elasticidad de la muestra analizada (o de plasticidad). Una vez que el indentador llega a su máxima penetración y es retirado, el material se recupera elásticamente dejando solo marcada la deformación plástica sufrida. Según sea el material de que se trate, se obtienen diferentes gráficas, como las mostradas en la figura 21. Si las curvas de indentación están cercanas se tiene un material más elástico y viceversa, para una curva de descarga casi vertical, se tiene un material más plástico.

Microscopía de Fuerza Atómica

Una de las técnicas dentro de la familia de las microscopías de barrido por sonda (Scanning Probe Microscopy, SPM) es la Microscopía de Fuerza Atómica (AFM), que es utilizada para estudiar la superficie de los materiales [45].

Esta técnica fue utilizada para la medición topográfica de las muestras de a-C y a-CH. La técnica consiste en un cantilever de entre 80 y 120 μm y una punta muy pequeña de radio de 20 a 30 nm manufacturada de nitruro de silicio que permanece en contacto o en la cercanía de la muestra a analizar. Sobre el cantilever se hace incidir un láser cuyo reflejo es monitoreado por un fotodetector dividido en 4 secciones. Los esquemas que se muestran en las figuras 23 y 24 dan cuenta de la anterior descripción.

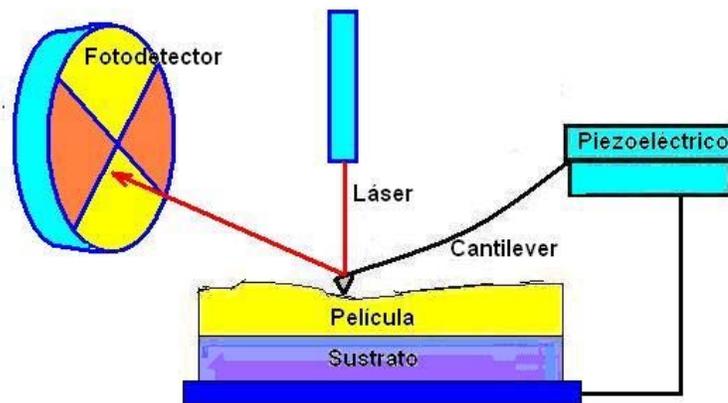


Figura 23. Diagrama que describe el funcionamiento básico de un microscopio de fuerza atómica.



Figura 24 Fotografía de una punta o cantilever y el haz de luz láser

El modo de operación que se utilizó para las muestras de a-C y a-CH fue de “contacto” trabajando a fuerza constante, que tiene las características de mantener el cantilever sin flexión desplazando la

muestra mediante un piezoeléctrico para ajustar la fuerza constante. Con este modo de operación se obtuvieron datos de rugosidad que más adelante se presentan.

La medida de la rugosidad resulta de un tratamiento estadístico que da por resultado parámetros como la *rugosidad promedio* (R_a) y la *rugosidad rms* ($R_{\text{Root Mean Square}}$), aunque hay otros parámetros para representar la rugosidad [46].

La rugosidad promedio se define como el promedio aritmético de los valores absolutos de las alturas $y(x)$ medidas a partir de una línea de referencia

$$R_a = \frac{1}{L} \int_0^L y(x) dx \quad 3.12$$

donde L es la longitud del barrido. La rugosidad R_{rms} se define como el promedio de las desviaciones cuadráticas respecto a la altura media, es la desviación estándar de la distribución estadística de alturas, que a su vez es la raíz cuadrada de la varianza.

$$R_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{1}{L} \int_0^L [y(x)]^2 dx} \quad 3.13$$

Capítulo 2

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En total se depositaron 21 películas (ver tabla 4). 11 se depositaron en sustrato de silicio y 10 en sustrato de vidrio. Se varió la frecuencia del pulso desde 50, 100, 150, 200 hasta 250 kHz, y se utilizaron dos anchos de pulso diferentes: A = 496 ns y B = 1506 ns. Las condiciones de depósito fueron constantes (presión, potencia, flujo de gas, temperatura y tiempo). Para las películas de a-CH se utilizó gas metano (CH₄) para incorporar hidrógeno al depósito. Se empleó un tiempo de 600 segundos para cada depósito, una presión de 20 mTorr, una potencia de 250 W y flujos de 5 sccm de gas Argón para a-C y 5 sccm de gas Argón más 5 sccm de gas Metano (CH₄) para a-CH.

La caracterización de las películas obtenidas se hizo por:

- Elipsometría espectroscópica para a-C (sustrato de silicio)
- Elipsometría espectroscópica para a-CH (sustrato de silicio)
- Espectroscopia Raman para a-C (sustrato de silicio)
- Espectroscopia Raman en el visible para a-CH (sustrato de silicio)
- Espectroscopía en el infrarrojo para a-C (sustrato de vidrio, SiO₂)
- Espectroscopia en el infrarrojo para a-CH (sustrato de vidrio, SiO₂)
- Espectroscopia UV-Vis para a-C (sustrato de vidrio, SiO₂)
- Espectroscopia en UV-Vis para a-CH (sustrato de vidrio, SiO₂)
- Nanoindentación (sustrato de silicio) y
- Microscopía de Fuerza Atómica (sustrato de silicio)

Condiciones de depósito

A continuación se describe las condiciones de depósito que se utilizaron. Para cada frecuencia (50, 100, 150, 200 y 250 kHz) y ancho de pulso (496 y 1506 ns) se realizaron depósitos simultáneos sobre sustratos de silicio y de vidrio. La potencia, la presión, el flujo y el tiempo de depósito fueron constantes. En la tabla 4 se muestran dichos valores

Tabla 4. Condiciones de trabajo

<i>Muestras</i>	<i>Frecuencia (kHz)</i>	<i>Ancho de pulso (ns)</i>	<i>Potencia (W)</i>	<i>Tiempo (s)</i>	<i>Presión (mTorr)</i>	<i>Flujo (sccm)</i>	
						<i>Ar</i>	<i>CH₄</i>
<i>a-C50a</i>	50	496	250	600	20	5	0
<i>a-C100a</i>	100						
<i>a-C150a</i>	150						
<i>a-C200a</i>	200						
<i>a-C250a</i>	250						
<i>a-C50b</i>	50	1506	250	600	20	5	0
<i>a-C100b</i>	100						
<i>a-C150b</i>	150						
<i>a-C200b</i>	200						
<i>a-C250b</i>	250						
<i>a-CH50a</i>	50	496	250	600	20	5	5
<i>a-CH100a</i>	100						
<i>a-CH150a</i>	150						
<i>a-CH200a</i>	200						
<i>a-CH250a</i>	250						
<i>a-CH50b</i>	50	1506	250	600	20	5	5
<i>a-CH100b</i>	100						
<i>a-CH150b</i>	150						
<i>a-CH200b</i>	200						
<i>a-CH250b</i>	250						
<i>a-C DC</i>	0	-	250	600	20	5	0

Fuente de alimentación pulsada

Como ya se dijo, la fuente de alimentación utilizada para este trabajo fue de la marca ENI DCG-100 DC, que nos permitió variar la frecuencia de los pulsos y el ancho del pulso para estudiar su efecto en las propiedades físicas de los recubrimientos producidos. Los datos de voltaje de la fuente pulsada se obtuvieron por medio de un osciloscopio marca Hewlett Packard 54522A OSC 500 MHz conectado a la salida de la fuente con un divisor de voltaje al 10 %.

Equipo utilizado para caracterizar las películas depositadas

Elipsometría Espectroscópica

Elipsómetro espectroscópico de fase modulada marca Horiba-Jobin-Yvon. Longitudes de onda: 200-850 nm. Ángulos de incidencia 75° y 65°. UVISEL

Espectroscopía Raman en el Visible

Sistema micro-Raman marca: Jobin-Yvon-Horiba, Modelo: LABRAM (HR800) constituido por: Espectrógrafo de Alta Resolución, 800 mm de Longitud Focal. Microscopio marca Olympus, modelo BX-41. Fuente de excitación, Láser de longitud de onda de 632.8 nm. Cámara CCD de 1224 x 256 pixeles como detector.

Espectroscopía en el infrarrojo

Marca: FTIR NICOLET. Modelo: 510 P para absorbancia. Resolución: 4 cm⁻¹, Tiempo de barrido: 15 scans. Intervalo del espectro: 4000 a 400 cm⁻¹.

Espectroscopía UV-Vis

Spectrometer marca UNICAM UV-300. Condiciones de adquisición: en transmitancia.

Nanoindentación

CSM hardness Testers Indentation Instruments. Método Oliver & Pharr. Máxima carga: 0.3 mN y 0.5 mN. Vel de aprox: 2000nm/min. Tasa de carga 0.60 mN/min. Tasa de descarga 0.60 mN/min. Punta de diamante tipo Berkovich.

Microscopía de Fuerza atómica (AFM)

Marca: Jeol, modelo: JSPM 4210. Modo: contacto. Imagen: Fuerza y topográfica para: 0.5 μm, 1 μm, 5 μm y 10 μm.

Capítulo 3

RESULTADOS

A continuación se presentan los resultados obtenidos mediante las técnicas de caracterización mencionadas anteriormente. Primero se presenta la caracterización realizada a la señal de excitación del plasma con el osciloscopio, es decir, la señal de voltaje DC pulsada aplicada al magnetrón. En seguida se presentan los resultados de espesor, rugosidad y brecha óptica obtenidos del análisis de Elipsometría para a-C y Elipsometría para a-CH, Espectroscopia Raman en el visible para a-C (sustrato de silicio), Espectroscopia Raman en el visible para a-CH (sustrato de silicio), Espectroscopia en el infrarrojo para a-C (sustrato de vidrio), Espectroscopia en el infrarrojo para a-CH (sustrato de vidrio), Espectroscopia UV-Vis para a-C (sustrato de vidrio), Espectroscopia en UV-Vis para a-CH (sustrato de vidrio), Nanodureza (sustrato de silicio) y Microscopía de Fuerza Atómica (sustrato de silicio)

Señal de Voltaje DC pulsada

La tabla 5 muestra los valores de Voltaje y Corriente obtenidos directamente de la fuente pulsada para cada frecuencia y ancho de pulso.

Tabla 5. Frecuencia, voltaje y corriente de trabajo

<i>Muestra</i>	<i>Frecuencia (kHz)</i>	<i>Voltaje (V)</i>	<i>Corriente (A)</i>
<i>a-C 50a</i>	50	415.7	0.60
<i>a-C 100a</i>	100	385.0	0.64
<i>a-C 150a</i>	150	361.0	0.69
<i>a-C 200a</i>	200	333.7	0.74
<i>a-C 250a</i>	250	309.0	0.79
<i>a-C 50b</i>	50	392.6	0.63
<i>a-C 100b</i>	100	343.5	0.72
<i>a-C 150b</i>	150	295.7	0.84
<i>a-C 200b</i>	200	249.0	1.00,
<i>a-C 250b</i>	250	221.9	1.12
<i>a-CH 50a</i>	50	399.4	0.62
<i>a-CH 100a</i>	100	454.0	0.53
<i>a-CH 150a</i>	150	442.0	0.56
<i>a-CH 200a</i>	200	406.0	0.61
<i>a-CH 250a</i>	250	373.0	0.67

<i>a-CH 50b</i>	50	594.0	0.41
<i>a-CH 100b</i>	100	482.0	0.52
<i>a-CH 150b</i>	150	376.0	0.66
<i>a-CH 200b</i>	200	287.8	0.86
<i>a-CH 250b</i>	250	238.8	1.04
<i>a-C DC</i>	0		

En la figura 25 se muestra la gráfica del voltaje contra la frecuencia empleada

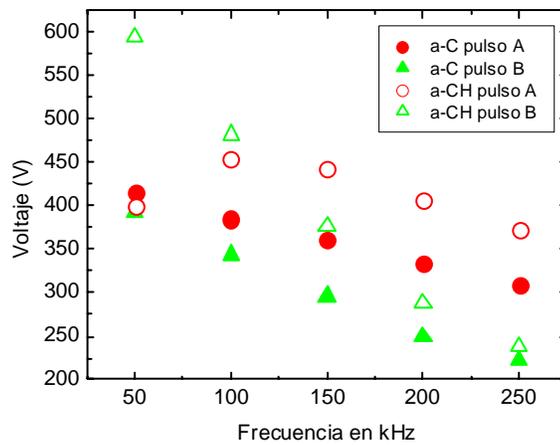


Figura 25 Gráfica del voltaje vs frecuencia

La figura 26 muestra los valores de la corriente contra la frecuencia

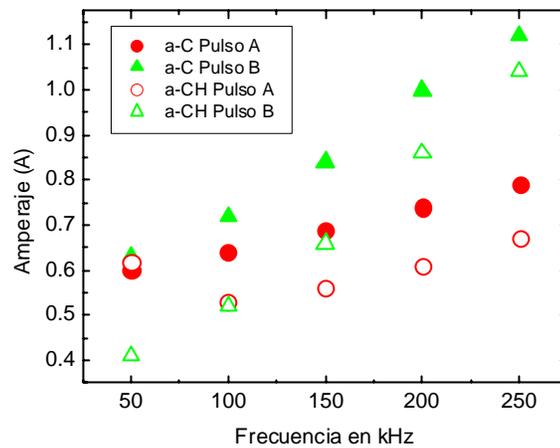


Figura 26 Gráfica de la corriente vs frecuencia

Los datos en la tabla 5 y las gráficas 25 y 26 muestran que el voltaje promedio disminuye al aumentar la frecuencia, para todos los anchos del pulso y tipo de depósito realizado. En consecuencia la corriente promedio debe aumentar, para mantener fija la potencia de trabajo promedio en 250 W.

Un parámetro importante de las señales pulsadas es el ciclo de trabajo, el cual se muestra en la figura 27 y corresponde a las frecuencias y anchos de pulso utilizados. El ciclo de trabajo fue calculado utilizando la definición $D = \tau_{on}/T$ considerando que teóricamente el ancho del pulso debe corresponder al tiempo del pulso “on” (τ_{on}) y T es el inverso de la frecuencia (periodo).

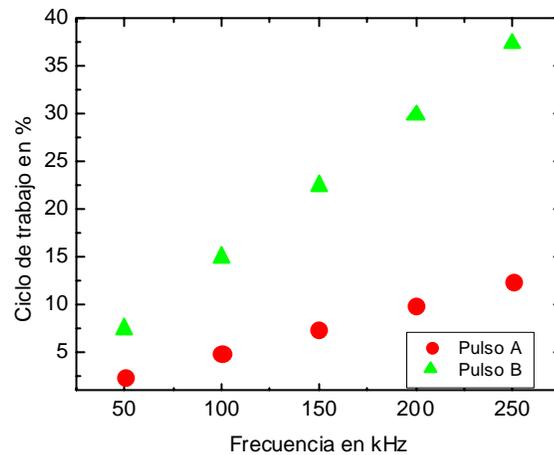


Figura 27. Ciclo de trabajo para dos anchos de pulso, A (496 ns) y B (1506 ns)

En las figuras 28, 29, 30 31 y 32 se muestran las gráficas de la señal pulsada incidente medida en la salida de la fuente de alimentación. Estas gráficas describen el comportamiento del voltaje respecto al tiempo de los pulsos A y B alineados a un mismo tiempo, para cada una de las frecuencias de trabajo.

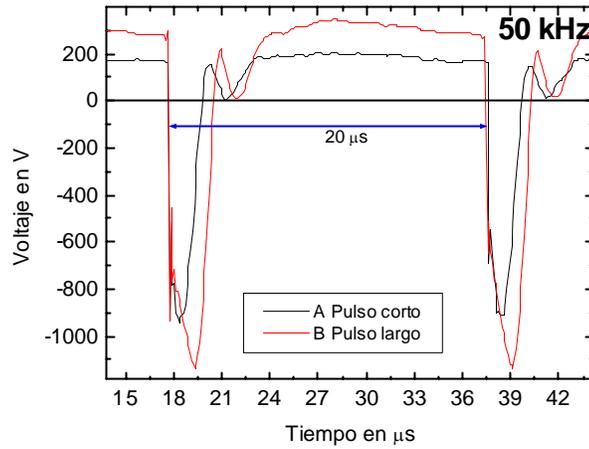


Figura 28. Gráfica que muestra la variación del voltaje con respecto al tiempo de dos pulsos, A (pulso corto en color negro) y B (pulso largo en color rojo). La frecuencia asignada para esta gráfica es de 50 KHz.

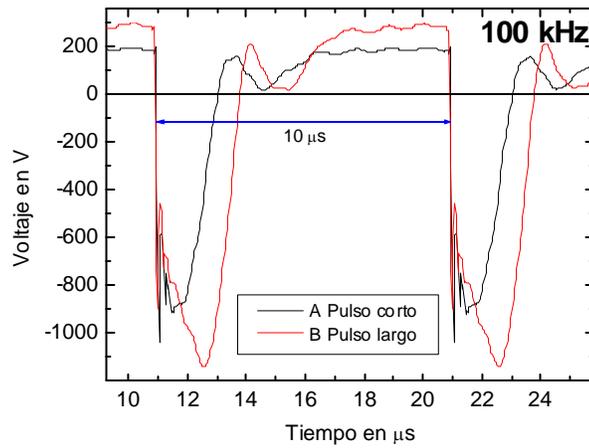


Figura 29. Gráfica que muestra la variación del voltaje con respecto al tiempo de dos pulsos, A (pulso corto en color negro) y B (pulso largo en color rojo). La frecuencia asignada para esta gráfica es de 100 KHz.

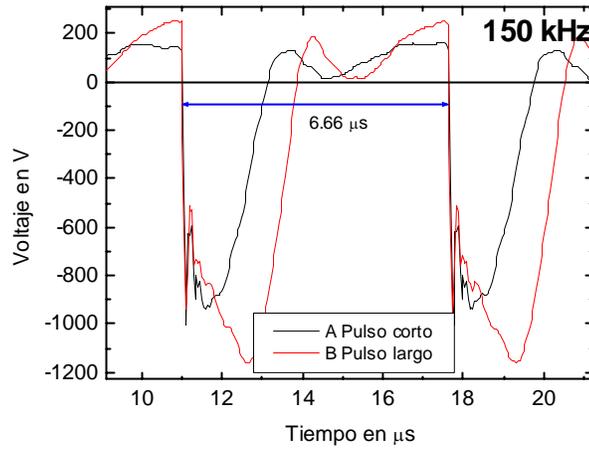


Figura 30. Gráfica que muestra la variación del voltaje con respecto al tiempo de dos pulsos, A (pulso corto en color negro) y B (pulso largo en color rojo). La frecuencia asignada para esta gráfica es de 150 KHz. Además se muestra la diferencia entre el pulso A y el B que es de 1 μs aproximadamente

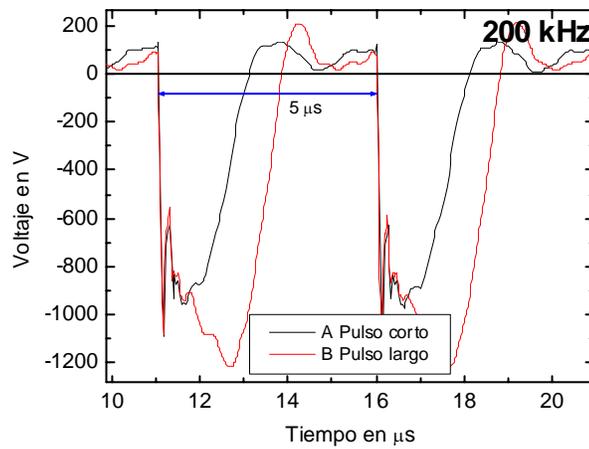


Figura 31. Gráfica que muestra la variación del voltaje con respecto al tiempo de dos pulsos, A (pulso corto en color negro) y B (pulso largo en color rojo). La frecuencia asignada para esta gráfica es de 200 KHz.

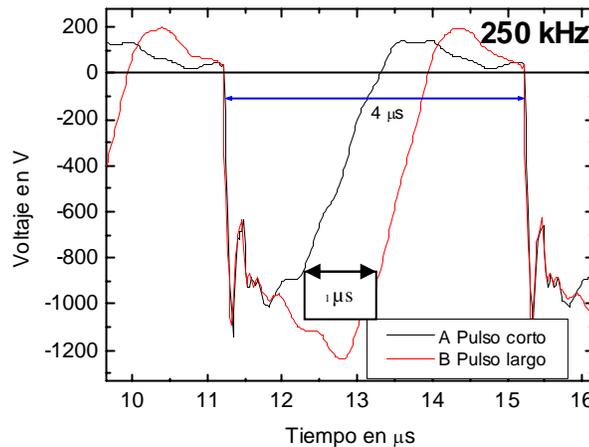


Figura 32. Gráfica que muestra la variación del voltaje con respecto al tiempo de dos pulsos, A (pulso corto en color negro) y B (pulso largo en color rojo). La frecuencia asignada para esta gráfica es de 250 KHz.

Se puede comprobar que ambos pulsos cumplen con el periodo correspondiente y por lo tanto con la frecuencia asignada. Sin embargo, no es tan fácil determinar de manera precisa el ancho del pulso como equivalente a 0.5 ó 1.5 μs , aunque la diferencia entre ellos es de exactamente 1 μs .

Una de las ventajas del uso de la fuente pulsada para el depósito de las películas de a-CH que son aislantes, es que puede mantenerse un plasma relativamente estable. Una de las consecuencias de un aislamiento en el campo eléctrico por la acumulación de carga eléctrica es una descarga eléctrica localizada, es decir, un arco. Estos deterioran tanto a las fuentes como a las propiedades de las películas. En el caso de los depósitos hidrogenados se observaron arcos eléctricos, los cuales son registrados de manera automática por la fuente de DC pulsada, lo que nos indica que aún con el pulso no se logra descargar totalmente la carga eléctrica acumulada. La cantidad de arcos reportados varía con la frecuencia y el ancho del pulso. Como se muestra en las tablas siguientes, aunque no se puede establecer una correlación clara entre frecuencia y número de arcos. Esto se muestra en la tabla 6

Tabla 6. Número de arcos eléctricos y sobrecargas en depósitos de a-CH

<i>a-CH 50a</i>	236 arcos	<i>a-CH 50b</i>	Sobrecarga; 2761 arcos
<i>a-CH 100a</i>	576 arcos	<i>a-CH 100b</i>	Sobrecarga; 93 arcos
<i>a-CH 150a</i>	151 arcos	<i>a-CH 150b</i>	Sobrecarga; 9 arcos
<i>a-CH 200a</i>	86 arcos	<i>a-CH 200b</i>	Sin sobrecarga; 75 arcos

<i>a-CH 250a</i>	151 arcos	<i>a-CH 250b</i>	Apagado momentáneo
------------------	-----------	------------------	--------------------

Elipsometría Espectroscópica

La caracterización de elipsometría se realizó para las muestras depositadas sobre silicio, ya que es un substrato de referencia del cual se conocen muy bien las propiedades ópticas y que es opaco a la luz visible lo que evita la contribución de reflexiones de luz provenientes de la cara opuesta del substrato.

En las figuras 33 y 34 se muestran los espectros elipsométricos de una muestra de a-C y una de a-CH, incluyendo el resultado del ajuste con el modelo propuesto en el Capítulo 3, ecuación 3.7.

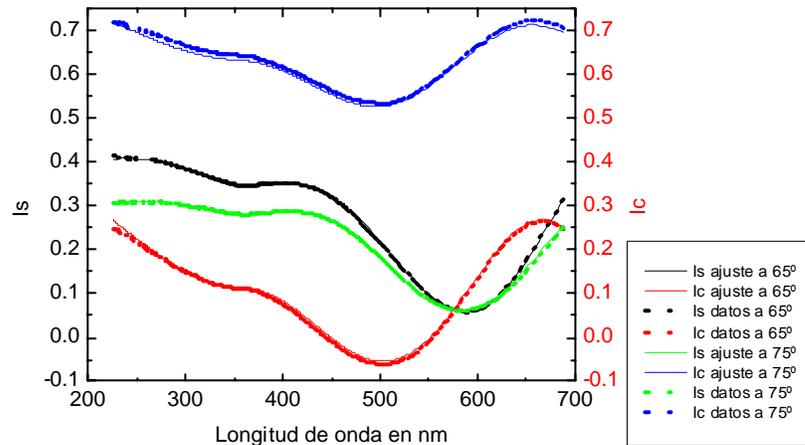


Figura 33. Se muestran los espectros elipsométricos de una muestra de a-C, en 100 kHz, ancho de pulso A, incluyendo el resultado del ajuste con el modelo propuesto ($\Psi = \text{sen}2\Psi\text{sen}\Delta$, $\Delta = \text{sen}2\Psi\text{cos}\Delta$).

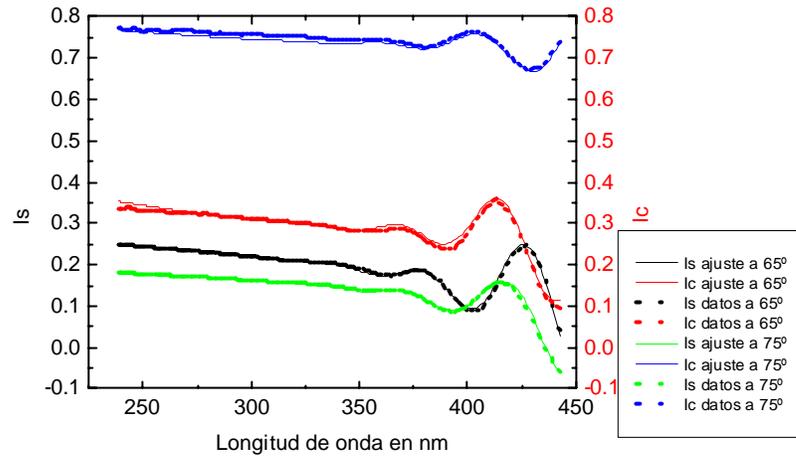


Figura 34. Se muestran los espectros elipsométricos de una muestra de a-CH, en 100 kHz, ancho de pulso A, incluyendo el resultado del ajuste con el modelo propuesto ($I_s = \text{sen}2\Psi\text{sen}\Delta$, $I_c = \text{sen}2\Psi\text{cos}\Delta$).

Los puntos en la gráfica corresponden a las mediciones y las líneas continuas resultado del modelo después de ajustar los parámetros libres, donde es importante remarcar que el ajuste se realiza de manera simultánea para los dos ángulos de incidencia medidos. Las figuras de merito obtenidas para cada una de las muestras se presentan en la tabla 7.

Tabla 7. Se presentan el ajuste para χ^2 y los índices de refracción complejos n y k con energía de 2 eV constante

<i>Muestras</i>	χ^2	<i>n y k</i>	<i>Muestras</i>	χ^2	<i>n y k</i>
<i>a-C50a</i>	0.40	2.151, 0.262	<i>a-CH50a</i>	0.37	1.638, 0
<i>a-C100a</i>	0.37	2.148, 0.235	<i>a-CH100a</i>	0.47	1.630, 0
<i>a-C150a</i>	0.34	2.158, 0.244	<i>a-CH150a</i>	0.39	1.638, 0
<i>a-C200a</i>	0.40	2.147, 0.225	<i>a-CH200a</i>	0.24	1.626, 0
<i>a-C250a</i>	0.33	2.154, 0.235	<i>a-CH250a</i>	0.34	1.637, 0
<i>a-C50b</i>	0.29	2.207, 0.314	<i>a-CH50b</i>	0.36	1.642, 0
<i>a-C100b</i>	0.30	2.179, 0.283	<i>a-CH100b</i>	0.22	1.651, 0
<i>a-C150b</i>	0.33	2.201, 0.298	<i>a-CH150b</i>	0.22	1.638, 0
<i>a-C200b</i>	0.34	2.193, 0.284	<i>a-CH200b</i>	0.27	1.626, 0
<i>a-C250b</i>	0.21	2.196, 0.303	<i>a-CH250b</i>	0.23	1.629, 0
<i>a-C DC</i>	0.23	2.194, 0.351			

Nota: El índice de refracción n y el coeficiente de extinción k son datos con un valor de la energía del fotón de 2 eV

Considerando que la χ^2 es menor de uno se tiene confianza respecto de la información obtenida de las muestras y a continuación se presentan los espesores, brecha óptica y rugosidad obtenidas para cada muestra en función de la frecuencia del depósito.

Espectroscopía Elipsométrica para a-C (sustrato de silicio)

En la figura 35 se muestra la tasa de depósito de las películas de a-C en función de la frecuencia y para dos anchos de pulso distintos. Se puede observar que hay un cambio en los valores absolutos entre 100-150 kHz, pero en ambas regiones se observa una ligera tendencia a aumentar el espesor con el aumento de la frecuencia para ambos pulsos. El espesor para este rango de frecuencias va de los 2000 a 2500 Å. El espesor de la película depositada por la fuente de corriente directa (DC) se muestra en la misma figura con frecuencia cero (DC) y es muy cercano al obtenido para las muestras pulsadas. Un dato más relevante en el análisis de películas delgadas es la tasa de depósito, la cual se estimó dividiendo el espesor entre el tiempo del depósito (que en todos los casos fue de 600s). En la figura 35 se muestra la tasa de depósito versus frecuencia.

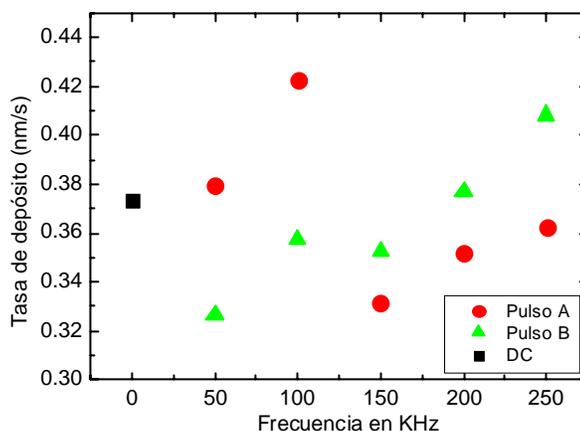


Figura 35. Se muestra la tasa de depósito versus frecuencia calculada como el espesor entre el tiempo de depósito (las barras de error son del orden de ± 0.005)

En la figura 36 se observa la brecha prohibida obtenida del modelo de dispersión de Tauc-Lorentz (ecuación 3.6), que define a E_{gap} (el ancho de la banda prohibida) como el valor para el cual la parte imaginaria de la constante dieléctrica es diferente de cero. En función de la frecuencia puede observarse que hay un ligero aumento al aumentar la frecuencia y sobre todo en comparación con la muestra a-C DC.

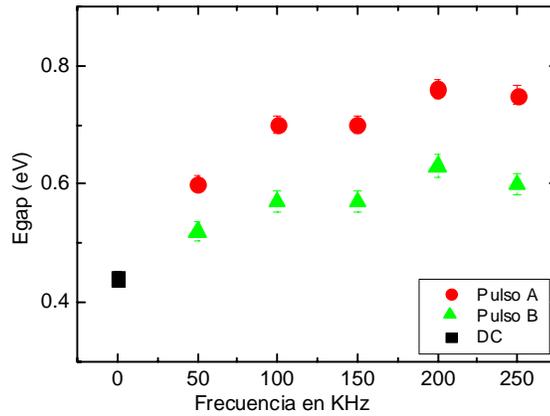


Figura 36 Se observa la brecha prohibida (el ancho de la banda prohibida) de las películas de a-C depositadas en función de la frecuencia para dos anchos de pulso

Estos valores de brecha óptica son un poco bajos comparados con aquellos reportados en la literatura, aunque esto es consecuencia de las diferentes definiciones utilizadas para la brecha óptica en semiconductores amorfos. En la tabla 12 del Capítulo 6 se mostrarán valores de la brecha prohibida que corresponde a los datos obtenidos por espectroscopía Elipsometría y los leídos directamente de las gráficas E_{04} y E_{tauc} . Del análisis elipsométrico puede también obtenerse la rugosidad superficial. Estos valores en función de la frecuencia y del ancho del pulso se observan en la figura 37.

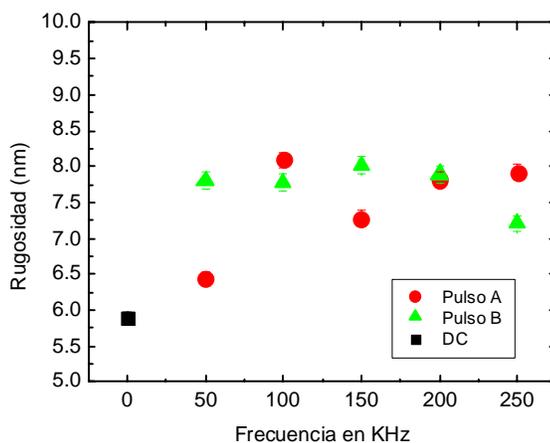


Figura 37. Se muestra la rugosidad versus frecuencia. (las barras de error son del orden de ± 0.005)

Espectroscopía Elipsométrica para a-CH (sustrato de silicio)

En la figura 38 se muestra la tasa de depósito de las películas de a-CH en función de la frecuencia y para dos anchos de pulso distintos. En este caso se observa una mayor dispersión de los datos, lo que puede ser consecuencia de que ahora el crecimiento de la película depende de dos factores: la erosión del blanco por los iones de Ar y la condensación de especies procedentes del metano. El efecto de estas dos fuentes de átomos de carbono se ve reflejado en que los espesores logrados son mucho mayores que en las películas de carbono no-hidrogenadas. Para el pulso A no se observa ninguna tendencia y sin embargo, para el pulso B se observa un aumento para las frecuencias mayores 100 KHz. Esto se discutirá más tarde. Lo anterior nos lleva a estimar las tasas de depósito, observándose valores de un poco más del doble que para las muestras de a-C. En la figura 39 se muestra la tasa de depósito versus frecuencia.

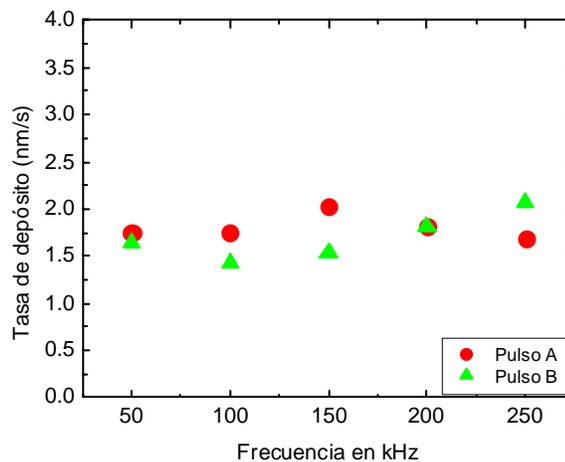


Figura 38. Se muestra la tasa de depósito versus frecuencia calculada como el espesor entre el tiempo de depósito

En la figura 39 se observa la brecha óptica, E_{gap} , de las películas de a-CH. Se puede observar que el E_{gap} es mucho mayor que para las películas de a-C, pero se mantiene alrededor de los 2.0 eV independientemente de las condiciones del pulso.

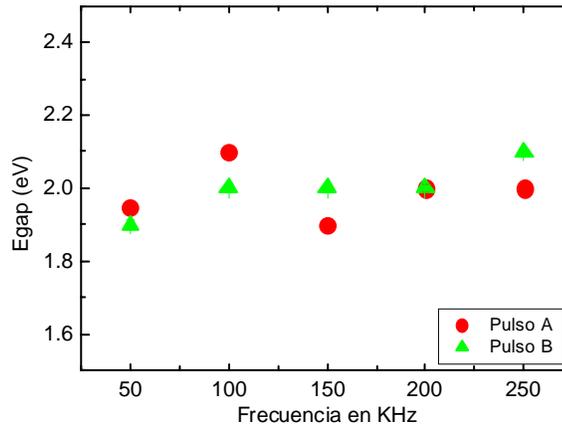


Figura 39 Se observa el E_{gap} (el ancho de la banda prohibida) de las películas de a-CH versus la frecuencia (las barras de error son del orden de ± 0.012)

Del análisis elipsométrico puede también obtenerse la rugosidad superficial. Estos valores en función de la frecuencia y del ancho del pulso se grafican en la figura 40.

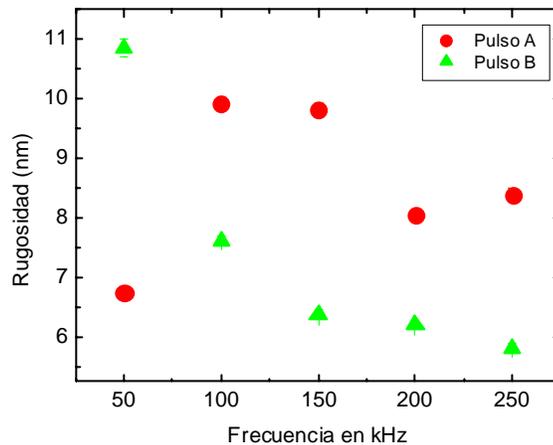


Figura 40. Se muestra la rugosidad versus frecuencia de a-CH (las barras de error son del orden de ± 0.006).

La mayor variación se observa para el pulso B en las películas de a-CH. Esta tendencia se observa menos marcada en las películas de a-C pulso B. Por otro lado, para el pulso A de a-C se observa un aumento en la rugosidad (de 60 a 80 nm) al aumentar la frecuencia, mientras que a-CH-pulso A no muestra ninguna tendencia clara.

Espectroscopia Raman

Espectroscopia Raman en el visible para a-C (sustrato de silicio)

El espectro Raman de las películas a-C, pulsos A y B, se muestra en la figura 41 y 42 respectivamente. Todos los espectros muestran la existencia de las bandas G y bandas D. Estas, mucho menos intensas. Además, se observan muy similares entre sí.

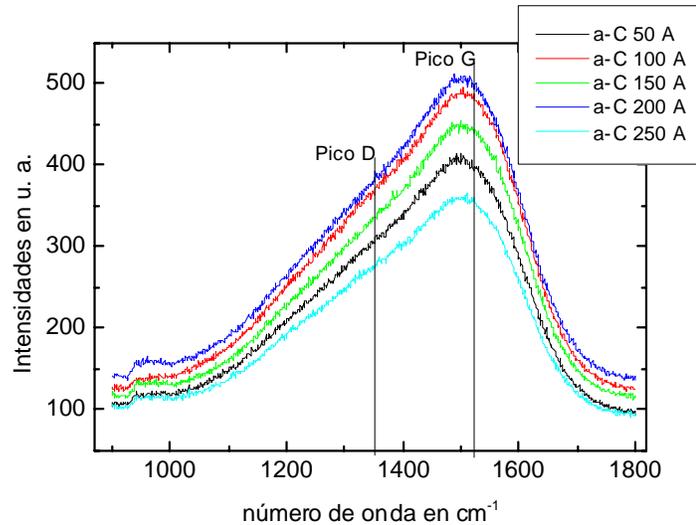


Figura 41 Espectros de Raman para el ancho de pulso A de a-C con la posición de los picos D y G

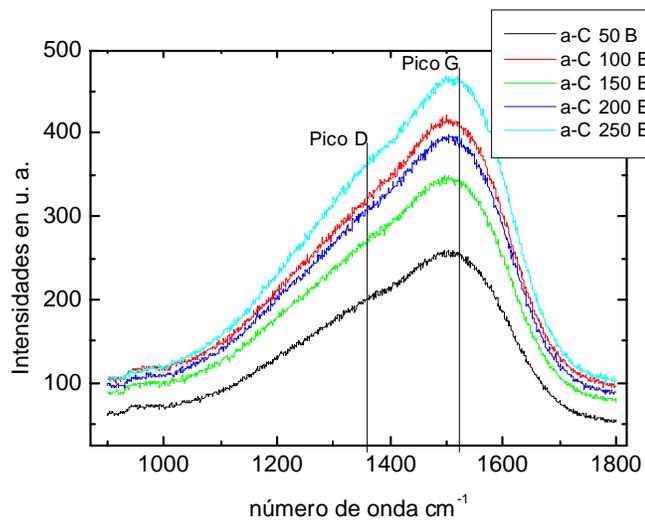


Figura 42 Espectros de Raman para el ancho de pulso B de a-C con la posición de los picos D y G

Como se explicó anteriormente, la posición de los picos D y G sugiere la proporción de enlaces sp^3 y sp^2 respectivamente, así como “clusters” de sp^2 . Para obtener mayor información de los espectros Raman es necesario hacer una deconvolución y analizar las posiciones y los anchos de las señales D y G. Dicha deconvolución se hizo empleando curvas Gaussianas que se sugiere en la literatura como las más adecuadas para materiales amorfos. En todo caso, el modelo Gaussiano es usado en la medición y análisis de todas las muestras de a-C y a-CH lo cual da tendencias sin importar el modelo en sí.

Es claro que el cambio en el pico D genera cambios en la posición del pico G, ya sea por el aumento en su altura o por su ensanchamiento. De cualquier manera, esto está correlacionado con el orden y dimensión de acumulamientos de sp^2 (clusters). El corrimiento del pico G aumentando el número de onda sugiere una acumulación mayor de enlaces sp^3 y en el sentido contrario un mayor desorden en el enlace.

El resultado de la deconvolución en función de la frecuencia se muestra gráficamente en las figuras 43, 44, 45 y 46, posición de los picos D y G y sus anchos, respectivamente.

En todos los casos los valores se mantienen, para todas las frecuencias empleadas.

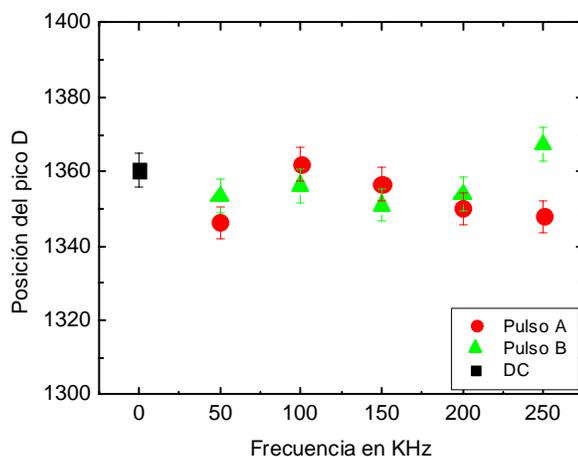


Figura 43 Se muestra las diferentes posiciones del pico D (en cm^{-1}) en función de la frecuencia y para dos anchos de pulso distintos, A y B

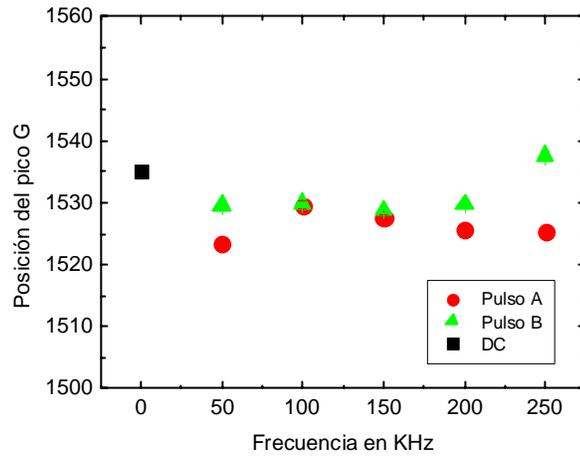


Figura 44 Se muestra las diferentes posiciones del pico G (en cm^{-1}) en función de la frecuencia y para dos anchos de pulso distintos, A y B

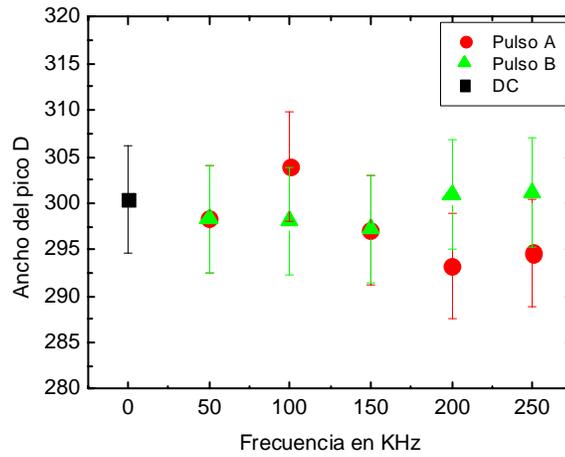


Figura 45 Se muestra el ancho del pico D en función de la frecuencia para los dos diferentes anchos de pulso

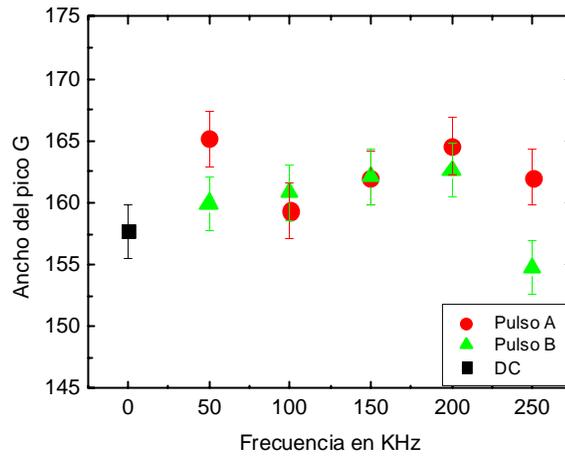


Figura 46 Se muestra el ancho del pico G en función de la frecuencia para los dos diferentes anchos de pulso

Finalmente en la figura 47 se muestra la razón de intensidades D/G, que refleja el ordenamiento de los sitios sp^2 en la muestra.

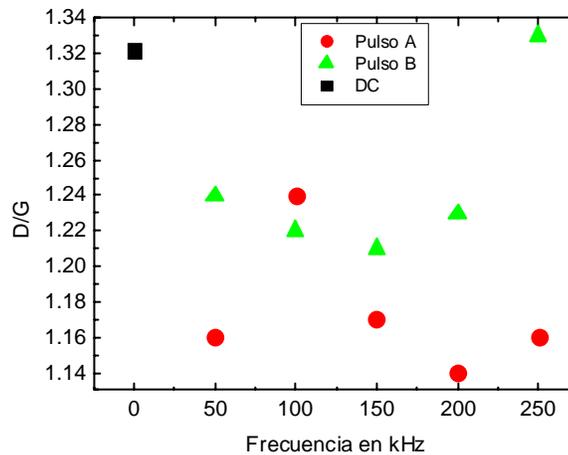


Figura 47. En este esquema se muestra la relación D/G en función de la frecuencia empleada.

Espectroscopia Raman en el visible para α -CH (sustrato de silicio)

El espectro Raman de las películas α -CH, pulsos A y B, se muestra en las figuras 48 y 49 respectivamente. Como se mencionó anteriormente, se utilizó metano (CH_4) para incorporar el Hidrógeno en las películas depositadas de Carbono. Para estos depósitos, los espectros no muestran señal debido a la fotoluminiscencia [47]. Los posibles picos D y G quedan cubiertos.

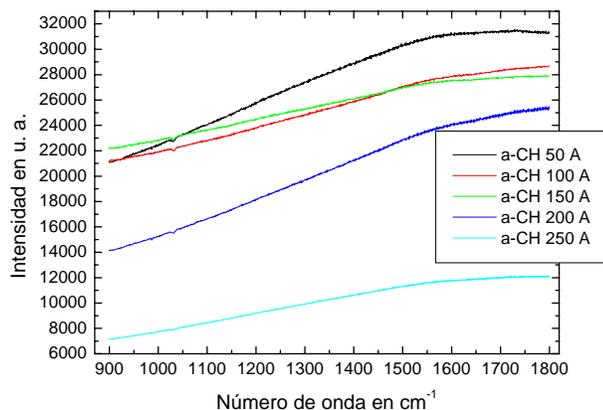


Figura 48 Espectro Raman de las películas a-CH para el pulso A. Los espectros muestran el enmascaramiento debido a la fotoluminiscencia

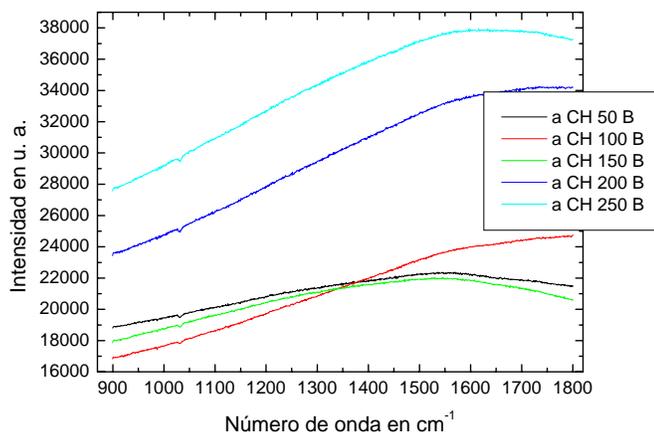


Figura 49 Espectro Raman de las películas a-CH para el pulso B. Los espectros muestran el enmascaramiento debido a la fotoluminiscencia

Espectroscopia Infrarroja

Espectroscopia infrarroja para a-C (sustrato de vidrio)

Tal como se mencionó anteriormente, esta técnica de caracterización fue utilizada para ver cambios en la absorción de las películas de a-C en el intervalo del infrarrojo. Una posible absorción estaría asociada a transiciones vibracionales.

Las siguientes Figuras 50 y 51 muestran que no hay absorción intensa en el Infrarrojo, apenas se define una banda ancha alrededor de los 1500 cm^{-1} . Las muestras son relativamente transparentes al infrarrojo

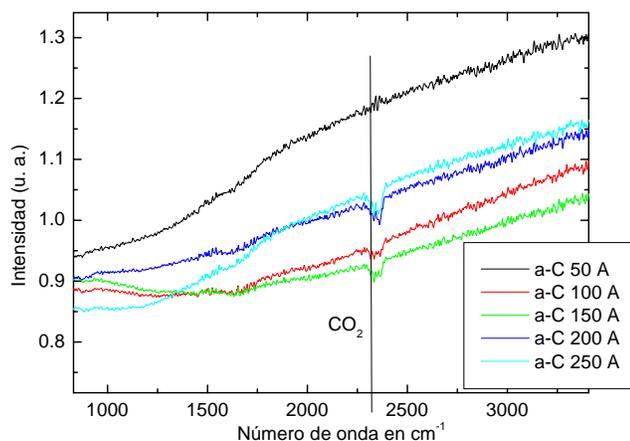


Figura 50 Espectros de películas de a-C pulso A. No hay absorción en las bandas del infrarrojo

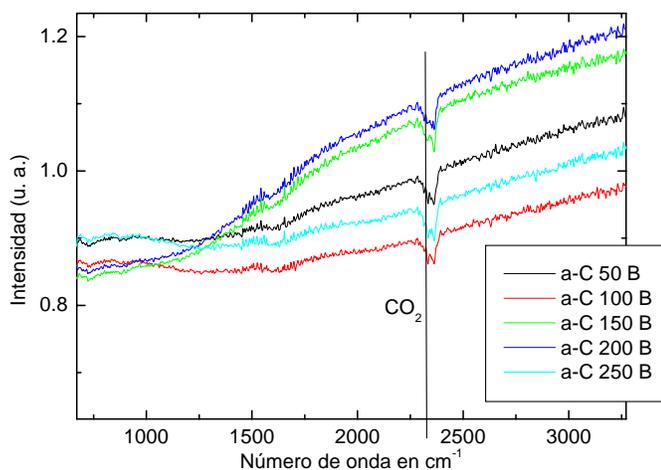


Figura 51 Espectros de películas de a-C pulso B. No hay absorción en las bandas del infrarrojo

Espectroscopia infrarroja para a-CH (sustrato de vidrio)

Las Figuras 52 y 53 muestran que los espectros de IR para las muestras hidrogenadas, donde ahora se pueden observar claramente las señales correspondientes a vibraciones de enlaces C-H, tanto modos de doblamiento (bending) como de estiramiento (stretching), lo que confirma que el

hidrógeno fue incorporado a la muestra. Incluso en este caso es posible observar absorciones asociadas a los enlaces CC.

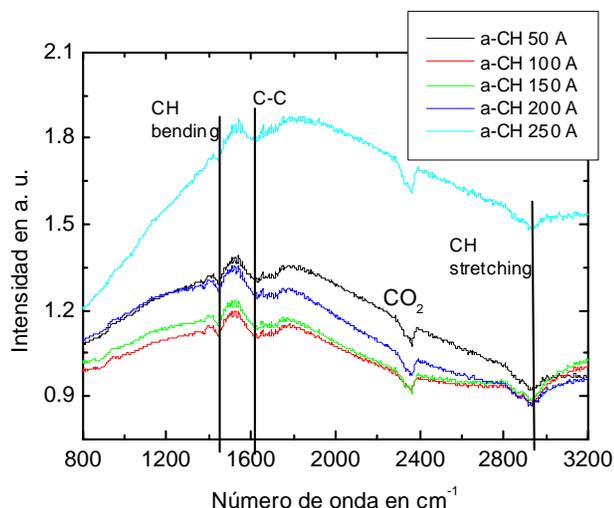


Figura 52 Espectros de películas de a-CH pulso A donde hay señales correspondientes a vibraciones de enlaces C-H.

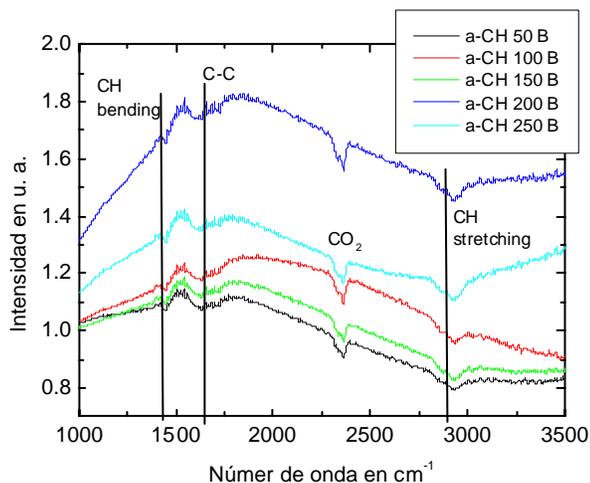


Figura 53 Espectros de películas de a-CH pulso B donde hay señales correspondientes a vibraciones de enlaces C-H.

Espectroscopia UV-Vis

Espectroscopia UV-Vis para a-C (sustrato de vidrio)

En las figuras 54 y 55 se muestran los espectros de transmitancia obtenidos para las películas de a-C. Los esquemas muestran que no hay una un pico de absorción, sino que sólo se observa el borde de absorción debido a la brecha óptica del material, el cual es muy suave por la naturaleza amorfa

de las muestras. Además, considerando que los espesores de las muestras, incluida la a-C-DC, son muy similares entre sí, se puede decir que la transmitancia también es muy similar entre todas las muestras. Sólo se observa una mayor transparencia al comparar las muestras pulsadas con la DC, lo que concuerda con el aumento en la brecha óptica mostrado en elipsometría al usar la fuente pulsada (capítulo 6).

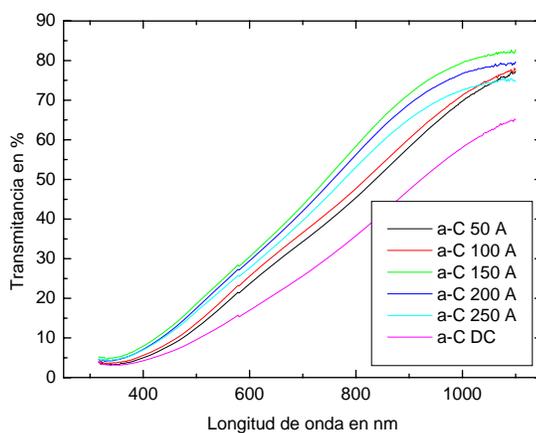


Figura 54 Se muestran los espectros de transmitancia obtenidos para las películas de a-C, pulso A.

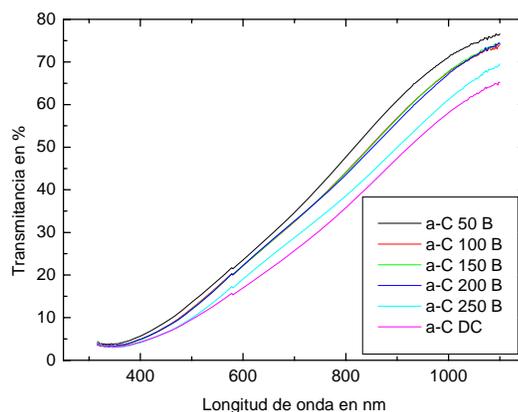


Figura 55 Se muestran los espectros de transmitancia obtenidos para las películas de a-C, pulso B.

Espectroscopia en Ultravioleta en el Visible para a-CH (sustrato de vidrio)

En las figuras 56 y 57 se muestran los espectros de transmitancia obtenidos para las películas de a-CH. Los espectros muestran que un borde de absorción más marcado a partir de longitudes mayores de 600 nm (a partir de 2 eV), en ambos pulsos y la máxima transmitancia se da a los 900 nm en las

muestras de a-CH. Incluso en la zona de transparencia 600-1100 nm pueden observarse bandas de interferencia.

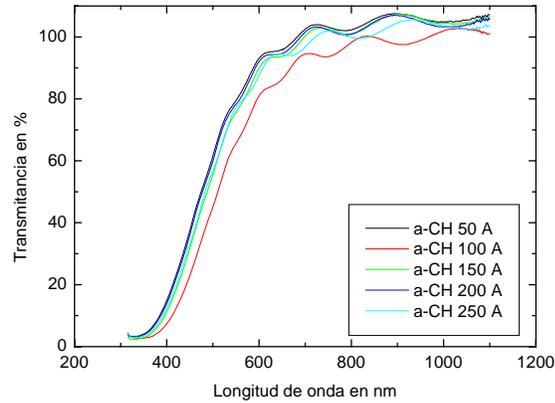


Figura 56 Se muestran los espectros de transmittancia obtenidos para las películas de a-CH, pulso A.

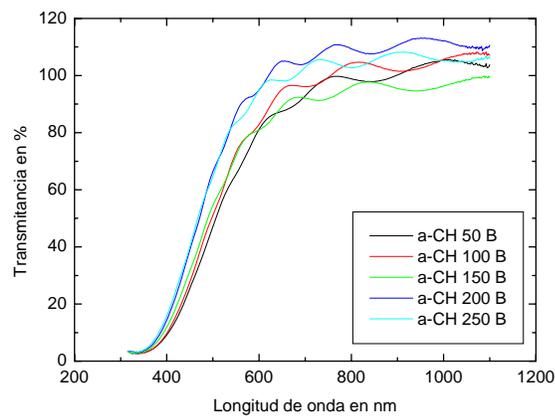


Figura 57 Se muestran los espectros de transmittancia obtenidos para las películas de a-CH, pulso B.

Nanoindentación

Nanoindentación en a-C (sustrato de Silicio)

En la figura 58 se muestran las graficas de carga (en mN) contra penetración en (nm) de muestras de a-C con diferentes anchos de pulso (A y B)

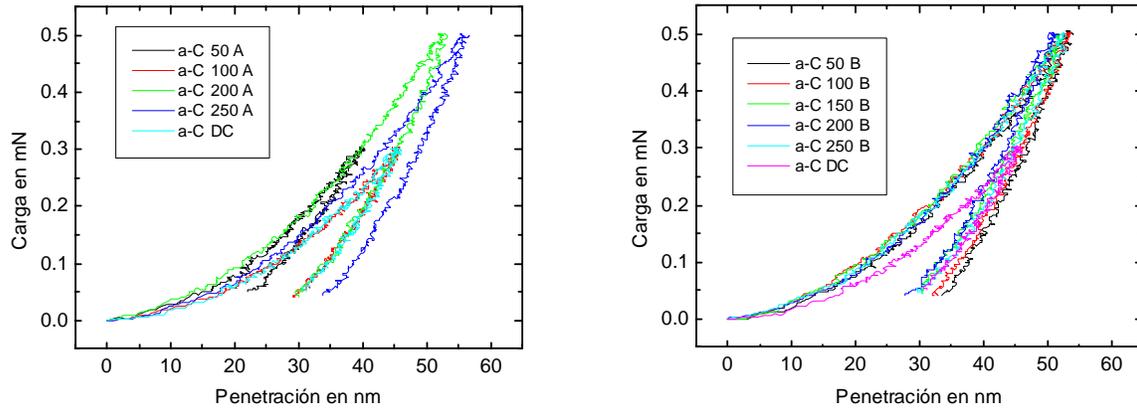


Figura 58. Se muestran las graficas de carga (en mN) contra penetración en (nm) de muestras de a-C con diferentes anchos de pulso (A y B)

En la tabla 8 se muestran los datos obtenidos de dureza, así como su desviación estándar.

Tabla 8. Donde se muestran los valores obtenidos de dureza en GPa

	A	Std Des	B	Std Des
a-C 50	10.239	0.744	9.938	0.241
a-C 100	8.834	0.832	9.769	0.851
a-C 150	10.331	0.796	10.679	1.296
a-C 200	9.741	1.220	12.048	0.792
a-C250	7.602	0.999	7.406	1.001
a-C DC	9.786	0.830		

En la figura 59 se muestra la dureza en GPa de las películas de a-C a diferentes frecuencias y los dos anchos de pulso A y B. Además, se tiene la referencia de la dureza obtenida de la película de a-C depositada con plasma no pulsado (DC).

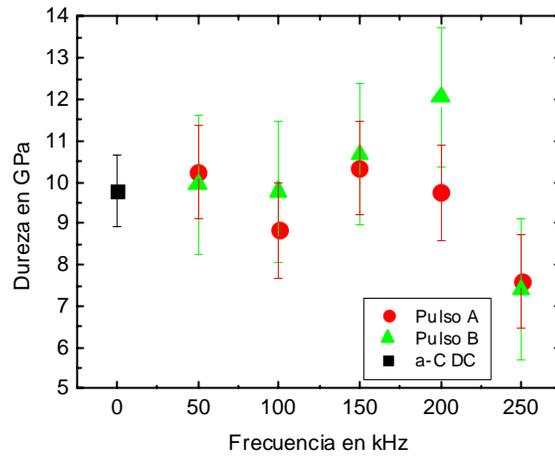


Figura 59. Se muestran la dureza en GPa de las películas de a-C a diferentes frecuencias y los dos anchos de pulso A y B. Además, se tiene la referencia de la dureza obtenida de la película de a-C depositada con fuente no pulsado (DC) (barras de error del orden de ± 0.0009)

En la tabla 9 se presentan los valores obtenidos del módulo de Young de las muestras de a-C y su desviación estándar

Tabla 9. Se muestran los valores del Módulo de Young en GPa

	A	Std Des	B	Std Des
a-C 50	103	5.2	116	8.1
a-C 100	107	8.6	111	9.1
a-C 150	105	7.8	107	5.9
a-C 200	106	6.9	119	9.4
a-C250	90	5.0	91	8.6
a-C DC	110	3.2		

En la figura 60 se muestra el Módulo de Young en GPa de las películas de a-C a diferentes frecuencias. Además, se tiene como referencia el módulo de Young obtenido de la película de a-C depositada con plasma no pulsado (DC).

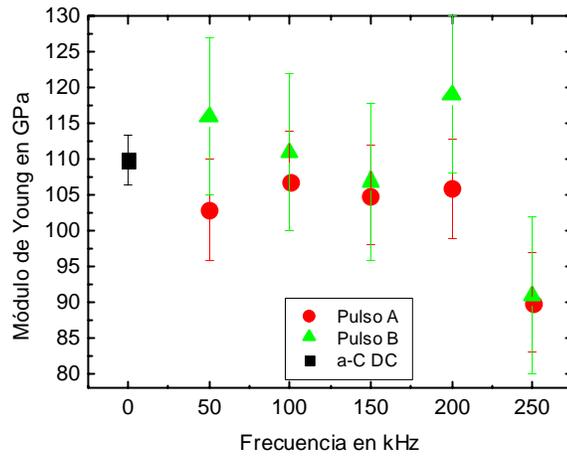


Figura 60 se muestra el Módulo de Young en GPa de las películas de a-C a diferentes frecuencias. Además, se tiene como referencia el módulo de Young obtenido de la película de a-C depositada con plasma no pulsado (DC)

Nanoindentación en a-CH (sustrato de Silicio)

En la figura 61 se muestran las graficas de carga (en mN) contra penetración en (nm) de muestras de a-CH con diferentes anchos de pulso (A y B)

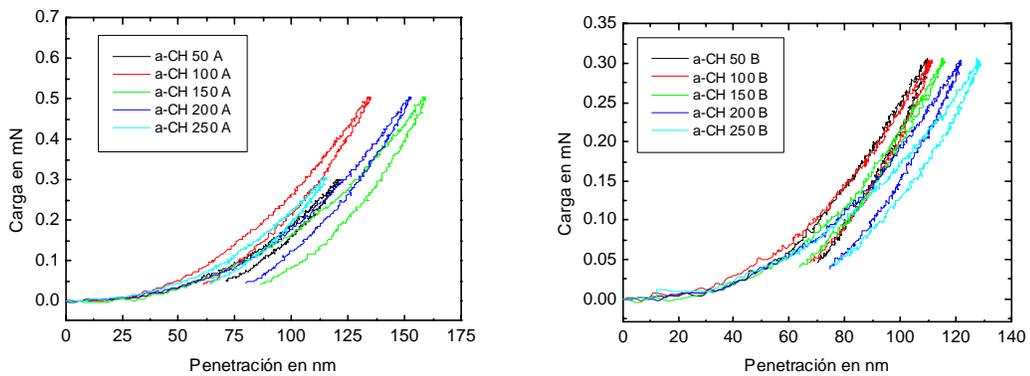


Figura 61 Se muestran las graficas de carga (en mN) contra penetración en (nm) de muestras de a-CH con diferentes anchos de pulso (A y B)

En la tabla 10 se muestran los datos obtenidos de dureza, así como su desviación estándar.

Tabla 10. Se muestran los valores de Dureza en GPa

	A	Std Des	B	Std Des
a-CH 50	1.705	0.157	2.302	0.251
a-CH 100	1.793	0.097	2.069	0.164
a-CH 150	1.776	0.130	1.890	0.124
a-CH 200	1.995	0.116	1.807	0.244
a-CH 250	1.338	0.188	1.415	0.042

En la figura 62 se muestra la dureza en GPa de las películas de a-CH a diferentes frecuencias y los dos anchos de pulso A y B.

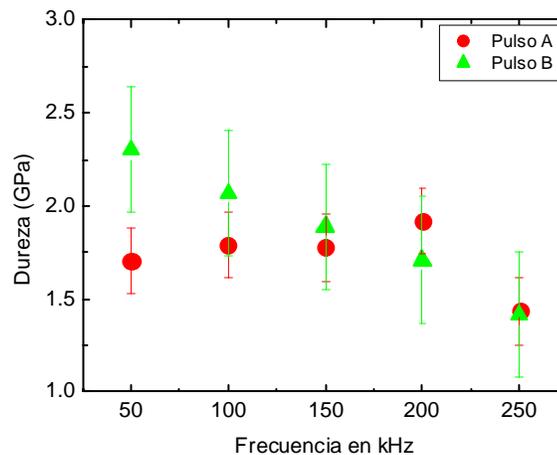


Figura 62 Se muestra la dureza en GPa de las películas de a-CH a diferentes frecuencias y los dos anchos de pulso A y B.

En la tabla 11 se presentan los valores obtenidos del módulo de Young de las muestras de a-CH y su desviación estándar

Tabla 11. Donde se muestran los valores del Módulo de Young en GPa

	A	Std Des	B	Std Des
a-CH 50	15	1.0	19	1.1
a-CH 100	15	0.5	19	0.3
a-CH 150	15	0.7	16	0.5
a-CH 200	16	0.8	16	0.9
a-CH 250	13	0.5	13	0.4

En la figura 63 se muestra el Módulo de Young en GPa de las películas de a-CH a diferentes frecuencias.

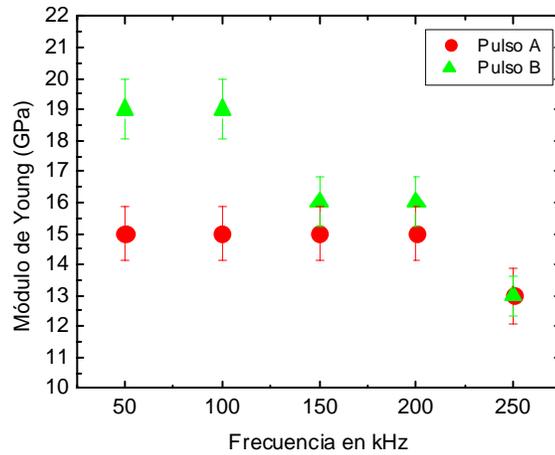


Figura 63 Se muestra el Módulo de Young en GPa de las películas de a-CH a diferentes frecuencias.

Microscopía de Fuerza Atómica

Microscopía de Fuerza Atómica en a-C (sustrato de silicio)

En la figura 64 se muestra la imagen de AFM de una película de a-C depositada con DC sobre silicio y una rugosidad de 1.28 nm.

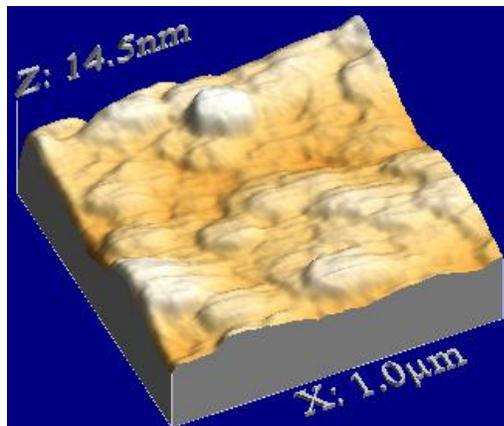


Figura 64 Imagen de AFM de una película de a-C depositada con DC y una rugosidad de 1.28 nm.

En la figura 65 se muestra la imagen de AFM de una película de a-C, ancho de pulso A, con la frecuencia de 50 kHz sobre silicio y una rugosidad de 1.20 nm.

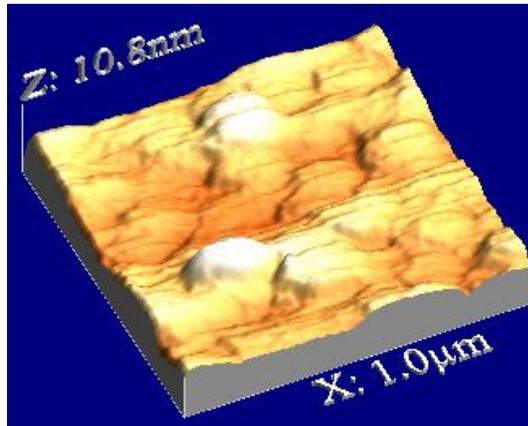


Figura 65 Imagen de AFM de una película de *a-C*, ancho de pulso A, con una frecuencia de 50 kHz y una rugosidad de 1.20 nm.

En la figura 66 se muestra la imagen de AFM de una película de *a-C*, ancho de pulso A, con la frecuencia de 250 kHz sobre silicio y una rugosidad de 1.33 nm.

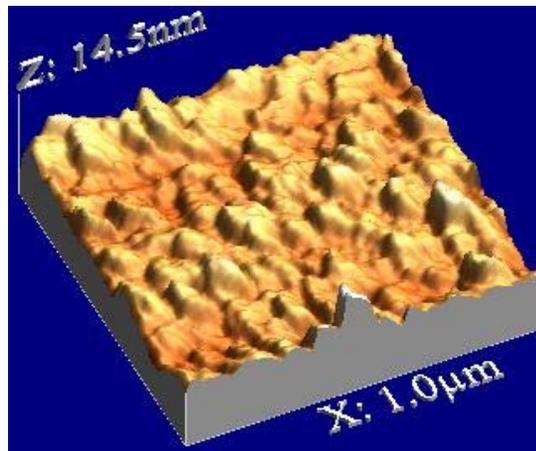


Figura 66 Imagen de AFM de una película de *a-C*, ancho de pulso A, con una frecuencia de 250 kHz y una rugosidad de 1.33 nm

En la figura 67 se muestra la rugosidad contra la frecuencia de la película de *a-C*, ancho de pulso A, y se compara con la obtenida en el depósito de *a-C DC*

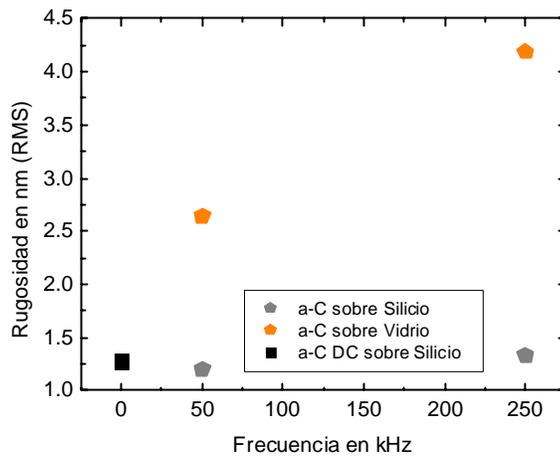


Figura 67 Se muestra la rugosidad contra la frecuencia y se compara con la obtenida en el depósito de a-C DC

Microscopía de Fuerza Atómica en a-CH (sustrato de silicio)

En la figura 68 se muestra la imagen de AFM de una película de *a-CH*, ancho de pulso A, con una frecuencia de 50 kHz y una rugosidad de 3.7 nm

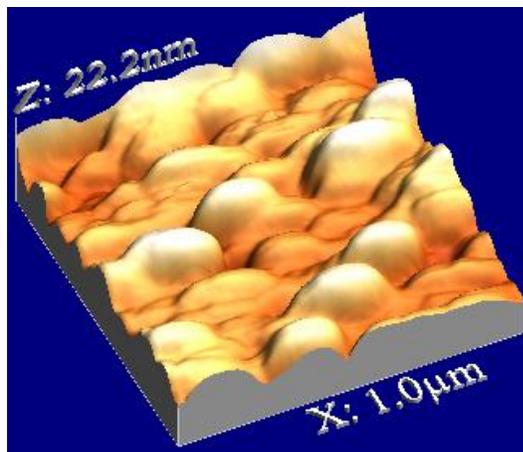


Figura 68 Imagen de AFM de una película de *a-CH*, ancho de pulso A, con una frecuencia de 50 kHz y una rugosidad de 2.8 nm

En la figura 69 se muestra la imagen de AFM de una película de *a-CH*, ancho de pulso A, con una frecuencia de 250 kHz y una rugosidad de 5.9 nm

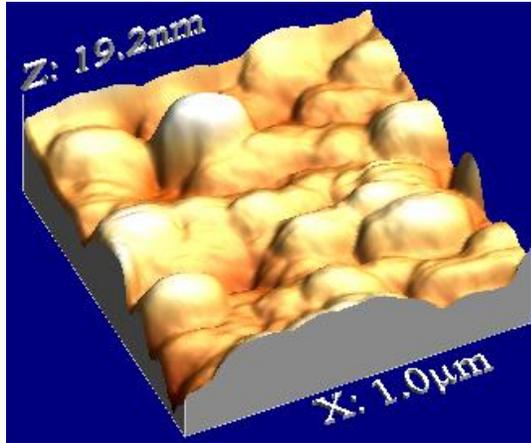


Figura 69 Imagen de AFM de una película de *a-CH*, ancho de pulso A, con una frecuencia de 250 kHz y una rugosidad de 2.1 nm

En la figura 70 se muestra la rugosidad contra la frecuencia de la película de a-CH.

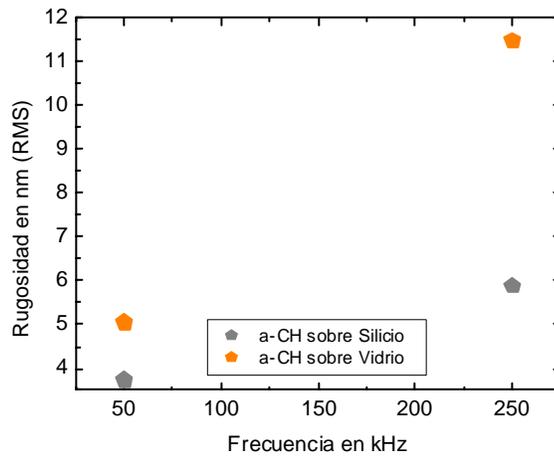


Figura 70 Se muestra la rugosidad contra la frecuencia de la película de a-CH.

En la figura 71 se muestran la rugosidad promedio RMS en nm de las muestras depositadas de a-C y de a-CH en sustratos de Silicio y de Cuarzo. Sólo se aplicó esta técnica de caracterización a muestras con pulso A con frecuencias de 50 y 250 KHz.

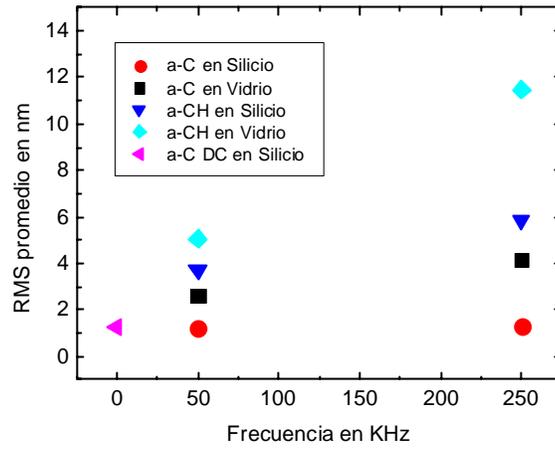


Figura 71 Se muestra la rugosidad R_{rms} (root means square) en nm vs. frecuencia en kHz de a-C y de a-CH en sustratos de Silicio y de Cuarzo

Capítulo 4

DISCUSIÓN

Un concepto importante al trabajar con fuentes de DC pulsadas es el ciclo de trabajo, como ya se ha mencionado en diferentes ocasiones en esta tesis, ya que toma en cuenta el porcentaje de tiempo efectivo que la fuente permanece encendida, es decir, es el porcentaje de tiempo durante el cual hay más erosión del blanco.

Considerando que los resultados del capítulo anterior, muestran que hay poca variación de las propiedades de las películas de carbono en función de la frecuencia utilizada. Así entonces, se decidió hacer un análisis de dichas propiedades en función del ciclo de trabajo, y las gráficas más significativas se presentan a continuación. Primero se muestran los resultados para las películas de a-C en función del ciclo de trabajo. Aunque la intención inicial era comparar en función del ciclo de trabajo, se notó que las tendencias del pulso A y el pulso B eran diferentes, por lo que se han graficado en colores diferentes.

a-C

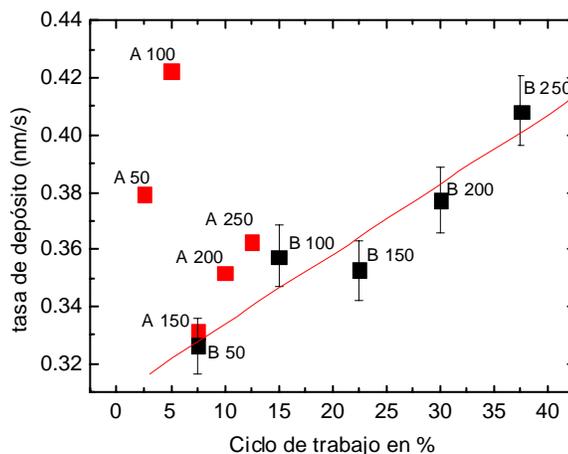


Figura 72. Gráfica que muestra la tasa de depósito vs ciclo de trabajo

La figura 72 muestra las variaciones de la tasa de depósito en función del ciclo de trabajo. Puede observarse que para el pulso A no hay una tendencia clara, mientras que para el pulso B, cuyo rango

es mayor, se obtiene un claro aumento en la tasa de depósito al aumentar el tiempo efectivo de depósito.

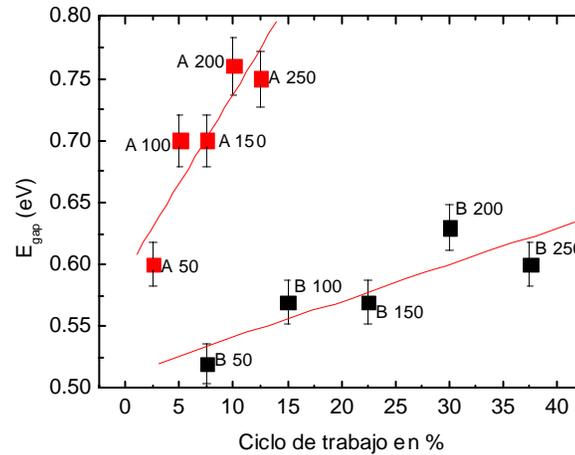


Figura 73. Gráfica que muestra la brecha prohibida (E_{gap}) vs ciclo de trabajo

La figura 73 muestra la variación de la brecha óptica y para ambos pulso se obtiene un aumento aproximadamente lineal en la brecha al incrementar el ciclo de trabajo. Aunque la tasa de aumento o pendiente es mayor en el pulso A que en el pulso B.

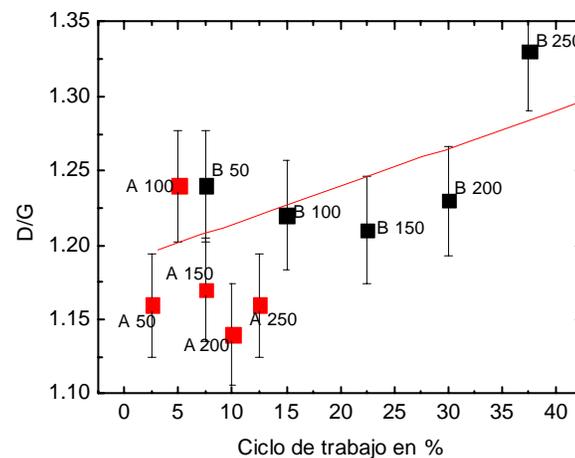


Figura 74. Gráfica que muestra la relación D/G vs ciclo de trabajo

La figura 74 muestra la variación de relación D/G respecto al ciclo de trabajo. En este caso no puede observarse una tendencia tan clara como en el caso de la brecha óptica, aunque esperábamos

algo más concreto debido a que la brecha óptica está en gran parte determinada por el tamaño de los cúmulos de sitios sp^2 , el cual es proporcional a la razón D/G .

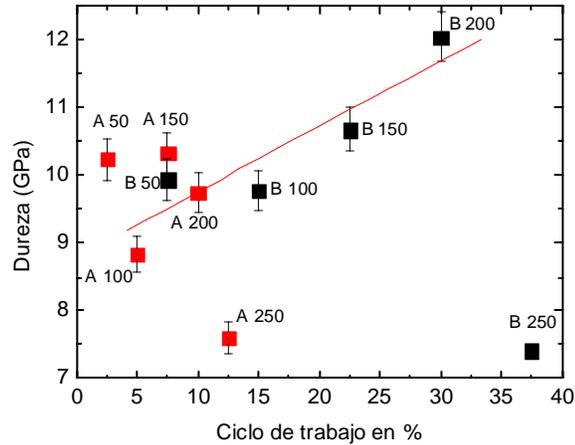


Figura 75. Gráfica que muestra la Dureza vs ciclo de trabajo

El figura 75 se muestra los datos obtenidos de dureza en GPa (Nanoindentación). En general parece sugerir un aumento en la dureza de 9000 a 12000 MPa, aunque hay algo de dispersión en los datos. De hecho los valores medidos para ambas muestras A 250 y B 250 se salen de la correlación lineal.

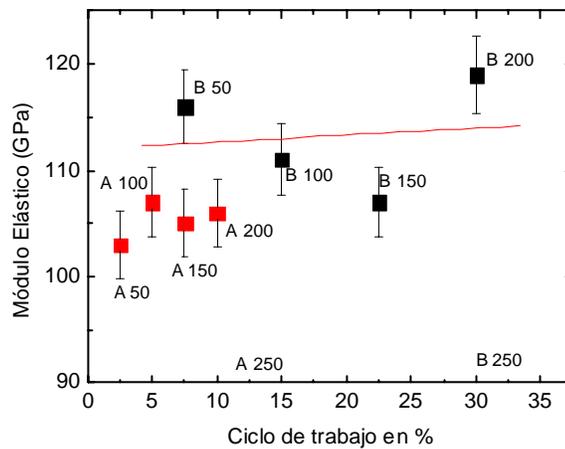


Figura 76. Gráfica que muestra el Módulo de elasticidad vs ciclo de trabajo

De manera similar, puede observarse en la figura 76, que muestra el modulo de elasticidad en función del ciclo de trabajo, que hay un pequeño aumento del modulo en términos generales, pero que las películas depositadas a 250 kHz no siguen la misma tendencia.

a-CH

Las siguientes figuras muestran diferentes propiedades de las películas de a-CH en función del ciclo de trabajo.

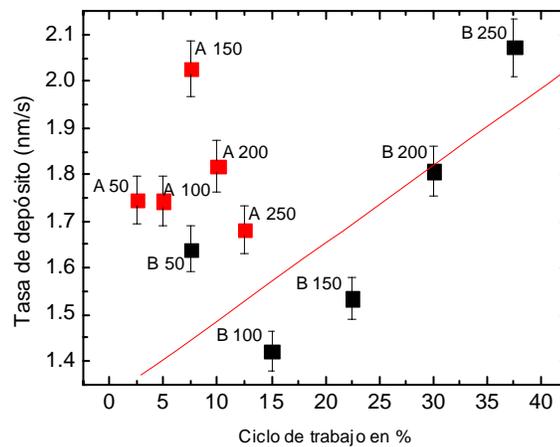


Figura 77. Gráfica que muestra la tasa de depósito vs ciclo de trabajo

La figura 77 muestra la tasa de depósito en función del ciclo de trabajo para ambos pulsos. Nuevamente puede observarse este comportamiento diferente entre los pulsos. El pulso de mayor ancho (B) muestra una tendencia al aumento en la tasa según se incrementa el ciclo de trabajo (excepto para la muestra B 50) y sin embargo para el pulso delgado (A), la tendencia no está bien definida.

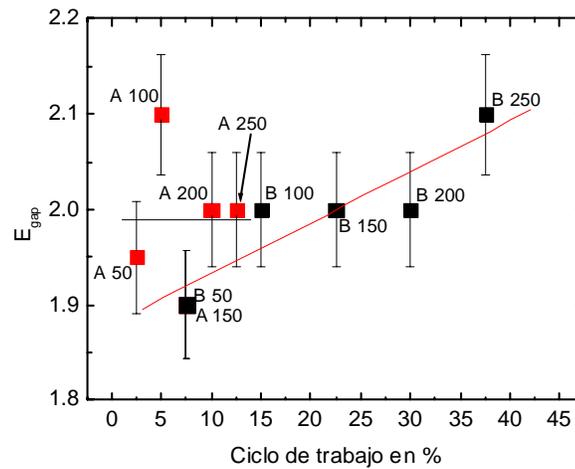


Figura 78. Gráfica que muestra la brecha prohibida (E_{gap}) vs ciclo de trabajo

En la figura 78 se observa una clara tendencia creciente del pulso B (más que el A) respecto a la brecha prohibida y el ciclo de trabajo

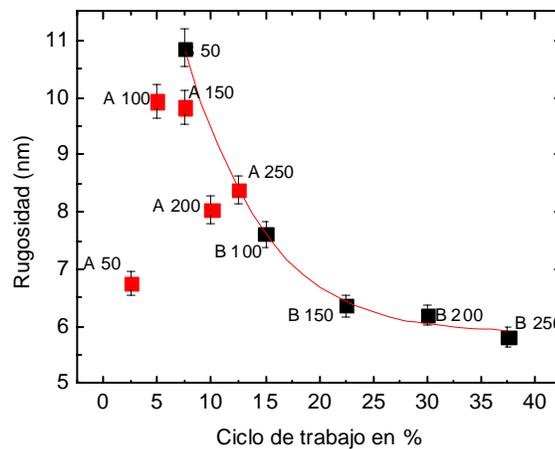


Figura 79. Gráfica que muestra la rugosidad vs ciclo de trabajo

La figura 79 se muestra los datos de la rugosidad (obtenida por Elipsometría) en donde se observa una clara tendencia a decrecer cuando se incrementa el ciclo de trabajo, aunque el valor de A 50 se encuentra fuera de dicha tendencia. En el caso de a-C no se pudo observar ninguna tendencia en la rugosidad, independientemente del pulso.

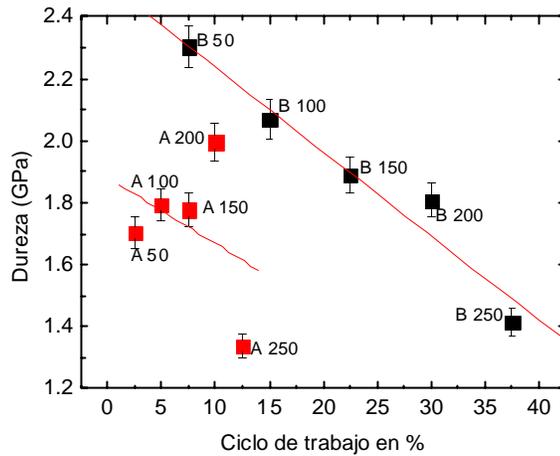


Figura 80. Gráfica que muestra la dureza vs ciclo de trabajo

El figura 80 se muestra la dureza en GPa (Nanoindentación). En este caso puede observarse una clara tendencia de la dureza a decrecer cuando se aumenta el ciclo de trabajo, pero sólo para el pulso ancho (B), ya que para el pulso A sólo se observa cierta dispersión de los datos, sin ninguna tendencia, aunque el último dato (A 250) pudiera sugerir un decremento.

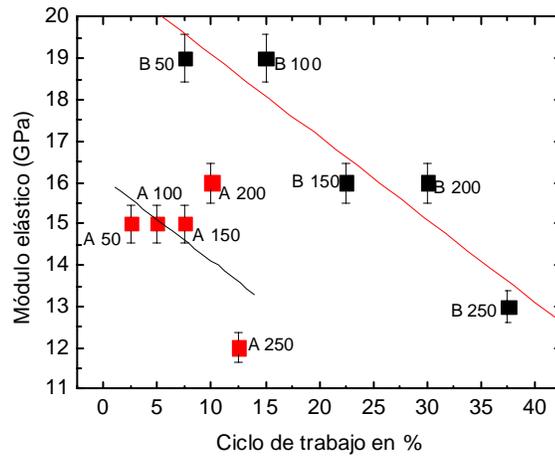


Figura 81. Gráfica que muestra módulo elástico vs ciclo de trabajo

En la figura 81 que muestra los datos obtenidos del modulo elástico (por nanoindentación), claramente puede observarse que para el pulso B el modulo decae al aumentar el ciclo de trabajo, en buen acuerdo con la disminución observada de la dureza de la película.

Vale la pena remarcar que también para las mediciones de nanoindentación, las películas depositadas a 250 kHz (A y B) presentan valores inferiores a los del resto de las películas, de manera similar a lo observado para a-C. Sin embargo, no se tiene una explicación plausible del efecto característico que pueda generar la frecuencia de 250 kHz y además habría que analizar muchas más muestras para asegurarse que dicho comportamiento es implícito del depósito y no solamente casual.

Brecha óptica

En los resultados del capítulo 5 y los anteriores puede observarse que una de las propiedades que varía ligeramente durante el depósito es la brecha óptica o brecha prohibida. En carbono amorfo, la brecha prohibida está controlada principalmente por dos factores: el porcentaje absoluto de sitios sp^2 y el tamaño relativo de las aglomeraciones de los sitios sp^2 . Este último factor puede ser estudiado a través de un análisis para obtener la razón entre las intensidades de las señales D y G obtenidas de los espectros Raman de las muestras debido a que la señal D es indicativa de la cantidad de aglomeración de los sitios sp^2 . Lo que se espera obtener es una correlación inversa en la que la brecha aumenta al disminuir la aglomeración de los sitios sp^2 , es decir al disminuir la relación D/G. La figura 82 muestra las variaciones de la brecha óptica en función de la razón D/G, donde puede observarse que en efecto (excepto por la muestra A 50) hay una correlación adecuada en la que la brecha disminuye al aumentar D/G.

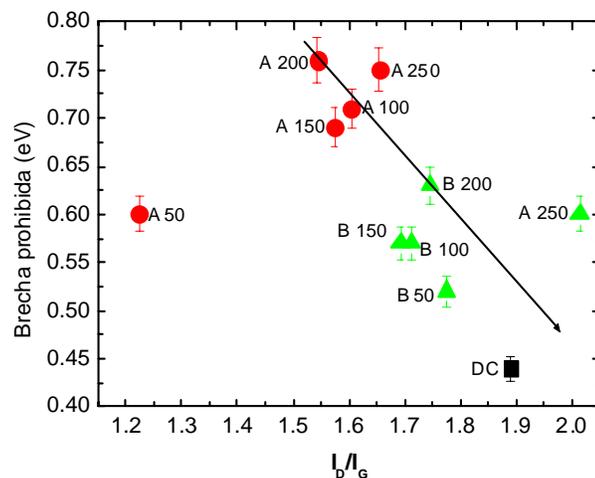


Figura 82. Esquema que muestra la relación entre la brecha prohibida y la relación I_D/I_G

De acuerdo a Ferrari y Robertson [37], la relación precisa debería ser I_D/I_G vs (D/G) , sin embargo no se observa claramente así, ver figura 83 y 84.

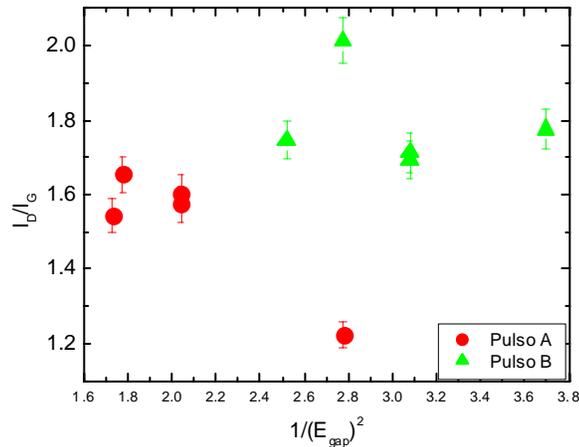


Figura 83. Muestra la relación entre áreas I_D/I_G vs $1/gap^2$ ($I_D/I_G \propto 1/gap^2$)

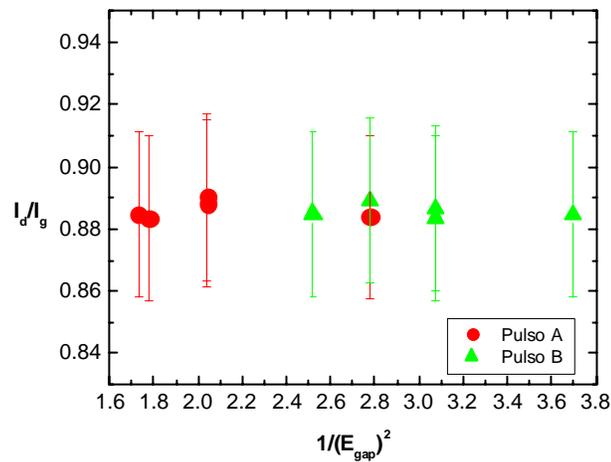


Figura 84. Muestra la relación entre picos I_D/I_g vs $1/gap^2$ ($I_D/I_G \propto 1/gap^2$)

Otro resultado interesante respecto a la brecha prohibida que vale la pena discutir, es que dado que para cada una de las condiciones de depósito se hicieron muestras sobre silicio y sobre vidrio, la absorbancia fue obtenida sobre ambos sustratos. En el caso del silicio se utilizó la Elipsometría espectroscópica modelando las propiedades ópticas con un modelo propuesto por Jellison y Modine

[29], como se describió anteriormente. Mientras que sobre los substratos de vidrio la absorbancia fue obtenida (ecuación 3.11) midiendo la transmisión y despreciando la reflexión.

La figura 85 muestra el coeficiente de absorción obtenido por las dos técnicas en función de la energía del haz. Por claridad, solo se comparan los espectros de las películas depositadas a 50 y 250 kHz, aunque para todas se obtuvieron resultados similares. Un punto importante es observar la coincidencia entre la absorbancia obtenida por Elipsometría y la de transmisión sobre todo en la región entre 1-3 eV, por encima de los 3 eV la señal de UV-VIS decae debido a la absorción del vidrio. En la figura 14 puede además observarse la brecha prohibida utilizando la definición de E_{04} (el valor de energía para el cual la absorbancia alcanza los 10^4 cm^{-1}). Para las películas de a-C no es posible obtener exactamente el E_{04} , ya que la intercepción con la absorbancia de 10^4 cm^{-1} se da por debajo del intervalo de medición, aunque puede estimarse un valor aproximado cercano a los 1 eV. , Para las películas de a-CH, cuya brecha prohibida es mayor, el valor de E_{04} si se puede leer ya que la intercepción con la absorbancia de 10^4 cm^{-1} si se da.

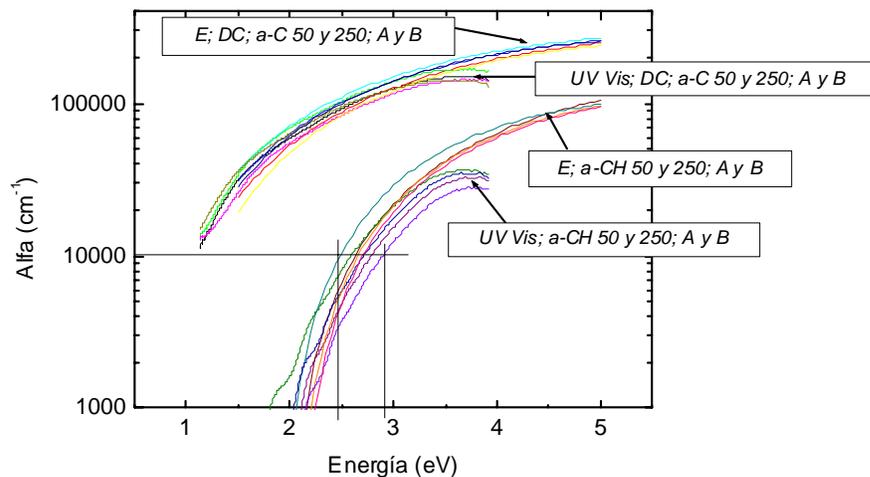


Figura 85. Se muestra la absorbancia (alfa, α) en función de la energía (eV) tanto de las películas caracterizadas por UV Vis como por Elipsometría. Sólo se comparan muestras de a-C y a-CH depositadas con 50 y 250 kHz tanto para el pulso A como para el pulso B y la muestra de DC. Las letras E y T representan los esquemas de Elipsometría (E) como ultravioleta (UV Vis), respectivamente

Los espectros muestran que las alfas son cercanas entre sí con los datos obtenidos por las dos diferentes técnicas de caracterización ya mencionadas y con muestras depositadas sobre diferentes

sustratos. Esto sugiere que no hay una diferencia muy grande en las propiedades de las películas depositadas en silicio o en vidrio.

Otra de las definiciones de brecha utilizadas para los semiconductores amorfos es la de Tauc [28]. Las figuras 86 y 87 muestran la raíz cuadrada del producto alfa por la energía en función de la energía, para obtener E_{Tauc} se hace una extrapolación de la curva para determinar el cruce con el eje de energías. Los valores obtenidos de esta forma se muestran en la tabla 12, donde se están comparando los valores de brecha obtenidos según las diferentes definiciones de brecha prohibida en semiconductores amorfos. Por ejemplo, la definición de E_{Tauc} coincide bien con Jellison y Modine lo cual tiene sentido pues considera las mismas definiciones conceptuales.

En el caso de *a-CH* se puede observar que E_{04} es mucho mayor y es coincidente con lo reportado.

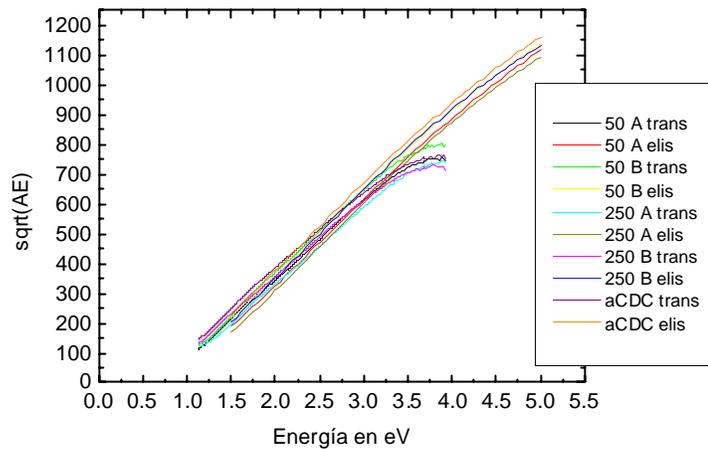


Figura 86. Esquema que muestra el E_{gap} en función de la definición de E_{Tauc} para las muestras de a-C a partir de las técnicas de caracterización Uv-Vis y Elipsometría (modelo de J-M)

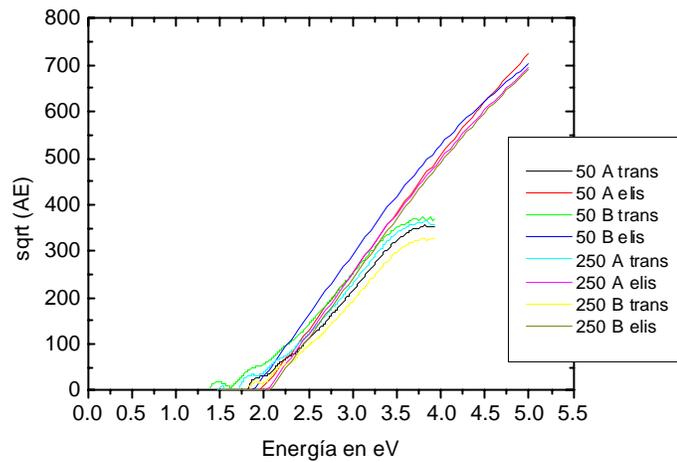


Figura 87. Esquema que muestra el E_{gap} en función de la definición de E_{Tauc} para las muestras de a-CH a partir de las técnicas de caracterización Uv-Vis y Elipsometría (modelo de J-M)

Tabla 12 Valores de brecha prohibida

	E_{04} leído (A/B)	E_{Tauc} leído (A/B)	J-M (pulso A/B)
<i>a-C 50</i>	--	0.6/0.6	0.60/0.52
<i>a-C100</i>	--	0.6/0.6	0.70/0.57
<i>a-C150</i>	--	0.7/0.6	0.70/0.57
<i>a-C200</i>	--	0.7/0.6	0.76/0.63
<i>a-C 250</i>	--	0.8/0.8	0.75/0.60
<i>a-C DC</i>	--	0.6	0.44
<i>a-CH 50</i>	2.5/2.5	1.8/1.9	1.95/1.90
<i>a-CH 100</i>	2.6/2.6	1.8/1.9	2.10/2.00
<i>a-CH 150</i>	2.7/2.6	1.8/1.9	1.90/2.00
<i>a-CH 200</i>	2.9/2.8	1.8/1.9	2.00/2.00
<i>a-CH 250</i>	2.9/2.9	1.9/2.0	2.00/2.10

En la figura 88 se presentan muestra todos los datos de las brechas prohibidas obtenidas por Elipsometría, y leídas directamente de las gráficas correspondientes a E_{04} y E_{Tauc} para cada una de las muestras de a-C y a-CH y para los pulso A y B. Como es evidente en la figura 88, la energía de

las brechas prohibidas se mantiene constantes. Las tendencias no dependen de la definición aunque el valor absoluto si

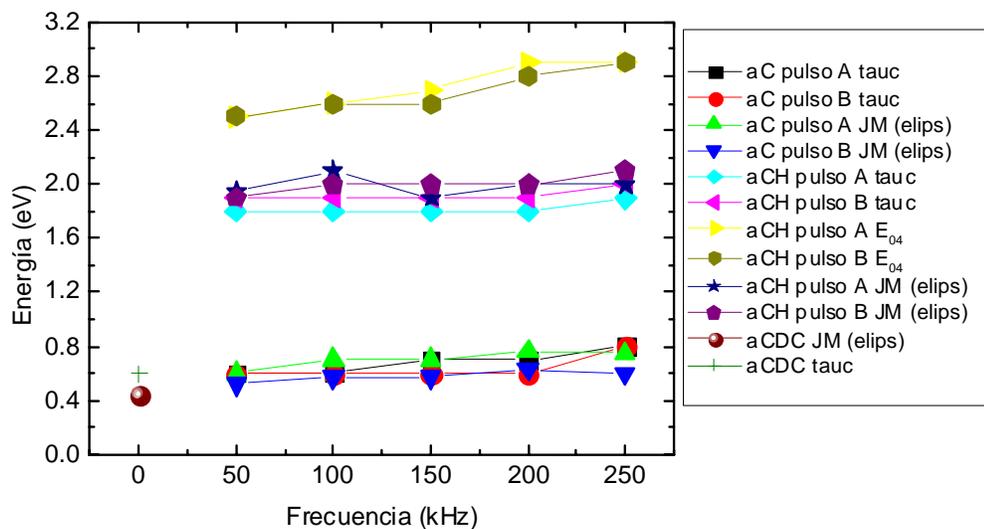


Figura 88. En esta figura se muestra todos los datos de las brechas prohibidas obtenidas por Elipsometría, y léidas directamente de las gráficas correspondientes a E_{04} y E_{tauc} para cada una de las muestras de a-C y a-CH y para los pulsos A y B

Capítulo 5

CONCLUSIONES

En esta tesis se estudio el efecto de la frecuencia de la señal pulsada de DC sobre las propiedades de películas amorfas de carbono y carbono hidrogenado, para lo cual se realizaron depósitos a cinco frecuencias diferentes, dos anchos de pulso y sobre dos tipos de sustratos (silicio y vidrio). El resto de las condiciones de depósito se mantuvieron constantes entre ambos tipos de película, excepto por la atmósfera, que para a-C fue solo de argón y para a-CH fue una mezcla de argón y metano.

Las propiedades que se analizaron de las películas fueron: tasa de depósito, brecha óptica, dureza, rugosidad y enlaces químicos detectados por IR y Raman.

Los resultados presentados en este trabajo sobre la influencia de la frecuencia e incluso del ciclo de trabajo en la estructura y las características de las películas amorfas del carbono sugieren que dentro del intervalo estudiado los cambios en tasa de crecimiento, enlaces, brecha óptica y dureza son muy ligeros. Debido a los reportes sobre las ventajas del uso de fuentes pulsada, se esperaba obtener una diferencia mayor entre las propiedades de las películas de a-C depositadas con DC y con DC pulsado, pero los resultados muestran que las diferencias son mínimas. Efectivamente, el uso de la señal DC pulsada permitió depositar eficientemente las películas hidrogenadas, que son aislantes y por lo tanto no producen depósitos con señales de DC. A continuación enunciamos las tendencias que se lograron observar:

1. Se observó un ligero aumento de la tasa de depósito para a-C cuando se utiliza el pulso más ancho (B), ya sea en función de la frecuencia o del ciclo de trabajo. Sin embargo, para el pulso A los cambios fueron más bien erráticos sin ninguna tendencia clara. En el caso de las películas hidrogenadas, la tasa de depósito no se ve modificada aunque su valor es aproximadamente 5 veces mayor que para a-C, lo que sugiere que el crecimiento de la película no depende tanto del proceso de espurreo del blanco, sino más bien de las reacciones de descomposición del metano en la fase gaseosa.
2. La brecha óptica para ambas películas; a-C y a-CH, aumenta ligeramente al aumentar la frecuencia del pulso o el ciclo de trabajo. Los valores de brecha de a-C son del orden de 0.6 eV, mientras que la brecha de las películas de a-CH son del orden de 2 eV, mostrando las diferencias en estructura inducidas por la adición de hidrógeno, el cual limita el crecimiento de los cúmulos de sp^2 , generando en consecuencia una brecha mayor.

3. La espectroscopia Raman que se utiliza principalmente para determinar la estructura de las películas de carbono en términos del ordenamiento de los sitios sp^2 , sugiere que no hay una variación clara ni con la frecuencia ni con el ciclo de trabajo y sin embargo, se logró identificar en las películas de a-C que la brecha disminuía proporcionalmente al aumento de la señal D/G, lo que era de esperarse, ya que cúmulos de sp^2 mayores presentan brechas prohibidas menores. Por otro lado, en el caso de a-CH, el estudio por espectroscopia Raman mostró una señal de fondo muy intensa que apantalla las señales D y G. Esta señal de fondo es consecuencia de fotoluminiscencia, la cual es mucho más intensa al aumentar el porcentaje de hidrógeno en las películas, lo que sugiere que las películas de a-CH tienen un alto contenido de hidrógeno, el cual fue también detectado en las señales de infrarrojo.
4. La dureza y el módulo elástico de las películas determinados por nanoindentación muestra que las películas de a-C, al ser más densas, son más duras y su módulo es mucho mayor que para a-CH. Con respecto a la frecuencia los cambios son muy ligeros, pero al comparar las variaciones con respecto al ciclo de trabajo, se observó una tendencia a la baja de ambos parámetros para a-CH, mientras que para las películas de a-C se observó un ligero aumento.
5. Para las películas de a-C, se observó una variación clara en la topografía superficial, que podrían ser interesantes para entender el mecanismo del crecimiento de las películas espurreadas de a-C. La diferencia de frecuencias sugiere ser un factor de influencia en la rugosidad, aumentando en general esta con el aumento de la frecuencia.

Referencias

- 1 J. Robertson, *Diamond-Like amorphous carbon*, Materials Science and Engineering R 37, (2002) 129-281
- 2 Y. Lifshitz, *Diamond like carbon-present status*, Diamond and Relat. Mater., **8** (1999) 1659-1676.
- 3 J. O'Brien, P. J. Kelly *Characterization studies of the pulsed dual cathode magnetron sputtering process for oxide films* Surface and Coatings Technology, 142-144, July 2001, 621-627
- 4 D. T. Morrison, T. Robertson, *R.F. sputtering of plastics*, Thin Solid Films, 15, January 1973, 87-101
- 5 Man-Soo Hwang, Hye Jung Lee, Heui Seob Jeong, Yong Woon Seo, Sang Jik Kwon *The effect of pulsed magnetron sputtering on the properties of indium tin oxide thin films*, Surface and Coatings Technology, 171, 1-3, 1 July 2002, 29-33
- 6 O. S. Heavens, *Measurement of optical constants of thin films*, Physics of thin films 2, 1964, LG 94
- 7 Atkins, Peter, et al, *Physical Chemistry*, Seventh Edition, 2002, W. H. Freeman and Company, New York.
- 8 J. Robertson, E. P. O'Reilly, *Electronic and atomic structure of amorphous carbon*, Physical Review B 35, num, 6 (1987-II)
- 9 Edited by: S. Ravi P. Silva, *Microstructure of a-C*, University of Surrey, UK, INSPEC, 2003
- 10 J. Robertson *Structural models of a-C and a-C:H*, Diamond and Related Materials, 4, 15 (1995), 297-301

-
- 11 C. Weissmantel, K. Bewilogua, D. Diedrich, H. J. Erler, H. J. Hinneberg, S. Klose, W. Nowick, G. Reisse, *Structure and properties of quasi-amorphous films prepared by ion beam techniques* Thin solid films, **72** (1980) 19-32.
- 12 Y. Lifshitz, S. R. Kasi, J. W. Rabalais, W. Eckestein, *Subplantation model for film growth from hyper thermal species*, Phys. Rev. B., **41** (1990) 10468-10480.
- 13 J. Robertson, *Deposition of Diamond-like carbon*, Phil. Trans. R. Soc. Lond. A, **342** (1990) 277-286.
- 14 D. R. McKenzie, W. D. McFall, W. G. Sainty, C. A. Davis, R. E. Collins. *Compressive stress induced formation of cubic boron nitride*, Diamond and Relat. Mater, **2** (1993) 970.
- 15 A. C. Ferrari, S. E. Rodil, J. Robertson, W. Milne, *Is stress necessary to stabilize sp^3 bonding in diamond-like carbon?*, Diamond and Related Materials, **11** (2002) 994-999.
- 16 Materiales avanzados IIM, año 4. Núm 7. Agosto 2007, Carbono amorfo y cuasidiamante, Sandra Rodil
- 17 C. Corbella, M. Vives, G. Oncins, C. Canal, J. L. Andújar, E. Bertran, *Characterization of DLC films obtained at room temperature by pulsed-dc PECVD*, Diamond Related Materials **13** (2004) 1494-1499.
- 18 Yin- Yu Chang, Da-Yung Wang, Chi-How Chang, Wei-Te Wu, *Tribological analysis of unbalanced magnetron sputtering*, Surface and Coatings Technology **184** (2004) 349-398
- 19 J. Musil, P. Baroch, J. Vlcek, K. H. Nam, J. G. Han, *Reactive magnetron sputtering of thin films: present status and trends*, Thin Solid Films (2005) 208-218

-
- 20 Ken Yukimura, Motoya Kumagai, Masao Kumagai, Hidenori Saito, Mamoru Kohata, Koichi Takaki, *Deposition of amorphous carbon using a shunting arc discharge*, Surface and Coatings Technology 174 –175 (2003) 1187–1190
- 21 C. Sánchez Aké, H. Sobral, M. Villagrán-Muniz, *Plasma characterization of cross-beam pulsed-laser ablation used for carbon thin film deposition*, Thin Solid Films, 516, Issue 1, (2007), 8-12
- 22 Benítez, Matías Adolfo Gadan, Mario Alberto Miragaya, Jimena Paula *Apantallamiento Electromagnético* Universidad Favaloro, Facultad de Ingeniería – Bs. As. Argentina
- 23 E. V. Banart, Toh-Ming Lu, *Pulsed and pulsed bias sputtering, principles and applications* Kluwer academia publishers Boston, 2003
- 24 C. Corbella, E. Pascual, M. A. Gómez, M. C. Polo, J. García-Céspedes, J. L. Andújar, E. Bertan, *Characterization of diamond-like carbon thin films produced by pulsed-DC low pressure plasma monitored by a Langmuir probe in time-resolved mode*, Diamond Related Materials 14 (2005) 1062-1066.
- 25 J. W. Bradley, H Bäcker, Y. Aranda-Gonzalvo, P. J. Kelly, R. D. Arnell, *The distribution of ion energies at the substrate in an asymmetric bi-polar pulsed DC magnetron discharge*, Plasma Sources Sci. Technol. 11 (2002) 165-174
- 26 V. Sittinger, F. Ruske, W. Werner, C. Jacobs, B. Szyszka, D.J. Christie, *High power pulsed magnetron sputtering of transparent conducting oxides*, Thin Solid Films, 516, 2008, 5847-5859
- 27 G. E. Jellison Jr., V. I. Merkulov, A. A. Puretzky, D. B. Geohegan, G. Eres, D. H. Lowndes, J. B. Caughman, *Characterization of thin-film amorphous semiconductors using spectroscopic ellisometry*, Thin Solid Films 377-378 (2000) 68-73

-
- 28 A. Canillas, M. C. Polo, J. L. Andujar, J. Sancho, S. Bosch, J. Robertson, W. I. Milne *Spectroscopic ellipsometric study of tetrahedral amorphous carbon films: optical properties and modelling* Diamond and Related Materials 10 (2001) 1132-1136
- 29 E. Jellison, Jr., F. A. Modine *Parameterization of the optical functions of amorphous materials in the interband region* Appl. Phys. Lett. 69(3), 15 July 1996
- 30 G. E. Jellison, Jr., F. A. Modine, P. Doshi, A. Rohatgi *Spectroscopic ellipsometry characterization of thin-film silicon nitride* Thin Solid Films 313-314 (1998) 193-1
- 31 G. E. Jellison Jr., V. I. Merkulov, A. A. Puretzky, D. B. Geohegan, G. Eres, D. H. Lowndes, J. B. Caughman *Characterization of thin-film amorphous semiconductors using spectroscopic ellipsometry* Thin Solid Films 377-378 (2000) 68-73
- 32 Canillas A. Canillas, M. C. Polo, J. L. Andujar, J. Sancho, S. Bosch, J. Robertson, W. I. Milne *Spectroscopic ellipsometric study of tetrahedral amorphous carbon films: optical properties and modelling* Diamond and Related Materials 10 (2001) 1132-1136
- 33 S. Logothetidis, *Optical and Electronic properties of amorphous carbon materiales*, Diamond and Related Materials 12 (2003) 141-150
- 34 M. Hinojosa Rivera, M. E. Reyes Melo, *La rugosidad de las superficies: topometría*, Ingenierías, abril-junio 2000 Vol. IV, No. 11
- 35 Edward D. Palik *Constants of Solid III*, 1998, Academic Press, EE UU.

36 A. C. Ferrari, A. Libassi, B. K. Tanner, V. Stolojan, J. Yuan, L. M. Brown, S. E. Rodil, B. Kleinsorge, and J. Robertson, *Density, sp^3 fraction, and cross-sectional structure of amorphous carbon films determined by x-ray reflectivity and electron energy-loss spectroscopy*, Phys. Rev. B **62**, 11089, 11103 (2000)

37 A. C. Ferrari and J. Robertson, *Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon*, Phys. Rev. B **61** 14 095 (2000)

38 A. C. Ferrari, S. E. Rodil, J. Robertson, *Interpretation of infrared and Raman spectra of amorphous carbon nitrides*, Physical Review B **67** 155306 (2003)

39 S. E. Rodil, *Infrared spectra of amorphous carbon based materials*, Diamond & Related Materials **14** (2005) 1262-1269

40 K.B.K. Teo , A.C. Ferrari, G. Fanchini, S.E. Rodil, J. Yuan, J.T.H. Tsai, E. Laurenti, A. Tagliaferro, J. Robertson, W.I. Milne, *Highest optical gap tetrahedral amorphous carbon*, Diamond and Related Materials, **11**, (2002), 1086-1090

41 J. Scarminio, A. Urbano, B. Gardes, *The Beer-Lambert law for electrochromic tungsten oxide thin Films*, Materials Chemistry and Physics, **61**, (1999), 143-146

42 N. Schwarzer, T. Chudoba, F. Richter, *Investigation of ultra thin coatings using nanoindentation*, Surface & Coatings Technology **200** (2006) 5566 – 5580

43 Te-Hua Fang a, Win-Jin Chang, *Nanomechanical characterization of amorphous hydrogenated carbon thin Films*, Applied Surface Science **252** (2006) 6243–6248

44 Y. Huang, X. Feng, G.M. Pharr, and K.C. Wang, *A Nanoindentation Model for Spherical Indenters*, Modeling and Simulation in Materials Science and Engineering **15**, pp. S255-S262 (2007).

45 R. Prioli a, S.I. Zanette, A.O. Caride, M.M. Lacerda, F.L. Freire, Jr, *Atomic force microscopy investigation of the effects of annealing on amorphous carbon nitride Films deposited by r.f. magnetron sputtering*, *Diamond and Related Materials* 8 (1999) 993–995

46 Junqi Xu, Huiqing Fan, Hiroyuki Kousaka, Noritsugu Umehara, Weiguo Liu, *Hydrogen-free carbon thin films prepared by new type surface-wave-sustained plasma (SWP,)* *Surface & Coatings Technology* 201 (2007) 6631–6634

47 C. Casiraghi, A. C. Ferrari and J. Robertson, *Raman spectroscopy of hydrogenated amorphous carbons*, *Phys. Rev. B* **72** 085401 (2005)