

## Tesis de Posgrado

# Propiedades estructurales, eléctricas y mecánicas de películas delgadas obtenidas por métodos de evaporación asistidos por plasma

Broitman, Esteban D.

1997

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Físicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en [digital.bl.fcen.uba.ar](http://digital.bl.fcen.uba.ar). Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in [digital.bl.fcen.uba.ar](http://digital.bl.fcen.uba.ar). It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Broitman, Esteban D.. (1997). Propiedades estructurales, eléctricas y mecánicas de películas delgadas obtenidas por métodos de evaporación asistidos por plasma. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_2926\\_Broitman.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_2926_Broitman.pdf)

Cita tipo Chicago:

Broitman, Esteban D.. "Propiedades estructurales, eléctricas y mecánicas de películas delgadas obtenidas por métodos de evaporación asistidos por plasma". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1997.

[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_2926\\_Broitman.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_2926_Broitman.pdf)

**EXACTAS** UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



**UBA**

Universidad de Buenos Aires

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES  
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

*"PROPIEDADES ESTRUCTURALES, ELECTRICAS Y  
MECANICAS DE PELICULAS DELGADAS OBTENIDAS POR  
METODOS DE EVAPORACION ASISTIDOS POR PLASMA"*

*Autor: Lic. Esteban D. Broitman*

*Directora de tesis: Prof. Rosa Schapsis de Zimmerman*

*Lugar de trabajo: Laboratorio de Películas Delgadas, Departamento de Física,  
Facultad de Ingeniería, Universidad de Buenos Aires.*

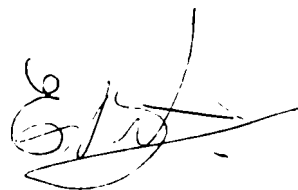
TESIS PRESENTADA PARA OPTAR AL TITULO DE  
DOCTOR EN CIENCIAS FISICAS

-MARZO 1997-

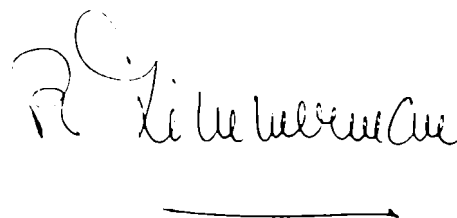
№ 2 9 2 6 1

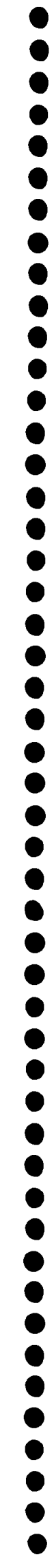
*"PROPIEDADES ESTRUCTURALES, ELECTRICAS Y  
MECANICAS DE PELICULAS DELGADAS OBTENIDAS POR  
METODOS DE EVAPORACION ASISTIDOS POR PLASMA"*

Autor: Lic. Esteban D. Broitman



Directora de tesis: Prof. Rosa Schapsis de Zimmerman





*A mis padres,  
por todo su esfuerzo  
y apoyo permanente.*

## RESUMEN

Se estudiaron las propiedades estructurales, eléctricas y mecánicas de películas delgadas obtenidas por dos métodos de evaporación asistidos por plasma: "thermal ion plating" y "sputter-ion-plating".

Con la primera configuración se estudió la influencia de un plasma en la microestructura de películas metálicas. El flujo de partículas bombardeantes del sustrato y la película, con energía media del orden de los cientos de electron-volt, produce varias características únicas de nucleación y crecimiento, obteniéndose una película de granos pequeños y uniformes en tamaño y forma, con crecimiento epitaxial a temperatura ambiente. El tamaño final de grano no depende del espesor y puede ser controlado variando la tensión de polarización, por lo que es posible depositar películas metálicas policristalinas con una resistividad determinada por dicha tensión. El incremento de la adherencia de películas metálicas depositadas sobre vidrio y la disminución del coeficiente de fricción de películas de plata sobre sustratos cerámicos también pudo explicarse en términos de factores inherentes al método. Los resultados fueron utilizados para el desarrollo de dos aplicaciones tecnológicas. Se hizo un cálculo teórico acerca de la validez de la regla de Matthiessen en películas delgadas continuas.

La segunda configuración se utilizó para tratar de obtener la fase  $\beta$ -C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> por el depósito reactivo de carbono en presencia de un plasma de nitrógeno. La tensión de polarización no influye en la concentración de nitrógeno de la película pero determina la proporción de enlaces híbridos sp<sup>2</sup> y sp<sup>3</sup>. El aumento de presión produce una modificación de la estructura y un aumento de la concentración de nitrógeno presente en la película, pero no llega a ser la estequiométrica. La temperatura del sustrato mostró ser el factor de mayor influencia en la estructura de las películas, que pueden ser amorfas con pequeños agregados cristalinos a bajas temperaturas, tipo fullereno a 350 °C y con enlaces bidimensionales a mayor temperatura. Las tensiones internas, dureza y elasticidad dependen de la estructura. Si bien no se pudo obtener la fase  $\beta$ -C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, las películas tipo fullereno mostraron propiedades mecánicas muy interesantes.

# STRUCTURAL, ELECTRICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF PLASMA ASSISTED THIN FILMS

## *Abstract*

*Structural, electrical and mechanical properties of thermal ion-plated and sputter ion-plated thin films were investigated.*

*The influence of the plasma on the microstructure of metallic thermal ion-plated films was examined. Substrate and film bombardment by particles with mean energies of hundred of eV, induces unique nucleation and growth features and yields films of small, uniformly shaped and sized grains, with epitaxial growth on substrates at room temperature. Final grain size is not thickness dependent and can be controlled with the polarization voltage, to obtain predictable resistivity in polycrystalline metallic thin films. Increased adherence on glass substrates and reduced friction coefficients on ceramic substrates of metallic films can be justified by inherent method factors. Two technological applications of these results are described. A theoretical calculation on the validity of Matthiessen's rule in continuous thin films is presented.*

*Sputter ion-plated technique was employed to attempt the  $\beta$ -C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> phase synthesis by reactive carbon deposition in a nitrogen plasma. Substrate bias has no influence on film nitrogen concentration but determines the ratio of sp<sup>2</sup> to sp<sup>3</sup> hybrid bonding. Increased pressure modifies the structure and increases nitrogen content in the film which never achieves full stoichiometry. Substrate temperature proved to be the most influential factor on film structure, which can be amorphous with small crystalline aggregates at low temperature, fullerene-like at 350 °C and bidimensionally bonded at higher temperature. Internal stress, hardness and elasticity are structure dependent. Although the  $\beta$ -C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> phase was unattainable, fullerene-like coatings displayed very interesting mechanical properties.*

## INDICE

---

### Capítulo I: INTRODUCCION

I.1 Introducción. . . . .	I- 1
I.2 Lista de publicaciones. . . . .	I- 7

### Capítulo II: OBTENCION DE LAS PELICULAS

II.1 Introducción. . . . .	II- 1
II.2 Técnicas de depósito asistidas por plasma. . . . .	II- 3
Evaporación térmica: "thermal-ion-plating". . . . .	II- 3
Vaporización catódica: "sputter-ion-plating". . . . .	II- 4
II.3 Descripción de los equipos usados. . . . .	II- 7
Equipo de "ion-plating" . . . . .	II- 7
Equipo de "sputter-ion-plating". . . . .	II- 8
II.4 Energía involucrada en los procesos de "ion-plating". . . . .	II- 9
"Thermal-ion-plating": Cálculo de la energía de las partículas. . . . .	II- 9
"Sputter-ion-plating": Caracterización experimental del plasma. . . . .	II-12
II.5 Síntesis. . . . .	II-16

### Capítulo III: PROPIEDADES ESTRUCTURALES

III.1 Introducción. . . . .	III- 1
III.2 Estructura de las películas depositadas por "thermal-ion-plating" . . . . .	III- 4
Observación de la nucleación y crecimiento de las películas . . . . .	III- 4
Observación del crecimiento epitaxial . . . . .	III- 8
Distribución y tamaño de grano. . . . .	III-11
III.3 La estructura de películas s-i-p de CN <sub>x</sub> . . . . .	III-14
Detalles experimentales. . . . .	III-14
Mediciones y discusión. . . . .	III-15
III.4 Síntesis. . . . .	III-24

Capítulo IV: PROPIEDADES ELECTRICAS

IV.1 Introducción. . . . .	IV- 1
IV.2 Validez de la regla de Matthiessen en películas delgadas. . . . .	IV- 3
Conductividad eléctrica en películas delgadas continuas. . . . .	IV- 3
Regla de Matthiessen en películas delgadas. . . . .	IV- 6
Desviación de la regla de Matthiessen aplicando los modelos teóricos de conductividad. . . . .	IV- 9
IV.3 Resistividad residual de películas delgadas depositadas por ion-plating. . . . .	IV-15
Detalles experimentales. . . . .	IV-16
Mediciones y discusión. . . . .	IV-17
IV.4 Síntesis. . . . .	IV-20

Capítulo V: PROPIEDADES MECANICAS

V.1 Introducción. . . . .	V- 1
V.2 Adherencia de películas metálicas depositadas sobre vidrio por "thermal-ion-plating". . . . .	V- 3
Detalles experimentales. . . . .	V- 4
Mediciones y discusión. . . . .	V- 4
V.3 Coeficiente de fricción de películas de plata sobre sustratos cerámicos. . . . .	V- 7
Detalles experimentales. . . . .	V- 9
Mediciones y discusión. . . . .	V- 9
V.4 Tensiones internas, dureza y elasticidad del $CN_x$ . . . . .	V-12
Detalles experimentales. . . . .	V-12
Mediciones y discusión. . . . .	V-14
V.4 Síntesis. . . . .	V-21

Capítulo VI: APLICACIONES TECNOLOGICAS

VI.1 Introducción. . . . .	VI- 1
VI.2 Sensor de temperatura. . . . .	VI- 1
Diseño y fabricación del sensor. . . . .	VI- 2
Caracterización del sensor. . . . .	VI- 4
VI.3 Sensor de tensiones mecánicas. . . . .	VI- 7
Detalles experimentales. . . . .	VI- 8
Mediciones y discusión. . . . .	VI- 9
VI.4 Síntesis. . . . .	VI-11

Capítulo VII: CONCLUSIONES



INDICE

---

Apéndice: CONDUCTIVIDAD ELECTRICA EN PELICULAS DELGADAS  
METALICAS CONTINUAS: REVISION CRITICA 1985-1994

A.1 Introducción. . . . .	A- 1
A.2 Análisis 1985-1994 . . . . .	A- 1
Criterios de Clasificación. . . . .	A- 1
Resultados. . . . .	A- 2
A.3 Influencia de Sables. . . . .	A- 4
A.4 Síntesis. . . . .	A- 6
A.5 Referencias. . . . .	A- 7

AGRADECIMIENTOS

BIBLIOGRAFIA

## I. INTRODUCCION

---

En los últimos años, varios procesos y dispositivos basados en la física y la química de los plasmas han resultado de gran importancia económica y tecnológica para el mundo de la industria en el área de las películas delgadas. Como ejemplos interesantes de las aplicaciones de estas tecnologías se pueden citar [KON92]:

(i) Ataque químico por plasma (en inglés, "plasma etching"), proceso de ataque químico de una superficie sólida por especies reactivas, activadas por un plasma a baja presión.

(ii) Polimerización por plasma, en el que monómeros gaseosos reaccionan químicamente en el plasma y se condensan sobre la superficie del sustrato, formando un recubrimiento polímero sobre el mismo.

(iii) Métodos de evaporación asistidos por plasma, en los cuales el material a depositar se pasa a la fase vapor por algún método físico o químico y luego de atravesar el plasma se deposita sobre un sustrato para dar lugar a la formación de la película.

Los plasmas están caracterizados por dos parámetros, su temperatura electrónica y su densidad electrónica. Existen distintos tipos de plasmas en la naturaleza y el laboratorio, con temperaturas electrónicas que varían de 100 a  $10^8$  °K y densidades que van desde  $10^4$  hasta  $10^{28}$  m<sup>-3</sup> pero los que se usan para la preparación de películas delgadas tienen temperaturas entre 1000 y 10000 °K y densidades electrónicas entre  $10^{13}$  y  $10^{19}$  m<sup>-3</sup> (plasmas fríos) o entre  $10^{20}$  y  $10^{28}$  m<sup>-3</sup> (plasmas térmicos). Los plasmas fríos, típicos de las descargas luminosas, se caracterizan por encontrarse en una situación de no-equilibrio en la cual la temperatura de los electrones es una cien veces

aproximadamente mas elevada que la temperatura de las partículas mas pesadas. En los plasmas térmicos, en cambio, los electrones y las partículas pesadas están en equilibrio térmico [KON92].

En las técnicas de depósito asistidas por plasma se producen distintos procesos como resultado de la interacción plasma-material. Durante el transporte de las especies creadas, desde la fuente al sustrato pueden tener lugar excitaciones, ionizaciones y disociaciones de los gases por impacto electrónico, activación de reacciones químicas entre el material evaporado y el gas del plasma y aumento de energía de los iones y átomos. Estos procesos son responsables de modificaciones y cambios físicos-químicos que en muchos casos serian apenas detectables o difíciles de producir en procesos convencionales [BUN90,RAN91,KON92].

El primer método de evaporación asistido por plasma fué informado en la literatura técnica en 1964 por Mattox bajo la denominación de "ion-plating" [MAT64]. Se lo puede describir como una técnica de depósito donde el sustrato es el cátodo de una descarga luminosa anormal y, en consecuencia, está sujeto al bombardeo de partículas energéticas (iones y neutros) del gas y el evaporante mientras va creciendo la película. En los primeros sistemas el material a depositar se evaporaba por calentamiento resistivo dentro de una cámara en la que el sustrato constituía el cátodo mientras que el ánodo eran las partes metálicas de la cámara (usualmente a tierra). En los años siguientes se desarrollaron otras configuraciones, utilizando distintos modos de vaporizar el material y que comenzaron a denominarse genéricamente como técnicas asistidas por plasma. En la evaporación con un *cañón de electrones*, se utiliza un haz electrónico para evaporar el material. En la *vaporización catódica*, iones energéticos provenientes de la descarga chocan con el blanco y los átomos a depositar son vaporizados por transferencia de momento. En la *evaporación por arco*, un arco produce calentamiento intenso y evaporación en limitadas áreas de la superficie de un electrodo. En la *evaporación química asistida por plasma* el material a depositar o los reactivos a partir de los cuales el depositante puede ser sintetizado es inyectado en el plasma como gas o vapor. En el plasma-spray y en el arco-spray, el material a depositar es

inyectado en la forma de diminutas partículas. En la vaporización catódica, arco y plasma-spray, el plasma se utiliza tanto para la generación de la fase vapor como para asistir el depósito [BOX90].

Una característica distintiva de estos métodos es la alta energía de los átomos del evaporante que llegan al sustrato. Esto se muestra en la figura I.1 donde se indican los rangos de energía involucrados en distintos tipos de depósitos obtenidos a partir de la fase vapor y se lo compara con la implantación iónica [TAK82].

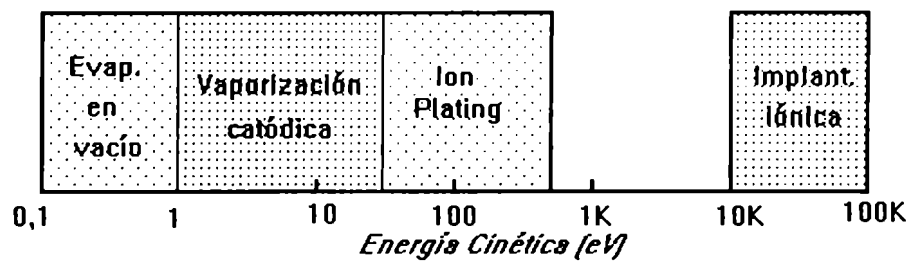


Figura I.1: Rango de energías en distintas técnicas

En la evaporación en vacío, la energía media de los átomos varía entre 0,1 a 1 eV, mientras que en la vaporización catódica (en inglés, "sputtering") puede llegar hasta los 30 eV. En el ion plating esta energía llega a varios cientos de eV.

La interacción de la película con el plasma a través del bombardeo energético puede modificar la estructura, produciendo reducción del tamaño de grano, orientación cristalina preferencial, aumento de la densidad, cambios en el parámetro de red, cambios en la topografía de la superficie, cambios en la densidad de nucleación en las primeras etapas del crecimiento de la película [THO77, MAT82, HUA85, KAY89].

Muchas propiedades físicas que son sensibles a la microestructura pueden entonces ser modificadas por el bombardeo energético. Por ejemplo, las tensiones internas, adherencia, índice de refracción, propiedades eléctricas y magnéticas. Cuando el plasma cambia la composición química de la película

(plasma reactivo), también se producen estos cambios [HAR84,HUA85, SPA87,HULT94].

El rápido desarrollo de las técnicas de depósito de películas delgadas asistidas por plasma ha dado lugar a una gran cantidad de aplicaciones en distintas áreas, entre las que caben mencionar [SPA80,MAT82SEQ86,HULT94]:

- recubrimientos resistentes a la corrosión (NTi, BN, CrN, a-C, etc.) y de bajo coeficiente de fricción (TiN, AlSn, MoS<sub>2</sub>, etc.).
- recubrimientos antirreflectantes o reflectantes (F<sub>2</sub>Mg, Al, Cr, etc.), transparentes duros para la protección de lentes orgánicas, transparentes conductores de la electricidad (SnO<sub>2</sub>, InO<sub>3</sub>, In-Sn-O, Cu<sub>2</sub>O), filtros selectivos para distintas longitudes de onda.
- fabricación de resistencias y capacitores de película delgada (NTa, NiCr, O-Si-Cr), sensores (Pt, Ni, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), contactos eléctricos e interconexiones en circuitos integrados (Au, AuSi, AlSi), soldas solares (a-SiH, CuInS<sub>2</sub>).
- recubrimientos biocompatibles para implantes quirúrgicos ortopédicos y cirugía reconstructiva (Ti, NTi)
- recubrimientos decorativos en utensillos de cocina, bijouterie, grifería (NTi, NCTi).

A pesar de que las técnicas de depósito asistidas por plasma ofrecen un gran potencial como medio para obtener recubrimientos con propiedades singulares y, tal como se mencionó, se aplican mucho industrialmente, existe desconocimiento acerca de los mecanismos involucrados durante los depósitos. La mayoría de los métodos que se utilizan se han desarrollado de una manera empírica y es evidente que a medida que avance la tecnología, los procesos serán mas complejos y para mejorarlos la vía empírica será cara, complicada e ineficiente. Una solución es planificar los procesos a través de su modelización pero uno de los problemas que la dificultan mucho es la escasez de datos experimentales suficientemente amplios para compararlos con los resultados de los cálculos teóricos. Los resultados disponibles, tanto teóricos como experimentales se encuentran publicados de una manera dispersa y fragmentaria. Los mecanismos de estos procesos no son todavía

claros lo que implica que en la mayor parte de sus aplicaciones en la industria, los procesos son una verdadera caja negra. Hay huecos en el entendimiento de la interacción entre variables del plasma y variables del proceso, y en este aspecto la investigación en el área de los depósitos asistidos por plasma continua en expansión [BUN90,PLA91,RAN91].

En este trabajo se estudian las propiedades estructurales, eléctricas y mecánicas de películas delgadas obtenidas por dos métodos de evaporación asistidos por plasma: una configuración clásica similar a la ideada por Mattox, "thermal ion plating" (t-i-p), para el depósito de especies metálicas simples y una mas compleja para el depósito de moléculas compuestas: "sputter-ion-plating" (s-i-p).

Con la primera configuración se estudiaron películas de metales de bajo punto de fusión que se evaporaron por medio de calentamiento resistivo. En este método, el control de la energía se realizó a través del potencial del sustrato mientras que el flujo de iones se controló indirectamente con la presión residual. El estudio se centró en analizar la influencia de los parámetros del proceso (tensión de polarización y densidad de corriente) en la estructura cristalina de las películas y los cambios de propiedades eléctricas (resistividad, coeficiente térmico de resistividad) y mecánicas (adherencia y coeficiente de fricción).

En la segunda configuración, "sputter-ion-plating", el material a ser depositado es pasado a la fase vapor por vaporización catódica de un blanco por medio de un plasma. El mismo plasma es usado para bombardear la película aplicándole una polarización negativa al sustrato. Esta configuración se utilizó para realizar el depósito reactivo de carbono en presencia de un plasma de nitrógeno. El interés en estudiar este compuesto se debe a la predicción teórica realizada en el año 1989 Liu y Cohen acerca de la existencia de la fase  $\beta$ -C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> que tendría una dureza similar al diamante [LIU89]. Desde entonces, se han estado usando una gran variedad de técnicas para tratar de sintetizar este material, aunque hasta la fecha solo se han informado películas amorfas y alejadas de la composición estequiométrica. El estudio se centró en

analizar la influencia de los parámetros del depósito (tensión de polarización del sustrato, presión de nitrógeno y temperatura de sustrato) en la estructura de la película (concentración de nitrógeno y tipo de enlaces de los átomos de carbono y nitrógeno) y cómo esa microestructura determina las propiedades mecánicas (tensiones internas, dureza y elasticidad).

En el Capítulo II se explican las principales características de funcionamiento de las dos técnicas de depósito asistidas por plasma utilizadas en este trabajo: "thermal-ion-plating" y "sputter-ion-plating", y los equipos utilizados para depositar las películas. Se describen los resultados de cálculos teóricos y mediciones experimentales de las energías de las partículas que bombardean la película.

En el Capítulo III se estudian la nucleación y las primeras etapas del crecimiento de películas delgadas depositadas por "thermal-ion-plating", comparándolas con películas evaporadas en vacío. Se investiga la influencia de los parámetros del depósito en el diámetro y distribución de los granos cristalinos y se describen las condiciones para obtener un depósito epitaxial. Se estudia también la posibilidad de obtener una película de  $CN_x$  tipo diamante por "sputter-ion-plating" variando la energía del evaporante. Se investiga la influencia de la tensión de polarización del sustrato y la presión del nitrógeno en la velocidad de depósito, contenido de nitrógeno y estructura de la película.

En el Capítulo IV se estudian las propiedades eléctricas de películas metálicas obtenidas por "thermal-ion-plating". Se presenta un modelo teórico que permite asegurar bajo que condiciones es válida la regla de Matthiessen. Se describen las propiedades eléctricas de películas delgadas de oro y los resultados se correlacionan con las propiedades estructurales.

En el Capítulo V se estudian las propiedades mecánicas de las películas. En el caso del "thermal-ion-plating" se estudia la adherencia de películas metálicas depositadas sobre vidrio y el coeficiente de fricción de películas de plata depositadas sobre sustratos cerámicos. En el caso de películas de  $CN_x$  depositadas por "sputter-ion-plating", se estudian las tensiones internas y se realizan mediciones de dureza y elasticidad que se vinculan con la estructura y composición de las películas.

En el Capítulo VI se describen dos aplicaciones tecnológicas de películas obtenidas por "thermal-ion-plating" para ser usadas como sensores de temperatura y de tensiones mecánicas.

En el Capítulo VII se resumen las principales conclusiones de la tesis.

En el Apéndice se hace una revisión crítica de todos los trabajos publicados en Thin Solid Films entre 1985 y 1994 que utilizan distintas teorías de conductividad eléctrica en películas delgadas.

## I.2 PUBLICACIONES

Algunos de los resultados alcanzados en el desarrollo de este trabajo fueron presentados en Congresos como así también publicados en las revistas que se indican en la lista que sigue.

### Publicaciones Internacionales

-*"The Growth of Single Crystal Films of Silver on Rocksalt by Ion-Plating"*, R.Zimmerman, E.Broitman and D.Latorre.

Thin Solid Films, **165**(1988) L101-5.

-*"Ion Plated Thin Film Thermoresistors"*, R.Zimmerman and E.Broitman.

Brazilian Journal of Vacuum Applications, **11**(1992) 42-4.

-*"Reactive Magnetron Sputtering of CN<sub>x</sub> Thin Films: Effects of N<sub>2</sub>-Partial Pressure and Substrate Temperature on Composition, Bonding and Microstructures"* W.T.Zheng, H.Sjöström, I.Ivanov, K.Z.Xing, E.Broitman, W.R.Salaneck, J.E.Greene and J.-E.Sundgren.

Journal of Vacuum Science and Technology **A14**(1996) 2696-2701.



*"Influence of Deposition Parameters on the Microstructure of Ion Plated Films"* E.Broitman and R.Zimmerman.

En: "Surfaces, Vacuum and their Applications", I.Hernandez-Calderon and R.Asozoza Editors, American Institute of Physics, N.York (1996) 356-9.

*"Deviations from Matthiessen's Rule in Continuous Metal Films"* E.Broitman, P.Alonso and R.Zimmerman.

Thin Solid Films **277**(1996) 192-5.

*"Ion-plated discontinuous thin film strain gauges"* E.Broitman and R.Zimmerman.

Aceptado para su publicación en Thin Solid Films (1997).

*"High Sensitivity Strain Gauge Sensors"* E.Broitman, P.Alonso, R.Aragon y R.Zimmerman

Aceptado para su publicación en: Advanced Materials Science & Technology (1997).

En preparación

*"Reactive Magnetron Sputtering of CN<sub>x</sub> Thin Films at Different Substrate Bias"* W.T.Zheng, E.Broitman, H.Sjöström, K.Z.Xing, S.W.Guo, I.Ivanov, L.Hultman and J.-E.Sundgren.

A ser enviado a: Journal of Vacuum Science and Technology A

*"Stresses in CN<sub>x</sub> Thin Films"* E.Broitman, W.T.Zheng, H.Sjöström, I.Ivanov and J.-E.Sundgren.

A ser enviado a: Thin Solid Films.

Publicaciones Nacionales

-*"Sensores de Temperatura de Película Delgada"*, E.Broitman, D.Latorre y R.Zimmerman.

Anales AFA, 1(1989) 336-8.

-*"Resistividad Eléctrica de Películas Delgadas de Au Obtenidas por Ion-Plating"*, R.Zimmerman, E.Broitman y D.Latorre

Anales AFA, 3(1991) 357-60.

-*"Adherencia al Vidrio de Películas Metálicas Obtenidas por Ion-Plating"*, A.Sangiovanni, S.Polidor, E.Broitman y R.Zimmerman.

Anales AFA, 4(1992) 274-6.

-*"Resistividad Eléctrica Residual en Películas Delgadas"*, E.Broitman y R.Zimmerman.

Anales AFA, 5(1993) 280-2.

Publicaciones Nacionales De Divulgación

-*"Recubrimientos Adherentes Obtenidos por la Técnica de Ion-Plating"*, R.Zimmerman, E.Broitman y D.Latorre.

Tribología, 18 (abril 1989) 6-11.

## **II. OBTENCION DE LAS PELICULAS**

---

### **II.1 INTRODUCCION**

Los procesos de depósito de películas delgadas asistidos por plasma, al igual que los de vacío, pueden ser divididos en dos grandes grupos, de acuerdo a la forma en que el material a ser depositado pase a la fase vapor y reaccione para formar la película: químicos y físicos. En los métodos químicos, conocidos como CVD (del inglés, Chemical Vapor Deposition), los constituyentes de un gas o vapor reaccionan químicamente en presencia del plasma para formar un producto sólido (la película) en la superficie de un sustrato. En los métodos físicos, conocidos como PVD (del inglés, Physical Vapor Deposition), a los que nos referiremos exclusivamente en adelante, la vaporización del material se realiza por medio de procesos físicos: térmicamente o por bombardeo con iones gaseosos acelerados [BUN82,OHR92].

La presencia de un plasma durante la vaporización produce varios efectos importantes [BUN90,FAN90,RAN91]. El primero es la energización del evaporante (iones y neutros) durante el transporte desde la fuente de vapor al sustrato, a través del plasma.

El segundo efecto es el bombardeo por partículas energizadas de la película durante el crecimiento. Estas partículas pueden ser iones y neutros, tanto del evaporante como del gas de la descarga

Otro efecto muy importante es el caso en que el gas de la descarga pueda reaccionar con el evaporante. El plasma reacciona con las especies

vaporizadas para formar materiales compuestos como, por ejemplo, carburos, nitruros y óxidos.

En este capítulo se explican las características de funcionamiento de las dos técnicas de depósito asistidas por plasma utilizadas en este trabajo: "thermal-ion-plating" y "sputter-ion-plating", y los equipos utilizados para depositar las películas.

En ambos casos se evalúan las energías involucradas en los procesos de depósito. Para el "thermal-ion-plating", se hace un cálculo teórico de la energía de las partículas que bombardean la película. En el caso del "sputter-ion-plating" se miden parámetros del plasma en las vecindades del sustrato para analizar su influencia.

## II.2 TECNICAS DE DEPOSITO ASISTIDAS POR PLASMA

Los procesos PVD asistidos por plasma pueden dividirse en dos tipos, de acuerdo a cómo se produce la evaporación del material: a) evaporación térmica y b) vaporización catódica.

### a) Evaporación térmica: "thermal-ion-plating"

En la figura 2.1a se esquematiza la configuración eléctrica para un proceso PVD asistido por plasma que utiliza evaporación térmica y que es conocido como "thermal-ion-plating" (t-i-p) [MAT73,MAT82]. El sustrato está en el cátodo de la descarga mientras que el filamento es casi equipotencial del ánodo.

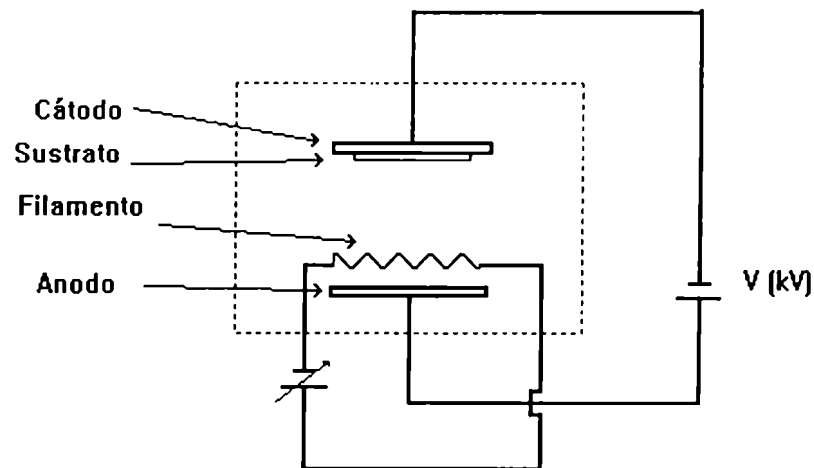


Figura 2.1a Esquema para el depósito por t-i-p.

Una vez establecida la descarga, el material a ser depositado es evaporado aumentando su temperatura hasta llegar al punto de fusión.

La manera mas sencilla de llegar a la temperatura de fusión es mediante calentamiento resistivo de una navicilla o un filamento metálico de alto punto de fusión [HOL70]. Si bien este proceso de evaporación es relativamente sencillo y rápido, tiene varias desventajas. No puede emplearse para

materiales de punto de fusión elevado o que reaccionen con el metal de la navicilla. Otra desventaja son los gradientes de temperatura en la superficie del evaporante y los cambios de zona que provocan fluctuaciones en la velocidad de evaporación, dificultando que los depósitos tengan un espesor preciso y uniforme. Además, si el evaporante es un compuesto cuyos elementos se fraccionan durante el calentamiento, no se preserva la estequiometría en el depósito.

Condiciones típicas de operación para el t-i-p son: densidad de corriente catódica  $\approx 0,2-0,8 \text{ mA/cm}^2$ , tensión de la descarga  $\approx 1-5 \text{ kV}$ , presión del gas  $\approx 15-40 \text{ mTorr}$  y separación navicilla-sustrato  $\approx 15-25 \text{ cm}$ .

*b) Vaporización catódica: "sputter-ion-plating"*

Otra posibilidad para evaporar el material es usar el plasma tanto para asistir el depósito de la película como para evaporar el material. El proceso PVD asistido por plasma que utiliza este tipo de vaporización es conocido como "sputter-ion-plating" (s-i-p) [VOS78] y su configuración eléctrica se esquematiza en la figura 2.1b.

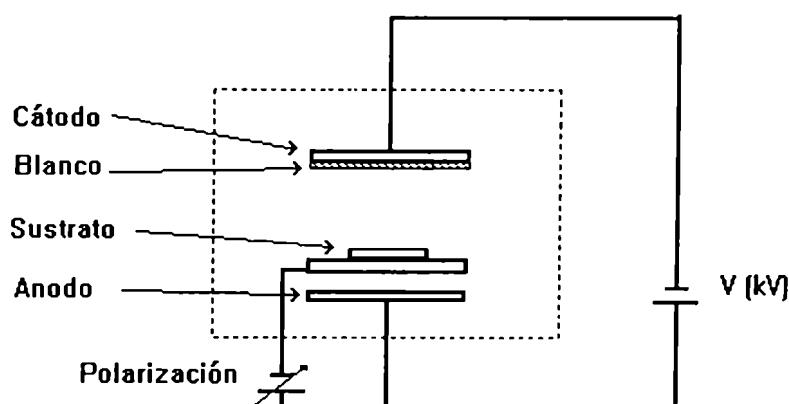


Figura 2.1b Esquema para el depósito por s-i-p.

En la vaporización catódica (en inglés, "sputtering") el material a ser depositado se encuentra en el cátodo y es pasado a la fase vapor por el bombardeo de los iones gaseosos acelerados por la alta tensión. Como

resultado de la transferencia de momento con los iones incidentes, se eyectan partículas de dimensiones atómicas que luego de atravesar la cámara, se depositan sobre el sustrato para formar la película. La asistencia del plasma durante el crecimiento de la película se logra mediante la polarización (en inglés, "bias") del porta-sustrato, quedando entonces una configuración equivalente al "thermal-ion-plating".

La vaporización catódica es uno de los procesos mas versátiles para la obtención de películas debido al gran número de materiales que puede ser depositado. Como la fase vapor no es obtenida por calentamiento sino por bombardeo, el punto de fusión del material no es crítico y en el caso de aleaciones o compuestos, no existe un fraccionamiento de los constituyentes, conservando la composición del blanco.

Existen algunas variantes de este método pero en todos los casos, los iones del plasma son dirigidos a la superficie del blanco para arrancar partículas que son colectadas por el sustrato. Dichas variantes se conocen como diódica, triódica y magnetron [SEQ86].

En la vaporización catódica diódica la fuente bombardeante es directamente la descarga luminosa autosostenida. Su mayor desventaja es la baja velocidad de depósito; si bien la velocidad se puede aumentar con el potencial, existe un límite pues los electrones con muy alta energía tienen una sección eficaz de choque muy pequeña para interactuar con los átomos de argón.

En la vaporización catódica triódica se agrega un sistema auxiliar de electrodos que permite el sostenimiento de la descarga a menor presión. Electrones, emitidos por un filamento por emisión termoiónica, son acelerados a un ánodo auxiliar y al atravesar el plasma aumentan la ionización, que se independiza de la emisión de electrones secundarios del sustrato. Si bien la velocidad de evaporación es mayor que en el diódico, está limitada por la temperatura del filamento.

En la configuración magnetron (figura 2.1c) se asiste el mantenimiento de la descarga magneticamente. Existen varias geometrías desarrolladas,

pero en todas ellas el principio es el mismo: se usa un campo magnético para formar trayectorias electrónicas configuradas de manera que las corrientes de deriva generadas por  $E \times B$  se cierran sobre si mismas. Los electrones confinados en la región cercana al blanco tienen largos recorridos en espiral a lo largo de las líneas de campo, aumentando el número de choques ionizantes por electrón. Además los iones son producidos en la vecindad del cátodo, incrementando la probabilidad de llegar al blanco. Como resultado, la velocidad de vaporización en este sistema se incrementa notablemente [SEQ86].

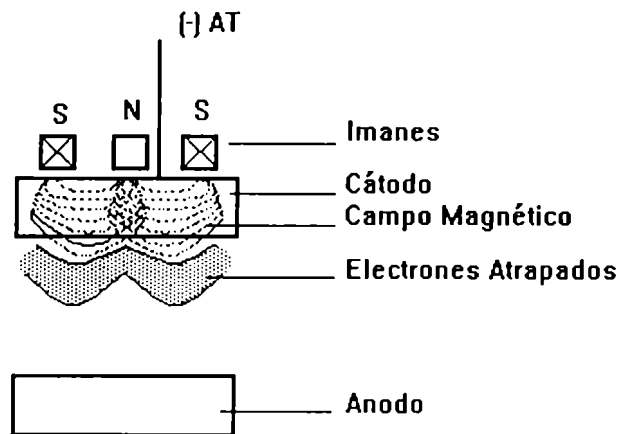


Figura 2.1c: Cátodo asistido por campo magnético.

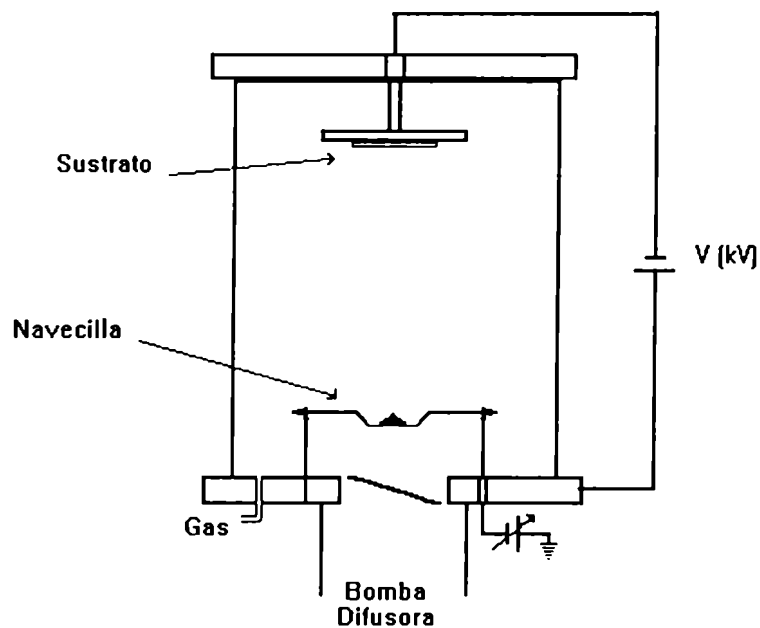
Condiciones típicas de operación para vaporización de metales por "sputter-ion-plating" (configuración magnetron) son: densidad de corriente catódica  $\approx 50-300 \text{ mA/cm}^2$ , tensión de la descarga  $\approx 0,4-0,8 \text{ kV}$ , presión de trabajo  $\approx 1-5 \text{ mTorr}$ , separación cátodo-sustrato  $\approx 2-6 \text{ cm}$ .



### II.3 DESCRIPCION DE LOS EQUIPOS UTILIZADOS

#### *Equipo de "ion-plating"*

El equipo utilizado se esquematiza en la figura 2.2a. Consiste en una cámara cilíndrica de vidrio de 36 cm de alto por 30 cm de diámetro con una tapa de aluminio y una base de acero inoxidable. Todos los pasantes están provistos con sellos de elastómetro que permiten alcanzar una presión base de  $5 \times 10^{-6}$  Torr por medio de una bomba difusora de aceite de siliconas, separada de la cámara por una válvula tipo exclusiva.



*Figura 2.2a Cámara para el depósito en la configuración t-i-p.*

El portamuestra, construido en aluminio para minimizar su vaporización catódica, está montado en un electrodo de alta tensión que se ubica en el centro de la tapa. Como fuente de evaporación térmica se utilizaron navecillas de molibdeno y tungsteno, según el material evaporado, sostenidas por dos electrodos de baja tensión en la base de la cámara. La distancia entre la navecilla y el portamuestra fue de 18 cm. Como gas se utilizó argón de pureza 99,99 %, introducido a la cámara a través de una válvula de aguja. Las

fuentes de potencia disponibles son: de 12V, 0-100 mA en corriente alterna y de 0-5 kV, 500 mA en corriente continua.

*Equipo de "sputter-ion-plating"*

El equipo básico utilizado se esquematiza en la figura 2.2c. Consiste en una cámara de acero inoxidable de 40 cm de altura con sellos de cobre que permiten alcanzar un presión base de  $6 \times 10^{-8}$  Torr por medio de una bomba turbomolecular de  $360 \text{ l s}^{-1}$ . El portamuestra esta provisto de una resistencia de grafito que permite aumentar la temperatura del sustrato hasta  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ . Además es posible aplicar al portamuestra una polarización por medio de una fuente auxiliar de 0-600 V, 100 mA corriente continua.

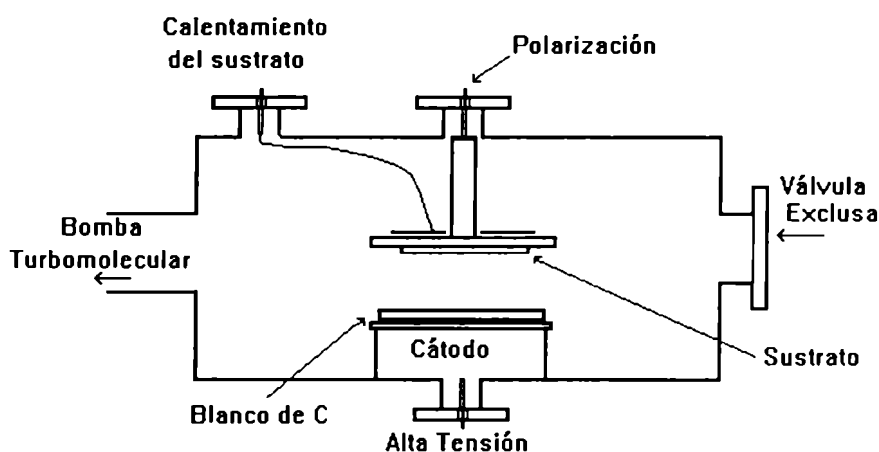


Figura 2.2b Cámara para el depósito en la configuración s-i-p.

Como blanco se utilizó carbon pirolítico (pureza 99.99 %) colocado en un cátodo a una distancia de 10 cm del portamuestra y alimentado por una fuente de 0-1kV, 100 mA de corriente continua. Como gas se utilizó nitrógeno de 99,9997 % de pureza , introducido a la cámara a través de una válvula de aguja y regulado por un controlador de flujo.

## II.4 ENERGIA INVOLUCRADA EN LOS PROCESOS DE "ION-PLATING"

### II.4.1 "Thermal-Ion-Plating": Cálculo de la energía de las partículas

En esta sección se deducen expresiones que permiten calcular la energía de las partículas que llegan al sustrato.

#### *Iones gaseosos*

La energía de los iones que llegan a la superficie del cátodo de una descarga luminosa autosostenida puede ser calculada a partir de un modelo elaborado por Davis y Vanderslice [DAV63]. Suponiendo que todos los iones se originan en la región del brillo negativo de la descarga, que solo colisiones simétricas de transferencia de carga son las responsables del espectro de energía, que la sección eficaz de choque no cambia con la energía y que el campo eléctrico decrece linealmente desde el cátodo hasta el borde del brillo negativo, Davis y Vanderslice dedujeron que la distribución de energía de los iones que llegan al sustrato está dada por:

$$dN = \frac{N_0 L}{2\lambda\sqrt{V_b V}} \exp\left[\frac{-L\left(1-\sqrt{V/V_b}\right)}{\lambda}\right] dV \quad (2.1)$$

donde  $dN$  es el número de iones que llegan con energía  $V_b-V$ ,  $N_0$  es el número de iones por unidad de tiempo producidos en la región de brillo negativo,  $\lambda$  es el libre camino medio para intercambio de carga por choque,  $L$  la distancia entre el borde de la región de brillo negativo y el cátodo y  $V_b$  es la tensión del cátodo. A partir de (2.1) es posible calcular la energía total  $E_T$  por unidad de tiempo de los iones que llegan al cátodo:

$$E_T = \int_0^{V_b} (V_b - V) dN \quad (2.2a)$$

que evaluada resulta:

$$E_T = N_0 V_b [ 2\lambda/L - 2\lambda^2/L^2 - \exp(-L/\lambda) + 2\lambda^2/L^2 \exp(-\lambda/L) ] \quad (2.2b)$$

Si hay muchos choques, o sea si  $\lambda/L$  es pequeño, entonces en la ecuación (2.2b) obtenemos un valor de energía  $2N_0 V_b (\lambda/L)$ , que representa una pérdida de energía muy grande, comparado con la energía que se obtendría si no hubiera choques  $N_0 V_b$ . Por lo tanto es necesario evaluar el factor  $\lambda/L$ .

El valor de L puede estimarse de la ecuación de Child-Langmuir [RAI91]:

$$L = (4\epsilon_0/9J)^{1/2} (2q/m_i)^{1/4} V^{3/4} \quad (2.3)$$

donde  $\epsilon_0$  es la permitividad del espacio libre, J es la densidad de corriente iónica, q es la carga del ion,  $m_i$  es su masa y V la caída de tensión entre el cátodo y la región de brillo negativo. Para las condiciones utilizadas en las experiencias de este trabajo,  $V_b = 3$  kV y  $J = 0,2$  mA/cm<sup>2</sup> y la ecuación (2.3) nos da como resultado  $L = 7,61$  cm.

Como  $\lambda = 1/(\sigma_C N)$  y  $N = 3,295 \times 10^{16}$  P (Torr) cm<sup>-3</sup> [RAI91], el valor de  $\lambda$  puede calcularse de la presión del gas, si la sección eficaz de choque  $\sigma_C$  es conocida. Para el intercambio de carga  $Ar^+/Ar^0$ , se ha medido un valor de  $\sigma_C = 4 \times 10^{-15}$  cm<sup>2</sup> [RAI91] y en las condiciones típicas de las experiencias de este trabajo  $P = 0,02$  Torr, obteniéndose entonces  $\lambda = 0,379$  cm.

A partir de estos valores se tiene un  $\lambda/L$  de aproximadamente 1/20, por lo que la energía total de los iones es  $N_0 V_b / 10$ , es decir, el 10 % de la máxima energía total disipada en la descarga. Este valor de  $\lambda/L$  es similar a los obtenidos en otros trabajos [FAN90].

### *Neutros gaseosos*

La distribución de energía de los neutros es mas difícil de calcular pero se pueden hacer algunas aproximaciones para tener una idea cualitativa. Supongamos que el espacio entre el brillo negativo y el cátodo es dividido en  $L/\lambda$  regiones iguales y que los choques para transferencia de carga se producen sólo en los límites de esas regiones, es decir, todas las colisiones tienen lugar

después que un ion ha viajado la distancia  $\lambda$ . Supongamos además que todos los neutros así formados llegan al cátodo sin volver a chocar (esta es una aproximación muy grande, pero no afecta la energía total de los neutros que llegan al cátodo). Como la tensión a una distancia  $n\lambda$  es  $V_b(n\lambda/L)^2$  y la tensión a una distancia  $(n+1)\lambda$  es  $V_b[(n+1)(\lambda/L)]^2$ , la energía de los iones a una distancia  $(n+1)\lambda$  de la región de brillo negativo resulta:

$$E = V_b(\lambda/L)^2(2n+1) \quad (2.3)$$

Dado que el número de colisiones en cada límite de región es  $N_0$  y que en el choque los iones producen neutros de igual energía, podemos calcular la energía total de los neutros como:

$$E_T = \sum_0^{(L/\lambda)-2} N_0 V_b (\lambda/L)^2 (2n+1) = N_0 V_b [1 - 2\lambda/L + \lambda^2/L^2] \quad (2.4)$$

Si tomamos nuevamente  $\lambda/L \approx 1/20$ , el término cuadrático se puede despreciar y la energía de los neutros es de  $9N_0V_b/10$ . Es decir, la pérdida de energía de los iones es transferida a los átomos neutros que retienen el restante 90 % de energía. Sin embargo, no toda la energía ganada por los neutros será transferida al cátodo. Mattox la estimó en el 70 % [MAT73], por lo que los neutros llevan seis veces más energía al cátodo que los iones.

Podemos ahora calcular la energía media de las partículas que llegan al cátodo. Si tenemos en cuenta que por cada  $N_0$  iones llegan al cátodo  $N_0(L/\lambda) \approx 20N_0$  neutros, la energía media por ion resulta  $V_b/10$  y la energía media por neutro  $V_b/22$ . Para las condiciones utilizadas en las experiencias  $V_b = 3$  kV, resulta la energía media por ion, de aproximadamente 300 eV y por neutro, de aproximadamente la mitad.

#### *Átomos evaporados*

No es fácil calcular la energía de los iones y neutros metálicos, pero al respecto existen resultados experimentales publicados por Armour *et al.* [ARM84] que indican que los átomos evaporados tienen una distribución de energía similar a la del gas.

#### II.4.2 "Sputter-Ion-Plating": Caracterización experimental del plasma

Debido a la importancia de la acción del plasma en el control de las reacciones en la superficie del depósito, es importante medir los parámetros del plasma en las vecindades del sustrato. La densidad del plasma, el potencial del plasma  $V_p$  y la temperatura electrónica  $T_e$  se determinaron como función de la presión del nitrógeno  $P_{N_2}$  y de la tensión de polarización  $V_b$  usando sondas electrostáticas.

Una sonda electrostática es un pequeño electrodo que se sumerge en el seno del plasma y se polariza con respecto a éste. Como la sonda colecta partículas del plasma (electrones o iones, de acuerdo con la polarización), de la medición de su curva característica  $I$  vs.  $V$  es posible obtener datos acerca de la densidad electrónica, temperatura electrónica, flujo y energía de las partículas [THO78a,RAI91].

Para estimar el potencial del plasma y la temperatura electrónica  $T_e$ , se utilizó una sonda de alambre cilíndrico de tantalio de 0,4 mm de diámetro y 3 mm de longitud colocada en el plasma a 1 cm del sustrato.

El flujo de iones  $J_i$  que llega a la superficie de la película durante el crecimiento fue medido usando una sonda que consistía en un disco de acero inoxidable de 15 mm de diámetro colocada al ras del sustrato para minimizar efectos de borde.  $J_i$  se determinó a partir de la medición de la corriente iónica y el área de la sonda, despreciando la emisión secundaria de electrones.

Para calcular la energía de los iones que llegan al sustrato se tuvo en cuenta que, para  $P_{N_2} = 10$  mTorr y una sección eficaz de intercambio de carga de aproximadamente  $13 \text{ \AA}^2$  [RAI91], los caminos libres medios son del orden de 13 mm. Como el espacio oscuro catódico es del orden de 1 mm en este tipo de descargas, la probabilidad de intercambio de carga es casi nula. Por lo tanto, la energía de los iones de nitrógeno que chocan contra la película es directamente  $E = e(V_b - V_p)$ .

El flujo de neutros fue estimado a partir de la velocidad de crecimiento de las películas depositadas a potencial flotante a diferentes  $P_{N_2}$ , y de la densidad de las mismas  $2,0 \text{ g cm}^{-3}$  [CHE92,RIV95].

*Resultados Obtenidos*

En la figura 2.3 se muestra la variación del potencial del plasma en las vecindades del sustrato  $V_P$  en función del potencial de polarización  $V_b$ , para presiones de nitrógeno de 2,5 y 10 mTorr. Los potenciales flotantes del sustrato resultaron ser de aproximadamente -60 y -52 V, respectivamente.

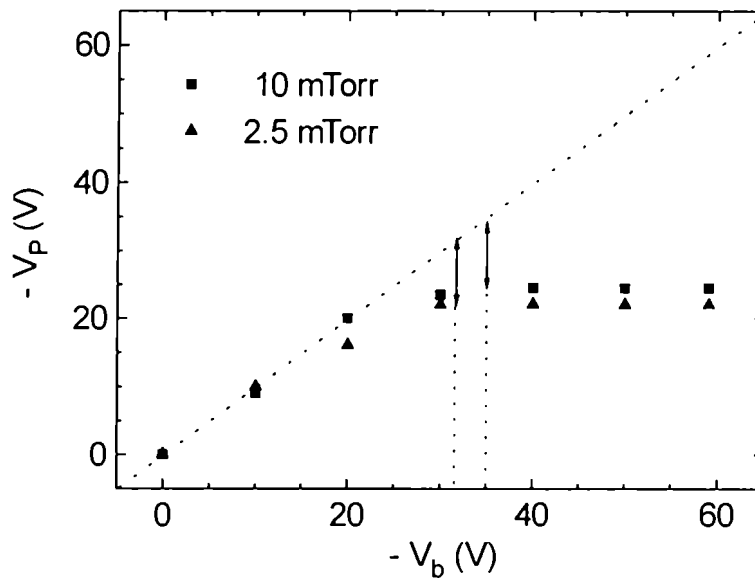


Figura 2.3: Potencial del plasma vs. potencial de polarización

Mientras el potencial de polarización varió entre - 60 y - 30 V, el potencial del plasma se mantuvo constante. Para la presión de 10 mTorr su valor fué de - 25 V y para 2.5 mTorr  $V_P = - 22$  V. En el intervalo entre -30 y 0 V,  $V_P$  aumenta hasta 0 V. Si se aplica una polarización positiva,  $V_P$  se aproxima al valor "prescripto" para el ánodo, como fué observado por Petrov *et al* [PET88].

La diferencia ( $V_b - V_p$ ) determina la energía de los iones de nitrógeno que chocan la superficie de la película durante el crecimiento. Como para el nitrógeno la energía de disociación por impacto en una superficie es aproximadamente 9,8 eV [RAI91], tendrán lugar impactos disociativos de  $N_2^+$  en la superficie de la película cuando esa diferencia sea mayor que 10 eV, es decir, si el potencial de polarización es mas negativo que - 32 V para  $P_{N_2} = 2.5$  mTorr o - 35 V para  $P_{N_2} = 10$  mTorr. También es importante notar que para valores de polarización menos negativos que - 20 V, la energía de los iones se aproxima a cero y el bombardeo de la superficie por iones se vuelve cuestionable.

En la figura 2.4 se muestra la variación de potencial del plasma y el potencial flotante del sustrato  $V_f$  en función de la presión de nitrógeno. Mientras  $V_p$  se mantiene constante,  $V_f$  varía de -63 a -50 V a medida que  $P_{N_2}$  se incrementa de 2.5 a 10 mTorr.

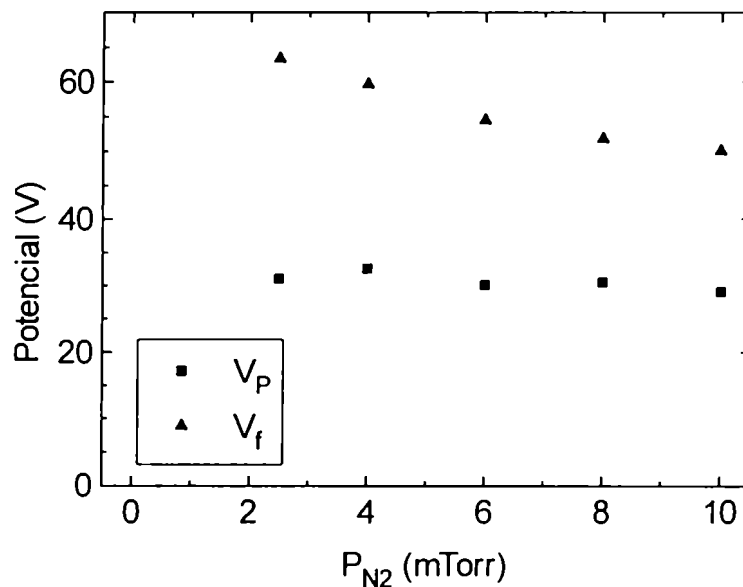


Figura 2.4: Potencial del plasma y flotante vs. presión

Como a todas las presiones la diferencia ( $V_f - V_p$ ) es mayor a 10 V, las películas depositadas en sustratos "flotantes" están continuamente



bombardeadas por iones moleculares de nitrógeno con una energía suficiente para que se produzca su disociación en la superficie de la película.

La figura 2.5 representa un gráfico de la variación del flujo de iones  $J_i$  que bombardea la superficie de la película, el flujo neto de átomos de nitrógeno y carbón  $J_N$  que la van formando y el cociente  $J_i/J_N$  en función de la presión de nitrógeno, a sustrato flotante. A medida que  $P_{N_2}$  se incrementa de 2,5 a 10 mTorr,  $J_i$  decrece de  $8 \times 10^{19}$  a  $3,5 \times 10^{19} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ , mientras que  $J_N$  se incrementa de  $6,2 \times 10^{18} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$  a  $1 \times 10^{19} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ .

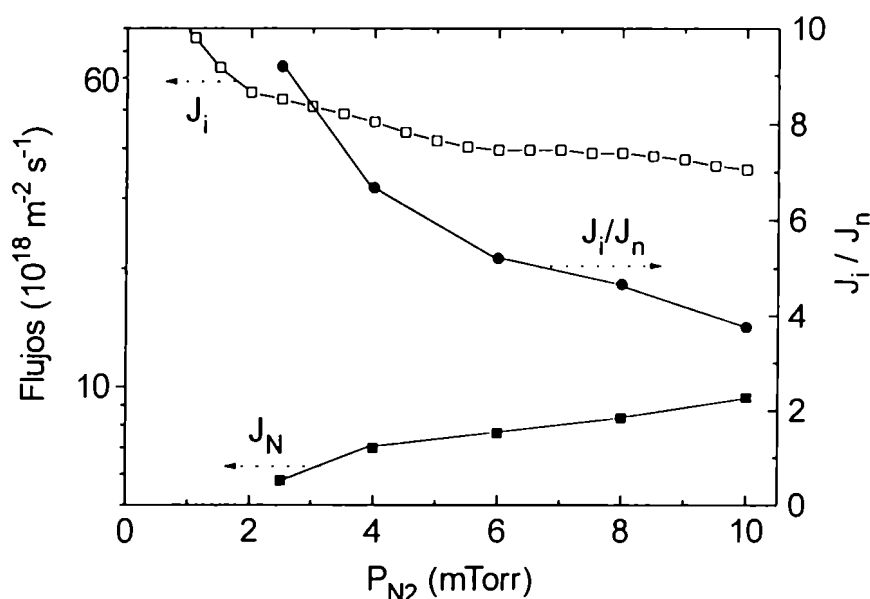


Figura 2.5 : Flujos de iones y átomos en función de la presión.

El flujo de iones excede significativamente el flujo de átomos de carbón y nitrógeno que forman la película: el cociente entre iones y partículas varía entre 9 (a 2.5 mTorr) y 4 (a 10 mTorr). Este resultado indica que el bombardeo de iones durante el crecimiento debería ser un factor importante.

Se observa que para sustratos a potencial flotante, a medida que aumenta la presión, disminuye el flujo (figura 2.4) y la energía (figura 2.5) de los iones. La energía de las partículas que forman la película también disminuye debido a la dispersión con el gas. La influencia de estos factores en la microestructura se analiza en el Capítulo III.

## II. 5 SINTESIS

En este capítulo se han discutido las principales características de los métodos de evaporación asistidos por plasma denominados "thermal-ion-plating" y "sputter-ion-plating", y se han descrito los equipos utilizados.

Se ha efectuado un cálculo de las energías involucradas durante el proceso de "thermal-ion-plating" y se concluyó que en las condiciones típicas de operación, los iones solo llevan el 10 % de la energía disipada en la descarga mientras que los neutros llevan el 90%. La energía media de los iones y neutros es del orden de los cientos de electron-volt.

Se han descrito las experiencias realizadas con sondas electrostáticas para caracterizar el plasma en el caso del "sputter-ion-plating". Se encontró que para valores de polarización menos negativos que -20 V, la energía de los iones se aproxima a cero y el bombardeo de la superficie por iones es cuestionable. Para valores más negativos que -35 V los iones tienen además energía suficiente para disociarse al chocar la superficie de la película. Para sustratos a potencial flotante, el flujo de iones excede significativamente el flujo de los átomos que forman la película, indicando que el bombardeo de iones debería ser un factor importante durante el crecimiento.

### III. PROPIEDADES ESTRUCTURALES

---

#### III.1 INTRODUCCION

Las películas delgadas tienen propiedades físicas apreciablemente distintas a las encontradas en el material volumétrico [BAS59,NEU70]. Esto se debe a:

- *Mayor cantidad de defectos.* Pueden ser vacancias, intersticiales o distintos tipos de dislocaciones.
- *Mayores tensiones internas.* Se deben a desajustes en la acomodación de los granos.
- *Menor tamaño de grano.* En las películas policristalinas el diámetro está limitado por el espesor.
- *Mayor cantidad de impurezas.* Pueden provenir de la fuente de vaporización o de los gases residuales de la cámara.

La condensación del evaporante sobre una superficie para formar la película se produce en dos etapas. En la primera, los átomos incidentes transfieren parte de su energía cinética a la red del sustrato y se convierten en "ad-átomos" (átomos adsorbidos por la superficie). En la segunda, los ad-átomos se mueven sobre la superficie hasta que se condensan en lugares de baja energía, generalmente defectos del sustrato, constituyendo los núcleos de crecimiento [PAS70,NEU70].

La movilidad de los átomos sobre la superficie es un factor fundamental para determinar de la estructura de la película. Esta movilidad depende de la

energía cinética de los átomos del evaporante pero también puede modificarse a través del calentamiento del sustrato [PAS65,PAT71].

Para películas cristalinas obtenidas por evaporación en vacío (e-v), Movchan y Demchishin propusieron en 1969 un modelo que relaciona la estructura de las películas con el parámetro  $T_s/T_m$ , el cociente entre la temperatura del sustrato  $T_s$  y la temperatura de fusión del material depositado  $T_m$  [THO77]. Al aumentar la temperatura del sustrato, aumenta la movilidad de los ad-átomos y la estructura puede cambiar de una película policristalina de granos pequeños a bajos  $T_s/T_m$  a una estructura columnar y finalmente a una película de cristales grandes orientados a altos valores de  $T_s/T_m$ . En películas obtenidas por vaporización catódica, Thornton mostró un comportamiento similar, incluyendo además una dependencia con la presión del gas [THO77].

Para el caso de películas cristalinas depositadas por t-i-p, Teer y Delcea en 1978 hallaron que al aumentar la tensión de polarización  $V_b$ , las zonas establecidas por Movchan y Demchishin se desplazan hacia temperaturas más bajas que las de e-v, porque que la movilidad de los átomos aumenta con la energía cinética provista por  $V_b$  [TEE78]. De esta manera, la técnica de i-p daría la posibilidad de obtener depósitos epitaxiales a temperaturas de sustrato más bajas que en la e-v, aunque con excepción al trabajo realizado en esta tesis, no existen en la literatura referencias al respecto.

Cuando se trata de películas delgadas amorfas, la movilidad del evaporante también influye en sus propiedades estructurales. Por ejemplo, el carbono ha sido depositado en diferentes formas metaestables que varían desde estructuras gráficas, que contienen enlaces trigonales  $sp^2$ , hasta estructuras tipo diamante (en inglés, "diamond-like") conteniendo una gran cantidad de enlaces híbridos  $sp^3$ . Cuando se deposita carbono por e-v se obtiene una película gráfica, blanda y de alta conductividad eléctrica. En cambio, al depositar carbón por s-i-p, se obtiene una película dura y de baja conductividad, típica de materiales tipo diamante [ROB86,PET89,NIN90,HOF95].

En este capítulo se estudian la nucleación y las primeras etapas del crecimiento de películas delgadas depositadas por "thermal-ion-plating",

comparándolas con películas evaporadas en vacío. Se informa por primera vez el crecimiento epitaxial de una película metálica depositada por t-i-p sobre un sustrato a temperatura ambiente. También se hace un estudio sistemático de la distribución y tamaño de grano en función de la tensión de polarización, la densidad de corriente y el espesor de las películas.

Como las películas del compuesto  $CN_x$  obtenidas por métodos de evaporación en vacío o por CVD resultan gráficas [SEK90], en este capítulo se estudia la posibilidad de obtener una película tipo diamante por "sputter-ion-plating" para aumentar la energía del evaporante. Se investiga la influencia de la tensión de polarización y la presión de nitrógeno en la velocidad de depósito de la película, su contenido de nitrógeno y su estructura.

## III.2 ESTRUCTURA DE PELICULAS CRISTALINAS DEPOSITADAS POR "ION-PLATING"

### III.2.1 Observación de la nucleación y crecimiento de las películas

La nucleación y el crecimiento de películas e-v han sido muy estudiados experimentalmente. Pashley, al hacer observaciones por microscopía electrónica de transmisión *in situ*, ha distinguido cuatro etapas: nucleación, coalescencia de las islas, formación de canales y formación de la película continua [PAS65, PAS70].

a) *Etapa de islas*: el depósito inicial consiste en núcleos tridimensionales cuya densidad es del orden de la densidad de los defectos del sustrato. Si bien los núcleos son tridimensionales, el crecimiento paralelo al sustrato es mayor que el normal al mismo. Esto se debe a que el crecimiento se produce fundamentalmente por la difusión de los ad-átomos en la superficie y no por la incorporación directa desde el vapor. Los núcleos mas pequeños detectados tienen un diámetro de 2 a 3 nm. Los núcleos crecen sin que su número aumente.

b) *Etapa de coalescencia*: a medida que el depósito continúa el tamaño de los núcleos aumenta pero su densidad disminuye. Esto sucede por la coalescencia de núcleos o islas muy próximos. Esta coalescencia se produce de una manera muy característica, en inglés "liquid-like", en la que islas próximas se unen como dos gotas de agua. En este proceso el mecanismo principal de transferencia de masa es la difusión superficial.

c) *Etapa de formación de canales*: cuando la distribución de islas alcanza un cierto valor crítico se produce una coalescencia en gran escala y las islas se conectan en una estructura de red en la cual el material depositado está separado por canales irregulares, largos, y estrechos, con anchos entre 5 a 20 nm. A medida que continúa el depósito, hay nucleación secundaria en los canales y los núcleos se van incorporando a la película a medida que ellos

tocan las paredes de los canales. Los canales se van eliminando dejando lugar a una película continua con pequeños agujeros irregulares.

d) *Película continua*: en la etapa final de crecimiento, se produce un llenado lento de los huecos que requiere una cantidad considerable de depósito para que la película se vuelva continua.

A diferencia de la gran atención que ha recibido la nucleación y crecimiento de películas delgadas obtenidas por e-v, existe un solo trabajo publicado que describe brevemente las características de la nucleación y crecimiento de películas t-i-p [SIA81].

#### *Detalles experimentales*

Las películas se prepararon por evaporación térmica de plata o de oro (pureza 99.99 %) en navetas de molibdeno y tungsteno, respectivamente. Se usaron como sustratos caras de clivaje de monocristales de ClNa. Se usó un potencial negativo de 3 kV y una densidad de corriente de  $0.5 \text{ mA cm}^{-2}$  a una presión de argón de 20 mTorr. La velocidad de depósito fue mantenida a  $1 \text{ nm s}^{-1}$ .

Se tuvo especial cuidado para que no hubiera calentamiento superficial del sustrato durante el proceso de evaporación. Se usó una naveta muy pequeña que fué colocada lejos del sustrato para evitar el calentamiento por radiación. No se hizo bombardeo previo de limpieza de los sustratos

Una vez depositada la película, se la cubrió con una delgada capa de carbono y se disolvió el sustrato en agua de manera que las películas queden flotando en ella. La película compuesta se recogió sobre grillas para poder examinarlas por microscopía electrónica de transmisión (TEM) y difracción de electrones (HEED).

Con el objeto de hacer un estudio comparativo, se depositaron en el mismo equipo películas e-v a un vacío de  $1 \times 10^{-5}$  Torr y a una velocidad de  $1 \text{ nm s}^{-1}$ .

En todos los casos, el espesor de las películas fué medido por interferometría óptica.

### *Resultados y discusión*

En la figura 3.1 se muestran micrografías de películas e-v y t-i-p de aproximadamente el mismo espesor. En el caso de las películas evaporadas en vacío, el crecimiento sigue el comportamiento descrito para este tipo de películas, es decir, la nucleación (fig. 3.1a), la coalescencia (fig 3.1b), la formación de canales (fig.3.1c) y la película continua (fig.3.1d).

En el caso de películas depositadas por ion-plating, en la primera etapa de crecimiento se observa (fig 3.1e) una película que consiste en núcleos redondeados de 20 nm de diámetro, considerablemente menores que los obtenidos por e-v. La densidad de islas es mayor y los núcleos están distribuidos uniformemente sobre toda la superficie del sustrato.

A medida que el depósito continúa (fig. 3.1f), los núcleos crecen en tamaño pero no muestran cambio significativo de forma. A diferencia de las películas e-v, se observa la formación continua de nuevos núcleos. No hay coalescencia de islas.

En la figura 3.1g hay muy pocas áreas abiertas y en ellas se pueden observar la formación de nuevos núcleos.

En la figura 3.1h la película es continua para un espesor menor que en las películas e-v. La película es relativamente uniforme, densa y finamente graneada.



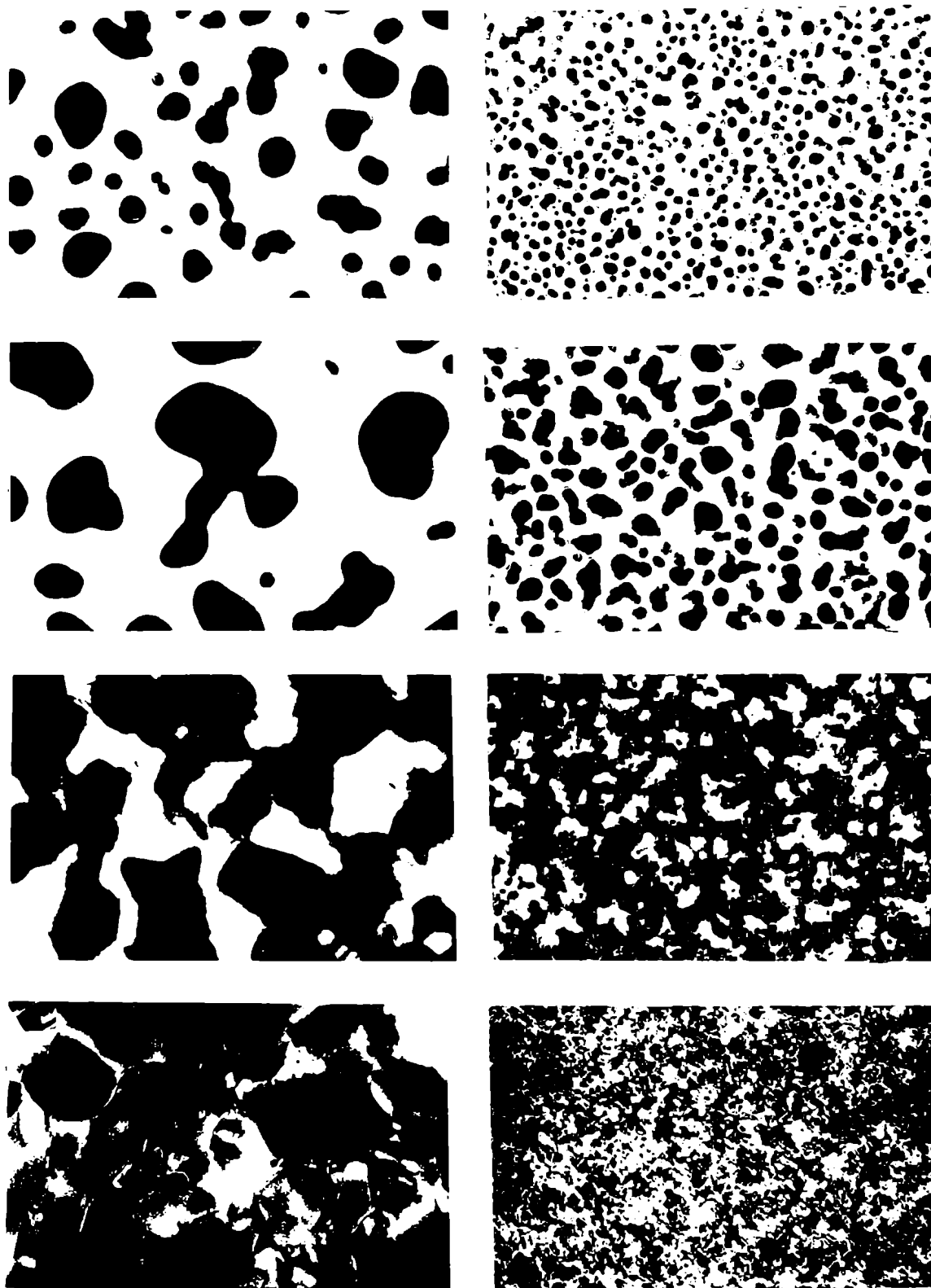


Figura 3.1 Microscopía electrónica de películas z-v con espesores de (a) 8 nm, (b) 18 nm, (c) 25 nm, (d) 50 nm y de películas t-i-p de (e) 7 nm, (f) 15 nm, (g) 20 nm, (h) 25 nm. Magnificación: 95000X

El análisis de la figura 3.1 mostró que las películas obtenidas por t-i-p exhiben un comportamiento muy distinto a las e-v. Esto se puede explicar en base a las especiales características del método: mayor energía cinética del evaporante y bombardeo permanente del sustrato mientras crece la película.

El bombardeo de iones y neutros de alta energía produce defectos puntuales en superficies sensibles y la creación de esos sitios activados estimula la nucleación. El bombardeo durante toda la evaporación produce la formación permanente de sitios activados evitando que los centros de nucleación iniciales del sustrato se saturen [PAS65,PAS70]. Dado que el bombardeo es uniforme, los centros de nucleación están uniformemente distribuidos sobre toda la superficie.

Los núcleos se mantienen redondeados durante todo el proceso de crecimiento sin aumento significativo del diámetro porque el mecanismo básico de crecimiento es la formación de nuevos núcleos y el depósito sobre núcleos previos. Como resultado, la película se vuelve continua a un menor espesor que las evaporadas en vacío y con granos mas pequeños.

### **III.2.2 Observación del crecimiento epitaxial**

Desde el descubrimiento del fenómeno de epitaxia, el crecimiento de una película monocristalina sobre un sustrato monocristalino, ha habido mucho esfuerzo para entender las condiciones que la controlan. Existen muchas variables a tener en cuenta al definir las condiciones de crecimiento de una película epitaxial, tales como limpieza y topografía del sustrato, vacío residual, velocidad de depósito y espesor de la película, pero se ha demostrado que el factor que tiene mas influencia es la temperatura del sustrato: existe una temperatura crítica para la cual se produce el crecimiento epitaxial [PAS65,KHA70,STO85].

En 1956, Pashley mostró que para que haya crecimiento epitaxial es necesario que los núcleos iniciales estén orientados. Cuando se incrementa la temperatura del sustrato se provee suficiente energía a los ad-átomos para alinearse con la red del sustrato. El aumento de la temperatura también incrementa la difusión superficial y volumétrica, ayudando a acomodar los desajustes que existen cuando islas vecinas se tocan [PAS65].

En 1966 Chopra mostró que era posible disminuir la temperatura epitaxial de la plata cuando se depositaba por vaporización catódica. Este efecto ha sido explicado teniendo en cuenta que la energía cinética de los átomos que llegan al sustrato durante un depósito obtenido por vaporización catódica es, en promedio, del orden de las decenas de eV, un orden mayor que la obtenida por evaporación en vacío. La mayor energía cinética incrementa la movilidad de los ad-átomos y ayuda a la orientación de los núcleos: (a) dando a los ad-átomos suficiente tiempo para llegar a sus posiciones de equilibrio; (b) proveyendo de suficiente energía de activación a los ad-átomos para ocupar las posiciones asociadas con orden; (c) incrementando la difusión superficial para acomodar la diferencia de estructura cuando islas vecinas se tocan [CHO66].

No existen publicaciones acerca de la temperatura epitaxial de películas delgadas obtenidas por ion-plating.

#### *Resultados obtenidos*

La observación por difracción de electrones de las películas de la figura 3.1 confirmó que todas las películas evaporadas en vacío eran policristalinas (fig.3.2a), mientras que las obtenidas por "thermal-ion-plating" mostraron crecimiento epitaxial desde las primeras etapas (fig.3.2b), manteniéndose la orientación sin cambios al incrementarse el espesor.



Figura 3.2: Diagramas de difracción de Ag obtenida sobre sustratos sin calentar por (a): e-v; (b): t-i-p

Para las películas e-v, en todos los casos se obtuvieron películas policristalinas dado que los sustratos se mantuvieron a temperatura ambiente durante el depósito.

Para las películas t-i-p, el crecimiento epitaxial en sustratos monocristalinos sin calentar también puede ser explicado en términos de las características del método. Como en el ion-plating la energía cinética es del orden de los cientos de eV (ver Capítulo II) los efectos observados para la vaporización catódica se incrementan y se puede obtener crecimiento epitaxial sobre sustratos a temperatura ambiente. Además, como ya se dijo, se crean constantes sitios activados que estimulan el proceso de nucleación, y que además ayuda a desarrollar su orientación [PAL68].

### II.2.3 Distribución y tamaño de grano

En el caso de películas depositadas por técnicas asistidas con haces de iones (en inglés, "ion beam assisted deposition"), es decir, técnicas en las cuales el crecimiento se realiza asistido por el bombardeo de iones generados con un cañón [KAY89,HAR84], se han informado efectos como la disminución del tamaño de grano, aumento de la densidad y alteración de la textura de la película al variar la energía y el flujo de iones [HUA85,PAR86,ROY88,ROY89]. Algunos de estos efectos también han sido predichos por cálculos teóricos de dinámica molecular [AND91].

En el caso del ion-plating, donde se asiste con un plasma, no existen estudios sistemáticos acerca del efecto de la energía y flujo de las partículas incidentes (iones + neutros) en la estructura de películas.

#### *Detalles experimentales*

Los detalles experimentales son los mismos que se usaron para la observación de la nucleación y crecimiento, excepto que este estudio se hace variando el potencial del sustrato (energía de los iones) entre 1,5 y 4 Kv y la corriente iónica entre 0,2 y 0,9 mA cm<sup>-2</sup>.

#### *Resultados y discusión*

En la figura 3.3 se grafica el tamaño de grano en función de la densidad de corriente (J) para películas t-i-p de 25 nm obtenidas a potencial de sustrato constante  $V_b = 3$  kV. No se detecta cambio en el tamaño de grano al variar J.

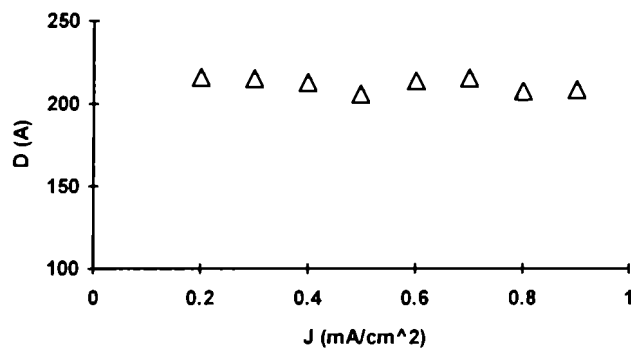


Figura 3.3: Tamaño de grano vs densidad de corriente

En la figura 3.4 se grafica el tamaño de grano  $D$  en función del potencial del sustrato  $V_b$  a densidad de corriente constante. Se observa una pronunciada disminución en el tamaño de grano. Estos resultados corroboran la idea que el factor que mas influye en la estructura de la película es la energía de las partículas incidentes y no la cantidad de partículas que la bombardean.

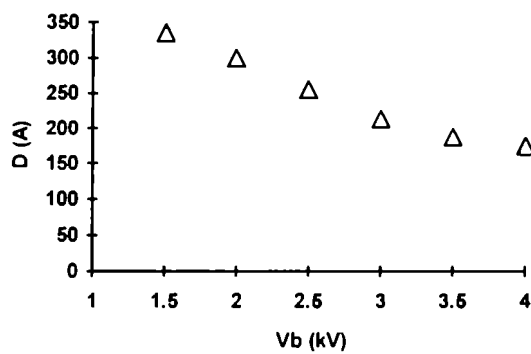


Figura 3.4: Tamaño de grano vs. tensión de polarización

La figura 3.5 es un histograma que muestra el porcentaje de granos que tienen un dado tamaño. Se puede observar claramente la diferencia con las películas evaporadas donde la distribución en tamaño es mucho mayor.

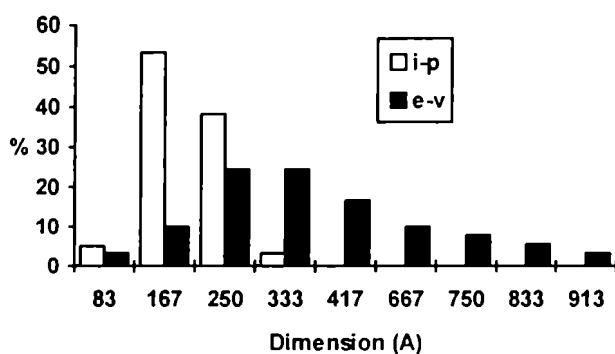


Figura 3.5: Distribución del tamaño de grano para películas t-i-p y e-v.

La figura 3.6 muestra la variación del tamaño de granos en función del espesor. A diferencia de las películas e-v, donde el tamaño de grano es proporcional a su espesor, en las películas t-i-p el tamaño se mantiene constante. La diferencia se debe a que, mientras en las películas evaporadas en vacío hay recristalización durante el crecimiento, en las películas depositadas por ion-plating se obtiene una estructura columnar debido al crecimiento directo en los núcleos.

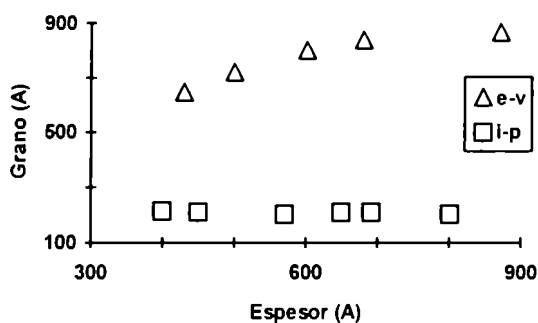


Figura 3.6: Tamaño de grano vs. espesor para películas t-i-p y e-v.

### III. 3 LA ESTRUCTURA DE PELICULAS S-I-P DE $CN_x$

La mayor parte del esfuerzo para obtener la fase  $\beta-C_3N_4$  se ha hecho utilizando técnicas de depósito PVD dada la posibilidad que ofrecen de controlar condiciones de crecimiento alejadas del equilibrio termodinámico. Esto ha permitido la obtención de diferentes tipos de  $CN_x$  con microestructuras que pueden dividirse en tres grupos: a) amorfa, b) matriz amorfa conteniendo pequeños microgranos cristalinos y c) estratificada [CHE92b,LI93,SJÖ95].

El problema mas difícil hasta ahora ha sido la incorporación de la cantidad de nitrógeno necesaria para obtener la estequiometría del nitruro de carbono (57%). Casi todas las publicaciones informan contenidos de nitrógeno que van del 20 al 40 % at.; la mayor concentración se ha conseguido cuando se deposita con métodos en los cuales se bombardea a la película con iones de nitrógeno [NIU93, REN95,BOY95].

En algunos estudios se evalúa el contenido de enlaces  $sp^3$ , característicos del  $\beta-C_3N_4$ . En estos casos también se observa una dependencia con la energía de los iones del nitrógeno que arriban al sustrato [CHE93,ROS94].

#### *Detalles experimentales*

Sustratos de Si (100) tipo p con una resistividad de  $240 \mu\Omega\text{-cm}$  fueron sometidos a una limpieza ultrasónica de acetona y methanol, secados en un flujo de nitrógeno seco y colocados inmediatamente en la cámara, donde se eliminó el óxido superficial por desorción térmica. Esta desorción se llevo a cabo calentando el sustrato dos veces a una temperatura de  $750 \text{ }^\circ\text{C}$  por 10 minutos con un intervalo de enfriamiento intermedio de 10 minutos. La temperatura de los sustratos durante los depósitos fue medida con una termocupla de chromel-alumel en contacto con el sustrato de silicio. Se encontró que, en ausencia de calentamiento intencional, la temperatura de los



sustratos era del orden de los 100 °C debido a la interacción con el plasma que incluye bombardeo de partículas, calor de formación del compuesto y calentamiento por radiación.

Antes de comenzar cada depósito, el blanco se limpió por bombardeo durante 20 minutos en las mismas condiciones de presión y corriente a usarse durante el depósito. En todas las experiencias, la corriente de cátodo se mantuvo constante en 0,25 A. La tensión de polarización del sustrato  $V_b$  se varió entre 0 y -500 V, la presión  $P_{N_2}$  entre 2.5 y 14 mTorr y la temperatura del sustrato  $T_s$  entre 100 y 600 °C. Después del depósito, los sustratos fueron enfriados *in situ* a la presión de base durante 1 hora antes de abrir la cámara con nitrógeno seco.

La composición de las películas fue determinada por espectrometría Auger (AES) operando, a una presión base de  $1 \times 10^{-10}$  Torr, un haz electrónico primario de 3,5 mA acelerado con una energía de 3 keV. Las transiciones Auger usadas para estimar la composición del nitruro de carbono fueron, para el carbono  $KL_{2,3} L_{2,3}$  (272 eV) y para el nitrógeno  $KL_{2,3} L_{2,3}$  (378 eV) [HED95]. Con este mismo equipo se realizó la espectroscopía de pérdida de energía de electrones (EELS) para el carbón usando un haz de 500 eV.

### *Mediciones y discusión*

#### *a) Influencia de la tensión de polarización*

En las figuras 3.7a y b se muestra la velocidad de depósito ( $V_D$ ) de las películas de  $CN_x$  como función de la tensión de polarización del sustrato. En la figura 3.7a puede verse que la velocidad de depósito se incrementa a medida que la polarización se hace negativa, desde 0 hasta -50 V para luego decrecer.

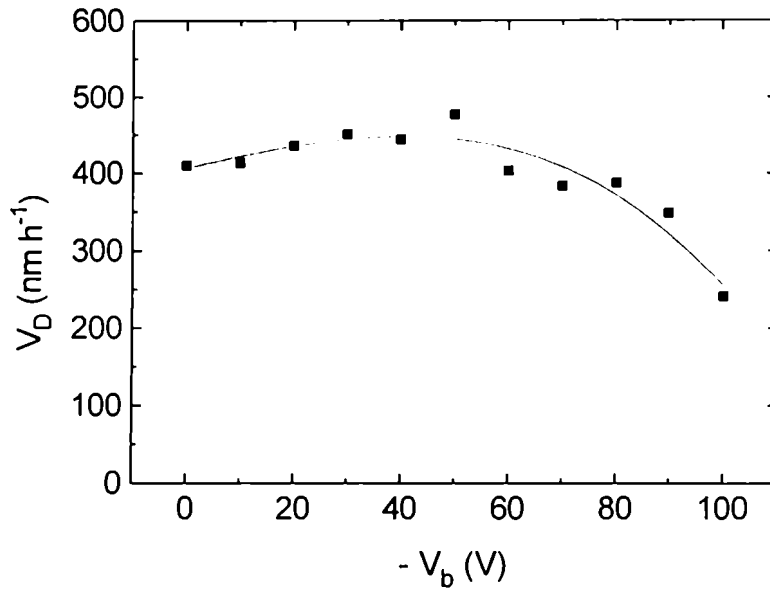


Figura 3.7 a: Velocidad de depósito vs. tensión de polarización

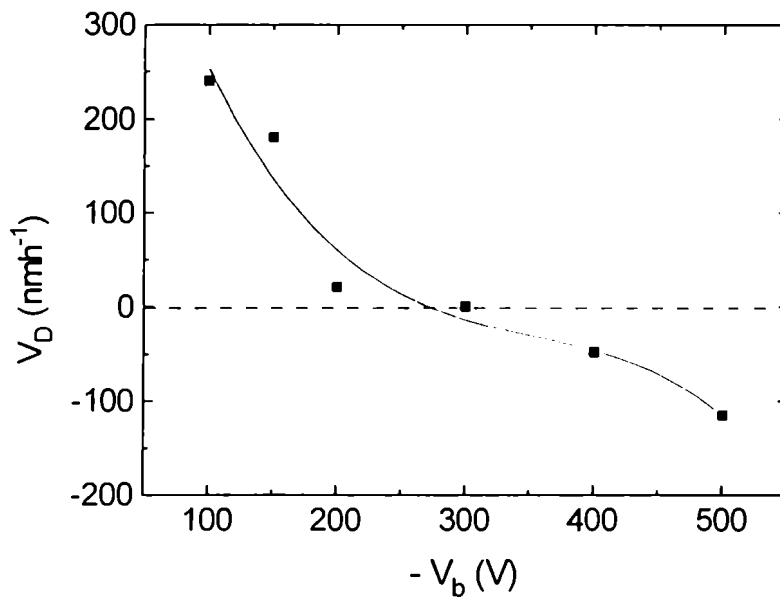


Figura 3.7b: Velocidad de depósito vs. tensión de polarización

En la figura 3.7b se observa que cuando  $V_b$  es más negativo que  $-100$  V, la velocidad de depósito sigue decreciendo y finalmente se vuelve negativa.

En la figura 3.8a se muestra la variación de la concentración de nitrógeno ( $C_N$ ) como función de la tensión de polarización. Las películas fueron crecidas a  $P_{N_2} = 10$  mTorr y dos temperaturas de sustrato. Para  $T_S = 100$  °C, la concentración de nitrógeno se incrementa a medida que  $V_b$  varía desde 0 hasta -30 V para luego mantenerse a un valor constante de 32 % atómico entre -30 y -70 V. Para  $T_S = 350$  °C, el comportamiento es similar pero el valor de saturación decrece a  $C_N = 23$  % at.

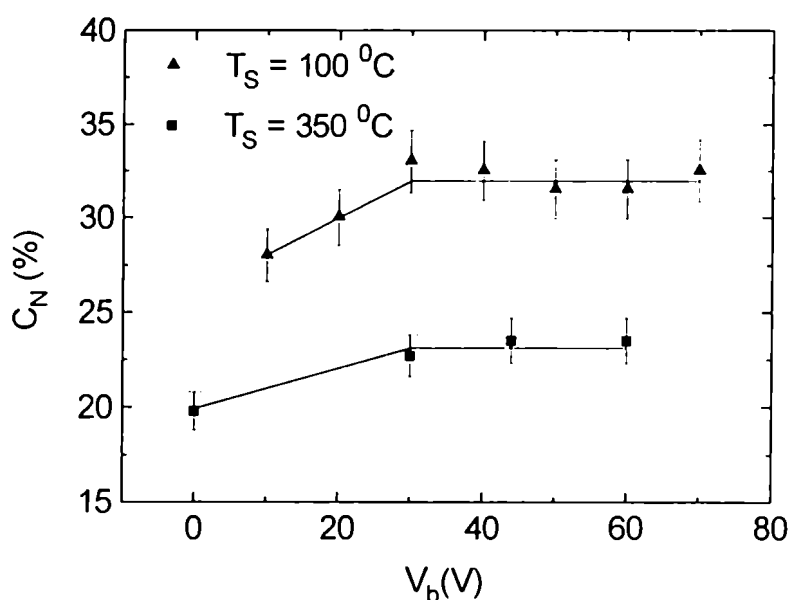


Figura 3.8a: Contenido de nitrógeno vs. tensión de polarización

Las concentraciones de nitrógeno fueron determinadas por espectroscopía Auger. La figura 3.8b muestra un espectro Auger típico para las películas depositadas en este trabajo. Las mediciones mostraron en todos los casos uniformidad en el contenido de nitrógeno en toda la superficie de la muestra.

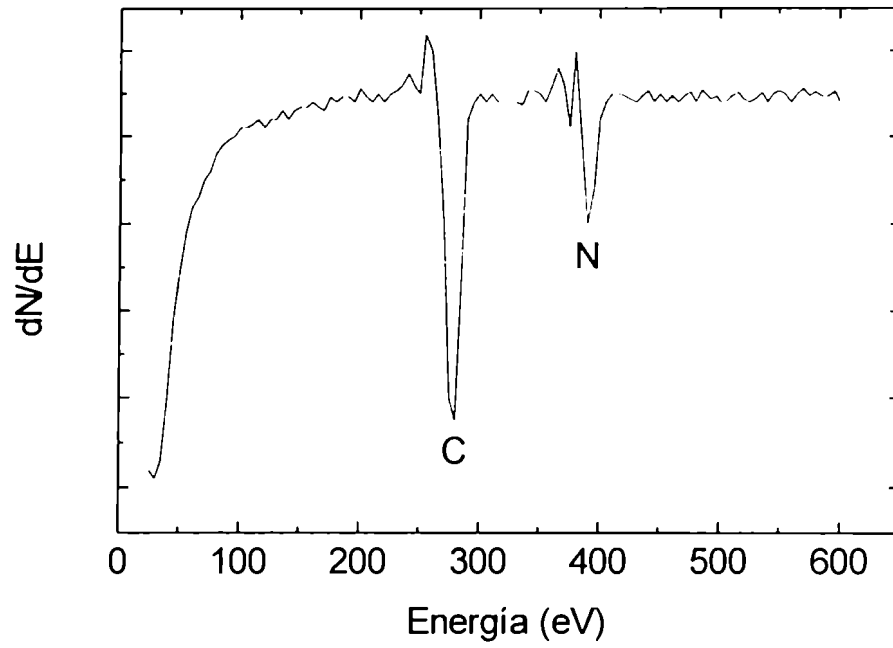


Figura 3.8b: Espectro típico Auger de las películas de  $CN_x$

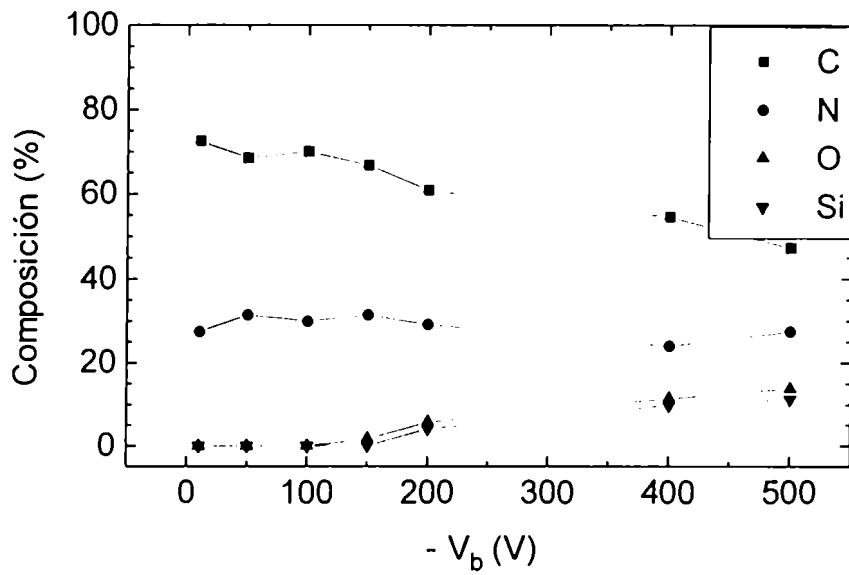


Figura 3.9: Composición de las películas vs. tensión de polarización

Para valores de la tensión de polarización mas negativos que -100 V se pudo observar (figura 3.9) una contaminación creciente de silicio y oxígeno proveniente del sustrato.

La concentración de nitrógeno observada en todas las experiencias está muy lejos del 57 % at. de la fase estequiométrica  $\beta$ -C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Depende de la competencia entre la absorción y desorción en la superficie de especies que contienen nitrógeno.

Mientras los valores de  $V_b$  son bajos (baja energía cinética de los iones de nitrógeno), la velocidad de depósito y la concentración de nitrógeno se van incrementando debido a que aumenta la movilidad atómica y la reactividad química de los iones.

Cuando  $V_b$  es mas negativo que -35 V, la disociación de N<sub>2</sub><sup>+</sup> en la superficie del sustrato es importante (ver Capítulo II, figura 2.3). La absorción química de nitrógeno atómico como un mecanismo importante de incorporación de nitrógeno en las películas ha sido demostrado en el trabajo de Niu *et al.* donde se utilizó un flujo de He/N; a medida que aumentaba la proporción de N, C<sub>N</sub> se incrementó hasta 41% [NIU93]. Sin embargo, en nuestros experimentos, en el rango -30 a -90 V se obtienen valores prácticamente constantes de C<sub>N</sub>, lo que sugiere que la absorción no depende de la energía de los iones N<sup>+</sup>, es decir, de  $V_b$ .

La pérdida de nitrógeno desde la superficie de la película puede producirse por vaporización catódica o a través de desorción térmica. En nuestros experimentos, efectos de "sputtering" químico, predichos a través de simulaciones de Monte Carlo [TOD94], se encontraron para  $V_b < -90$  V ( $T_s = 100$  °C) y  $V_b < -70$  V ( $T_s = 350$  °C) ya que no se observa crecimiento de la película (Fig. 3.7b). Efectos de desadsorción térmica fueron observados cuando se aumentó la temperatura del sustrato, que dan como resultado una menor concentración de nitrógeno en la película (figura 3.8) debido probablemente a la formación de productos volátiles C-N.

Los enlaces electrónicos en la estructura de películas de CN<sub>x</sub> depositadas a  $V_b = -30$  y  $-90$  V fué analizada por EELS usando la señal del

carbón (figura 3.10). El pico ensanchado se debe a los electrones retrodispersados que excitan oscilaciones colectivas (plasmones) de los electrones de valencia  $\pi+\sigma$ .

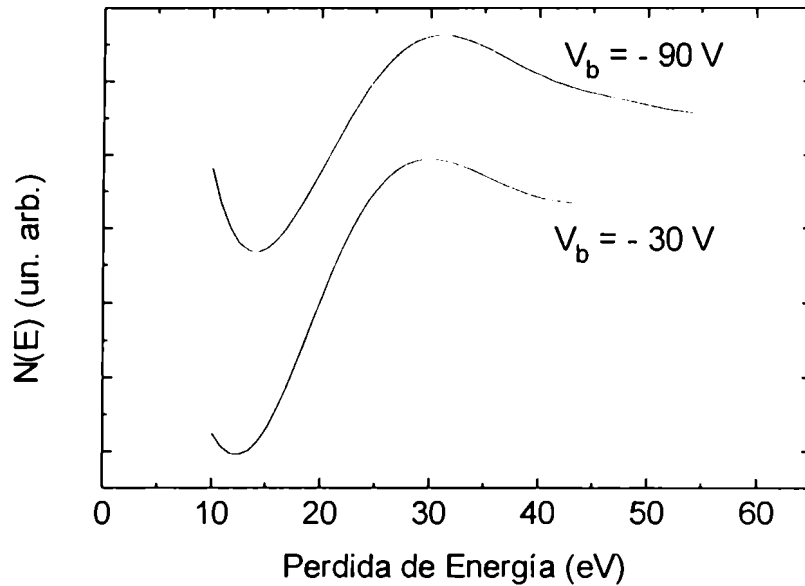


Figura 3.10: Espectroscopía de pérdida de energía de electrones (EELS)

Los valores medidos de la energía del plasmón  $E_p$  para el grafito y el diamante son 24.5 y 34 eV, respectivamente [MAY93]. Los resultados de la figura 3.10 muestran que el valor de  $E_p$  para el carbono aumenta de 30 eV a 32 eV al hacerse más negativa  $V_b$ . Esto indica que las películas son una mezcla de estructura gráfica y diamante, siendo la película de  $V_b = -30$  V más gráfica que la de  $V_b = -90$  V.

La microscopía electrónica ha mostrado una estructura amorfa conteniendo pequeños agregados cristalinos para el caso de  $T_s = 100$  °C y una estructura tipo fullerena para películas obtenidas a  $T_s = 350$  °C. No se observó influencia de  $V_b$  en la microestructura.

b) Influencia de  $P_{N_2}$

En condiciones de régimen estable, el flujo de nitrógeno R que entra a la cámara está balanceado por la velocidad de bombeo de la bomba turbomolecular S y la absorción química de nitrógeno por el carbono M, o sea  $R = S + M$ . Un gráfico de la variación de R y M (en  $\text{at s}^{-1}$ ) y del cociente R/M como función de  $P_{N_2}$  se muestra en la figura 3.11. Los valores del flujo de nitrógeno y la absorción química de nitrógeno se calculan a través del flujo de gas  $Q_p = p \times S_p$  [Torr l  $\text{s}^{-1}$ ], donde p es la presión de gas [Torr] y  $S_p$  la velocidad de bombeo [ $\text{l s}^{-1}$ ] para cada presión  $P_{N_2}$ .

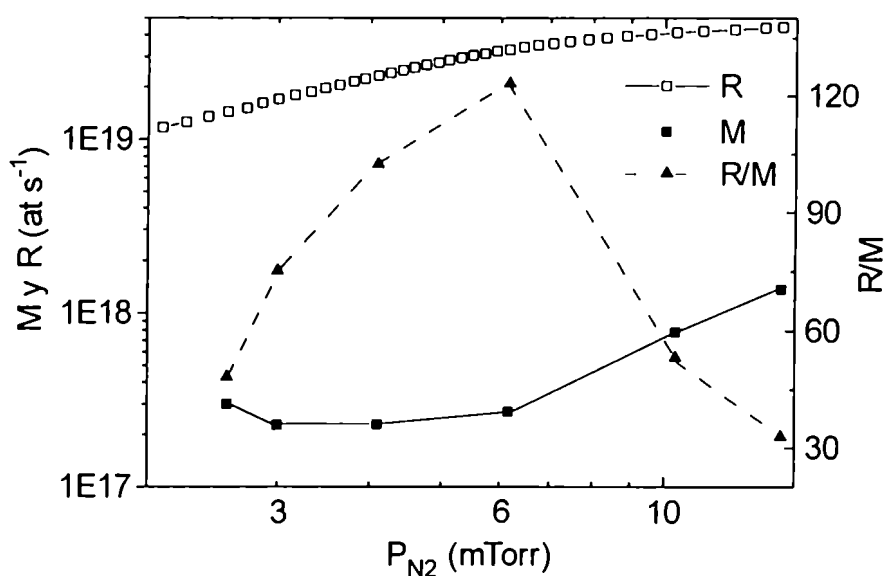


Figura 3.11: Consumo de nitrógeno en función de  $P_{N_2}$

Los resultados de la figura 3.11 pueden usarse para estudiar el proceso de crecimiento de la película a través de la dependencia entre la composición de la película y la absorción de nitrógeno en la cámara en función de la presión de nitrógeno.

A medida que  $P_{N_2}$  se incrementa de 2.5 a 10 mTorr, la absorción química de nitrógeno por el carbono se incrementa. Este incremento puede

provenir de un aumento en la velocidad de vaporización del carbono del blanco o de una mayor incorporación de nitrógeno en la película.

En las figuras 3.12 a y b se da la velocidad de depósito  $R_D$  y la concentración de nitrógeno  $C_N$  como función de la presión de nitrógeno, para sustratos a potencial flotante y temperatura ambiente. Tanto la velocidad de depósito como la concentración de nitrógeno aumentan con el incremento de la presión.

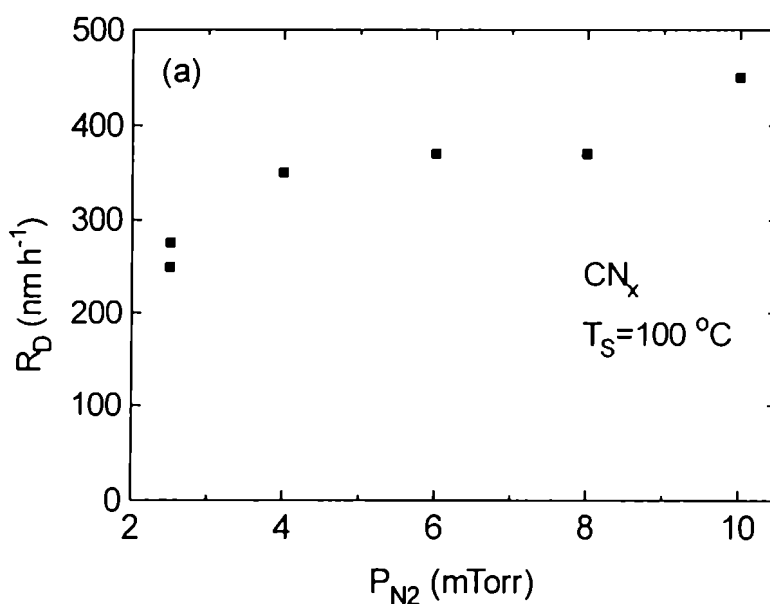


Figura 3.12 a: Velocidad de depósito vs presión parcial de nitrógeno

Estos resultados confirman que el aumento de la absorción química del nitrógeno por parte del carbono se debe tanto al aumento en la velocidad de vaporización de carbono como al incremento en la cantidad de nitrógeno en la película.



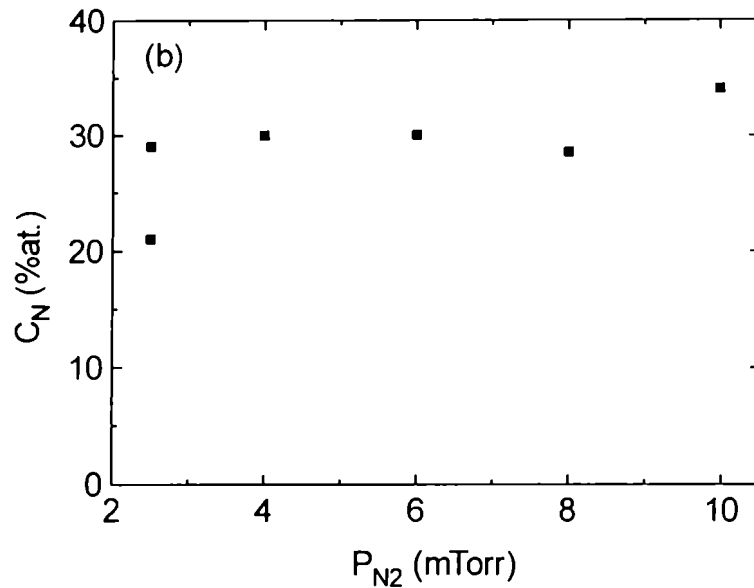


Figura 3.12 b: Concentración de nitrógeno vs presión parcial de nitrógeno

Como se trabajó a corriente constante, la velocidad de vaporización catódica no debería cambiar. El aumento en la velocidad observado (figura 3.12a) y el aumento de la absorción química del nitrógeno en la cámara (figura 3.11) indican que la superficie del blanco de carbono está sujeta a procesos mas complejos que incluyen la formación de un compuesto volátil C-N. La formación de compuestos volátiles lo diferencia de otros procesos reactivos (por ej. NTi), donde la capacidad de absorción química del blanco se satura cuando se recubre con el compuesto [HUL94].

Finalmente, se nota que el cociente R/M pasa por un máximo, lo que indica que el blanco participa, en una escala relativa, mas efectivamente en las regiones de baja y alta presión (1,5 - 1,9 % de la velocidad de bombeo total) mientras que a  $P_{N_2} = 6$  mTorr esta parte se reduce a solo 0.8 %.

### III.4 SINTESIS

En el caso de películas metálicas obtenidas por "ion-plating" el flujo de iones y neutros de la descarga y del evaporante transfieren energía y momento al sustrato y a la película que se está depositando. Esto produce varias características únicas de nucleación y crecimiento: menor tamaño inicial de núcleos, formación permanente de nuevos núcleos y continuidad de la película para espesores menores. Se ha mostrado que es posible controlar la estructura microcristalina variando la tensión del sustrato, lo que permitiría controlar entonces las propiedades físicas de la película. Además se ha podido obtener crecimiento epitaxial sin calentar el sustrato, lo que pone en evidencia la mayor energía de los ad-átomos.

En las películas de  $CN_x$  obtenidas por "sputter-ion-plating" el bombardeo de iones y neutros a bajas energías incrementa la velocidad de depósito, mientras que excesiva energía induce "sputtering" químico, decreciendo la velocidad de depósito. La espectroscopía EELS mostró que los átomos de N en la película están unidos a átomos de C a través de enlaces  $sp^2$  (grafíticos) y  $sp^3$  (diamante). La proporción de enlaces  $sp^2$  y  $sp^3$  está determinada por la tensión de polarización.

Cuando se analiza la influencia de la presión de nitrógeno se encuentra que la velocidad aumenta con la presión pero la cantidad de nitrógeno presente en la película llega a un valor constante. El análisis del consumo de nitrógeno en función de la presión indica que cuando la presión aumenta, se pueden formar en la superficie del blanco de carbono compuestos nitrogenados que incluyen C-N volátil.

## IV. PROPIEDADES ELECTRICAS

---

### IV.1 INTRODUCCIÓN

Las propiedades eléctricas de las películas delgadas metálicas tienen importancia tanto desde el punto de vista práctico como el teórico. Si bien todo lo que se conoce sobre la conducción en materiales volumétricos provee una buena base para entender el comportamiento de las películas delgadas, existen importantes diferencias como, por ejemplo, que el valor de la resistividad sea considerablemente mayor que en el material volumétrico.

1. *Efectos de dimensiones.* Debido al pequeño espesor, puede haber dispersión de electrones en la superficie de la película.
2. *Grado de continuidad de la película.* El mecanismo de conducción de las películas discontinuas difiere de las continuas.
3. *Método de preparación de la película.* En función de las condiciones de depósito, se pueden variar grado de cristalinidad, concentración de defectos, densidad, morfología del grano, concentración de impurezas, composición, que cambian entonces la conductividad eléctrica.

Como en el material volumétrico, se puede considerar que existen dos mecanismos básicos que contribuyen a la resistividad. El primero es el que proviene de las colisiones de los electrones con los átomos de la red (dispersión térmica o fonónica), aportando un término  $\rho_T$  que aumenta con la temperatura y determina el coeficiente térmico de resistencia positivo de los metales. El segundo mecanismo se debe a las impurezas y los defectos tales como vacancias, dislocaciones, bordes de grano, que interrumpen el potencial

eléctrico periódico de la red y dispersan los electrones. Esas dos contribuciones  $\rho_i$  y  $\rho_D$  son independientes de la temperatura, si su concentración es baja. De esta manera, si se supone válida la regla de Matthiessen, la resistividad total será  $\rho = \rho_T + \rho_i + \rho_D$

Además, en películas en que el espesor es comparable al camino libre medio de los electrones, aparece también el efecto de dispersión en la superficie. De alguna manera, la superficie de la película puede ser considerada también como un defecto del material.

En este capítulo se estudia teóricamente la validez de la regla de Matthiessen en películas delgadas cuando están presentes la dispersión de electrones en superficie y borde de grano. Se analiza experimentalmente la resistividad residual de películas de oro obtenidas por "thermal-ion-plating" y se la compara con la de películas evaporadas en vacío.

En el Apéndice se hace una revisión crítica de todos los trabajos publicados en Thin Solid Films entre 1985 y 1994 que utilizan distintas teorías de conductividad eléctrica en películas delgadas.

## IV.2 VALIDEZ DE LA REGLA DE MATTHIESSEN EN PELICULAS DELGADAS

### IV.2.1 Conductividad eléctrica en películas delgadas continuas

#### *Modelo de Fuchs-Sondheimer*

La primera explicación cuantitativa de la variación de la resistividad como función inversa del espesor fue dada en 1938 por Fuchs y completada mas tarde por Sondheimer [TEL82, COU74]. Ellos consideraron unicamente el efecto de la dispersión de electrones en la superficie de las películas e introdujeron el parámetro de especularidad  $p$  (la probabilidad de que un electron sea reflejado especularmente en la superficie). Su modelo lleva a expresiones para la conductividad  $\sigma_F$  y el coeficiente térmico de resistividad  $\beta_F$  de la forma:

$$\frac{\sigma_F}{\sigma_0} = 1 - A(k, p) \quad (4.1)$$

$$\frac{\beta_F}{\beta_0} = 1 + \left[ \frac{-A(k, p) + B(k, p)}{1 - A(k, p)} \right] \quad (4.2)$$

donde las funciones  $A(k,p)$  y  $B(k,p)$  son:

$$A(k, p) = \frac{2}{3k} (1-p) \int_1^{\infty} (u^{-3} - u^{-5}) \frac{1 - \exp(-ku)}{1 - p \exp(-ku)} du \quad (4.3)$$

$$B(k, p) = \frac{3}{2} (1-p)^2 \int_1^{\infty} (u^{-2} - u^{-4}) \frac{\exp(-ku)}{[1 - p \exp(-ku)]^2} du \quad (4.4)$$

Aquí  $k = d/\lambda_0$  ( $d$  es el espesor de la película y  $\lambda_0$  el libre camino medio en el volumen) mientras que  $\sigma_0$  y  $\beta_0$  son la conductividad y coeficiente térmico de resistividad para el material en volumen.

En el caso  $k \gg 1$ , o sea  $d \gg \lambda_0$ , la resistividad  $\rho_F$  de la película se reduce a:

$$\frac{\rho_F}{\rho_0} \approx 1 + \frac{3}{8} \frac{\lambda_0}{d} (1 - p) \quad (4.5)$$

expresión que indica que la resistividad es inversamente proporcional al espesor de la película.

#### *Modelo de Mayadas-Shatzkes*

En 1969 Mayadas et al. [MAY69] desarrollaron un modelo que tiene en cuenta la dispersión de electrones en el borde de grano de las películas. En él consideraron los límites de grano como superficies perpendiculares a la película y definieron un coeficiente de dispersión  $R$ , correspondiente a la reflexión de los electrones que llegan al límite de grano. En este primer modelo los efectos superficiales son ignorados.

De esta manera, llegan a expresiones para la contribución a la conductividad y al coeficiente térmico de resistividad de la forma:

$$\frac{\sigma_F}{\sigma_0} = f(\alpha) \quad (4.6)$$

$$\frac{\beta_F}{\beta_0} = 1 + \frac{g(\alpha)}{f(\alpha)} \quad (4.7)$$

donde las funciones  $f(\alpha)$  y  $g(\alpha)$  están dadas por:

$$f(\alpha) = 1 - \frac{3}{2} \alpha + 3\alpha^2 - 3\alpha^3 \ln\left(1 + \frac{1}{\alpha}\right) \quad (4.8)$$

$$g(\alpha) = \alpha \frac{df(\alpha)}{d\alpha} \quad (4.9)$$

$$\alpha = \frac{\lambda_0 R}{D(1 - R)} \quad (4.10)$$

En el caso  $\alpha \ll 1$ , en la ecuación (4.8) domina el término  $-3/2 \alpha$  y la resistividad de la película se puede escribir como:

$$\frac{\rho_0}{\rho_F} = 1 - \frac{3}{2} \frac{R}{1-R} \frac{\lambda_0}{D} \quad (4.11)$$

expresión que describe el aumento de la resistividad de la película con la reducción del diámetro de grano.

#### *Modelo de Conductividad Total*

En 1970, Mayadas y Shatzkes [MAY70] desarrollan un modelo mas real donde combinan la dispersión en límite de grano con la dispersión en superficie. Las expresiones que deducen para la conductividad y coeficiente térmico de resistividad se pueden escribir como [TEL82]:

$$\frac{\sigma_F}{\sigma_0} = f(\alpha) - A(k, p, \alpha) \quad (4.12)$$

$$\frac{\beta_F}{\beta_0} = 1 + \frac{g(\alpha) - A(k, p, \alpha) + B(k, p, \alpha) + D(k, p, \alpha)}{f(\alpha) - A(k, p, \alpha)} \quad (4.13)$$

donde las funciones  $f(\alpha)$  y  $g(\alpha)$  están dadas por las Ecs. (4.8) y (4.9) y las funciones  $A(k, p, \alpha)$ ,  $B(k, p, \alpha)$  y  $D(k, p, \alpha)$  valen:

$$A(k, p, \alpha) = \frac{6(1-p)}{\pi k} \int_0^{\pi/2} d\phi \int_0^\infty du \frac{\cos^2 \phi}{H^2(u, \phi)} \{u^{-3} - u^{-5}\} \frac{1 - \exp\{-kuH(u, \phi)\}}{1 - p \exp\{-kuH(u, \phi)\}} \quad (4.14)$$

$$B(k, p, \alpha) = \frac{6}{\pi} (1-p)^2 \int_0^{\pi/2} d\phi \int_0^\infty du \frac{\cos^2 \phi}{H^2(u, \phi)} \{u^{-2} - u^{-4}\} \frac{\exp\{-kuH(u, \phi)\}}{[1 - p \exp\{-kuH(u, \phi)\}]^2} \quad (4.15)$$

$$D(k, p, \alpha) = \frac{12\alpha}{\pi k} (1-p) \int_0^{\pi/2} d\phi \int_0^{\infty} du \frac{\cos \phi}{H^3(u, \phi)} \frac{\{u^2 - u^{-4}\}}{\{u^2 - 1\}^{1/2}} \frac{1 - \exp\{-kuH(u, \phi)\}}{1 - p \exp\{-kuH(u, \phi)\}} \quad (4.16a)$$

donde

$$H(u, \phi) = 1 + \alpha (\cos \phi)^{-1} \{1 - u^{-2}\}^{-1/2} \quad (4.16b)$$

En el caso  $k \gg 1$  y  $\alpha \ll 1$ , la resistividad de la película se reduce a:

$$\frac{\rho_f}{\rho_0} = \left(1 + \frac{3}{2} \alpha\right) \left[1 + \frac{3}{8} \frac{1-p}{k} (1 - 1,895\alpha)\right] \quad (4.17)$$

Si  $\alpha$  se mantiene constante, resulta que la resistividad es función inversa del espesor.

#### IV.2.2 Regla de Matthiessen en películas delgadas

La regla de Matthiessen establece que la resistividad puede ser calculada sumando en forma independiente las contribuciones debidas a cada una de las fuentes de dispersión de electrones [MA170]. Si bien esta regla se aplica en películas delgadas, no se ha demostrado si los modelos teóricos descritos anteriormente son compatibles con esta regla.

En esta sección se examina su validez comparando cálculos teóricos del poder termoeléctrico obtenidos con la ecuación de transporte de electrones y con la regla de Matthiessen.

El poder termoeléctrico absoluto  $S$  se define a partir del campo eléctrico  $E_T$  que se genera cuando se aplica a un sólido un gradiente de temperatura  $\nabla T$ :  $E_T = S \cdot \nabla T$ . El poder termoeléctrico electrónico y la conductividad electrónica de un material en volumen están dados por [ZIM71]:

$$S_0 = - \frac{\pi^2 k_0^2 T}{3e} \left( \frac{d \ln \sigma_0}{dE} \right)_{E=E_f} \quad (4.18)$$



$$\sigma_0 = \frac{e^2 \lambda \Lambda}{6 \pi^2 h} \quad (4.19)$$

donde  $\lambda$  es el libre camino medio de un electrón,  $\Lambda$  es el área de la superficie de Fermi,  $E_F$  es la energía de Fermi,  $T$  es la temperatura,  $e$  es la carga electrónica,  $k_0$  es la constante de Boltzmann y  $h$  la constante de Plank.

La combinación de las ecuaciones (4.18) y (4.19) da:

$$S_0 = -\frac{\pi^2 k_0^2 T}{3eE_F} \left( \frac{d \ln \lambda}{d \ln E} + \frac{d \ln \Lambda}{d \ln E} \right)_{E=E_F} \quad (4.20)$$

Es usual [CHO69, TEL82] definir términos dependientes de la energía  $U$  y  $V$  de manera de poder escribir la Ec. (4.20) como:

$$S_0 = -\frac{\pi^2 k_0^2 T}{3eE_F} (U + V) \quad (4.21)$$

El poder termoeléctrico absoluto para películas delgadas, derivado de la Ec. (4.18), resulta:

$$S_F = -\frac{\pi^2 k_0^2 T}{3eE_F} \left( \frac{d \ln \sigma_F}{d \ln E} \right)_{E=E_F} \quad (4.22)$$

donde  $\sigma_F$  es la conductividad eléctrica de la película.

#### *Cálculo del poder termoeléctrico a partir de la ecuación de Boltzmann*

La solución de la ecuación de transporte de Boltzmann para electrones de conducción en películas delgadas metálicas con los tres tipos de dispersión de electrones ( térmica, de superficie y de límite de grano) puede ser escrita [TEL82] en función de la conductividad  $\sigma_0$  y el libre camino medio  $\lambda_0$  como:

$$\sigma_F = \lambda_0 \cdot G(\lambda_0) \quad (4.23)$$

Introduciendo la Ec. (4.23) en la (4.22) se obtiene:

$$S_F = -\frac{\pi^2 k_0 T}{3eE_F} \left( V + U \left( 1 + \frac{d \ln G(\lambda_0)}{d \ln \lambda_0} \right)_{E=E_F} \right) \quad (4.24)$$

Es conveniente expresar  $S_F$  en la Ec. (4.24) en términos del coeficiente térmico de resistividad para películas delgadas y para material en volumen:

$$\beta_F = \frac{1}{\rho_F} \frac{d\rho_F}{dT} \quad \beta_0 = \frac{1}{\rho_0} \frac{d\rho_0}{dT} \quad (4.25)$$

De la diferenciación logarítmica de la Ec (4.23) y las definiciones (Ec. (4.25)) obtenemos:

$$\beta_F = \beta_0 \left( 1 + \frac{\lambda_0}{G(\lambda_0)} \frac{dG(\lambda_0)}{d\lambda_0} \right) \quad (4.26)$$

Suponiendo que el número de electrones libres por unidad de volumen es independiente de la temperatura, despreciando la expansión térmica de grano y del espesor en comparación con el libre camino medio, y despreciando también la expansión térmica del sustrato, la Ec. (4.24) puede escribirse como [TEL82]:

$$S_F = -\frac{\pi^2 k_0 T}{3eE_F} \left( V + U \frac{\beta_F}{\beta_0} \right) \quad (4.27)$$

De las Ec. (4.21) y (4.27) obtenemos  $\Delta S \equiv S_F - S_0$  expresado como:

$$\Delta S = -\frac{\pi^2 k_0^2 T}{3eE_F} U \left( \frac{\beta_F}{\beta_0} - 1 \right) \quad (4.28)$$

#### *Cálculo del poder termoeléctrico a partir de la regla de Matthiessen*

Como ya se dijo, la regla de Matthiessen establece que la resistividad de una película delgada será la suma aritmética de las contribuciones individuales de todas las fuentes de dispersión electrónica [MAI70]:

$$\rho = \sum \rho_i \quad (4.29)$$

donde  $\rho_i$  es la contribución del  $i$ ésimo mecanismo de dispersión. Introduciendo la Ec. (4.19) en la Ec. (4.22) el poder termoeléctrico se puede escribir como:

$$S_F = -\frac{\pi^2 k_0^2 T}{3eE_F} \left( \frac{1}{\sum_i \rho_i} \left( \frac{d \sum_i \rho_i}{d \ln E} \right)_{E=E_F} \right) \quad (4.30)$$

Definiendo el poder termoeléctrico  $S_i$  debido al  $i$ ésimo proceso de dispersión como:

$$S_i = -\frac{\pi^2 k_0^2 T}{3eE_F} \left( \frac{1}{\rho_i} \left( \frac{d \rho_i}{d \ln E} \right)_{E=E_i} \right) \quad (4.31)$$

la Ec. (4.30) nos lleva directamente a la regla de Nordheim-Gorter [CHO69]:

$$S_F = \frac{\sum_i \rho_i S_i}{\sum_i \rho_i} \quad (4.32)$$

La resistividad de la película  $\rho_F$  puede ser expresada en términos de la resistividad de una película infinitamente gruesa  $\rho_0$  y de todas las otras fuentes de resistividad  $\rho_S$  por la relación:

$$\rho_F = \rho_0 + \rho_S \quad (4.33)$$

Luego, la Ec. (4.32) para una película metálica será:

$$S_F = \frac{1}{\rho_F} (\rho_0 S_0 + \rho_S S_S) \quad (4.34)$$

De la Ec. (4.34),  $\Delta S = (\rho_S/\rho_0)(S_S - S_0)$ , o sea:

$$\Delta S = (1 - \sigma_F/\sigma_0)(S_S - S_0) \quad (4.35)$$

### IV.2.3 Desviación de la regla de Matthiessen aplicando los modelos teóricos de conductividad

Dividiendo miembro a miembro la Ec. (4.28) obtenida por la ecuación de transporte de Boltzmann y la Ec. (4.35) obtenida de la regla de Matthiessen,

obtenemos:

$$\left(1 - \frac{\beta_F}{\beta_0}\right) / \left(1 - \frac{\sigma_F}{\sigma_0}\right) = C \quad (4.36)$$

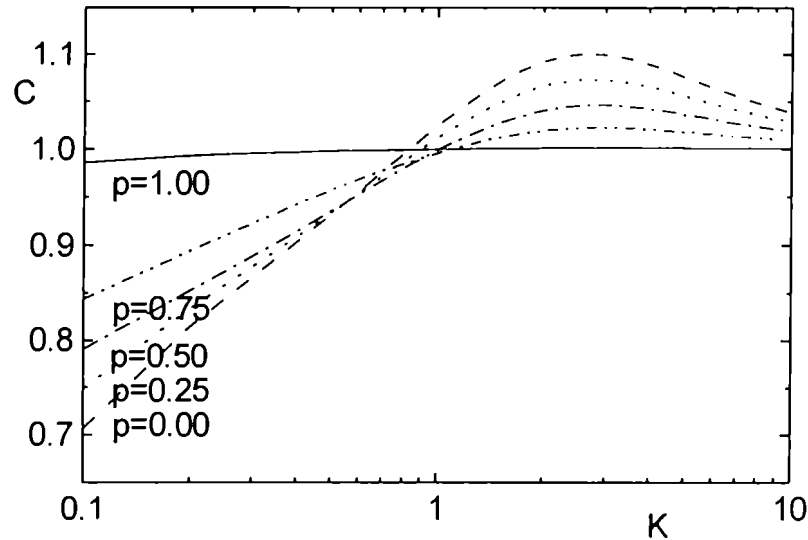
donde el parámetro  $C = 3eE_F (S_S - S_0) / \pi^2 k_0^2 T U$  debería valer 1 si los dos cálculos son consistentes. Debe observarse que  $S_S$  es un parámetro intensivo con respecto a los mecanismos de dispersión (en la superficie o borde de grano) y no varía con el espesor de la película [TEL82].

El parámetro  $C$  será calculado por la Ec. (4.36) usando las expresiones del coeficiente térmico de resistividad  $\beta_F$  y la conductividad  $\sigma_F$  obtenidas de tres modelos de conductividad que tienen en cuenta la dispersión de los electrones en la superficie (modelo de Fuchs-Sondheimer), en los bordes de grano (modelo de Mayadas-Shatzkes) y los dos mecanismos (modelo de Conductividad Total).

Como criterio de validez de la regla de Matthiessen, se tomará que el parámetro  $C$  varíe menos del 10%.

*Desviaciones para el modelo de Fuchs-Sondheimer*

La figura 4.1 ilustra los valores computados para  $C$  en función de  $k$  para varios valores del parámetro de especularidad  $p$ .



*Figura 4.1: C vs. k para varios valores de p*

Para  $p = 0$  la regla de Matthiessen se desvía para valores de  $k < 0,3$ . A medida que el valor de  $p$  se incrementa, la desviación disminuye y cuando  $k$  tiende a infinito  $C$  se aproxima a 1, en acuerdo con los resultados obtenidos por Leonard y Lin para  $p = 0$  y  $0,5$  [LEO75].

*Desviaciones para el modelo de Mayadas-Shatzkes*

La figura 4.2 ilustra los valores computados para  $C$  en función del tamaño de grano  $D$  para varios valores del coeficiente de dispersión en borde de grano  $R$ .

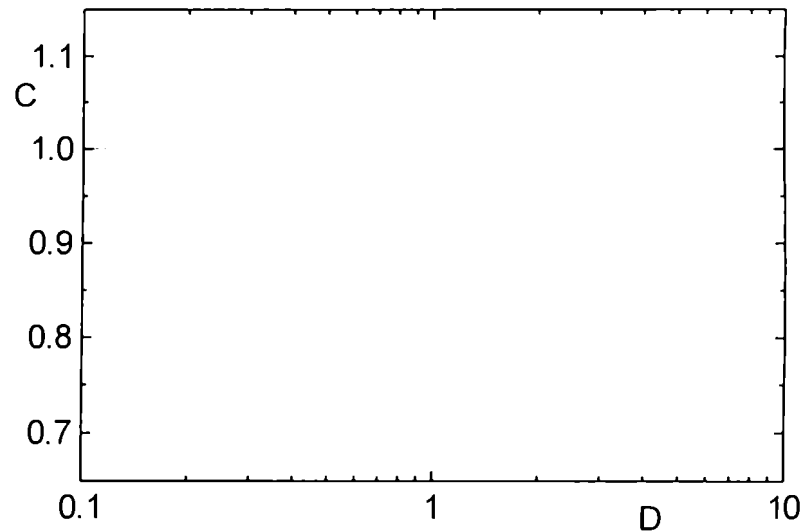


Figura 4.2:  $C$  vs.  $D$  para varios valores de  $R$

Para todos los valores del coeficiente de dispersión  $R$  se encontró que  $C$  en función del diámetro de grano  $D$  vale 1, es decir que la regla de Matthiessen vale siempre. Este resultado coincide con resultados experimentales obtenidos para varios metales [VRI88].

Como se vió en el Capítulo III en películas evaporadas en vacío, el tamaño de grano varía linealmente con el espesor. Si consideramos  $D=d$  [SAM82, SAM83, TEL76], se concluye que para este modelo la regla de Matthiessen vale para todos los valores de  $k = d/\lambda_0$ .

#### *Desviaciones para el modelo de Conductividad Total*

Los valores computados de  $C$  en función de  $k$  fueron graficados para varios valores del parámetro de especularidad  $p$ , del coeficiente de dispersión en borde de grano  $R$  y del diámetro de grano  $D$ .

En la Fig. 4.3 puede apreciarse la influencia de  $R$  cuando  $D = \lambda_0$  y  $p = 0$ . Para  $R = 0$  no hay desviación si  $k > 0,4$  porque  $0,9 < C < 1,1$  y, cuando  $p$

aumenta, la desviación disminuye. Para el caso  $D = \lambda_0$  y  $p = 1$ , donde este modelo debería tender al modelo de Mayadas-Shatzkes [TEL82],  $C$  vale 1 para todos los valores de  $R$ .

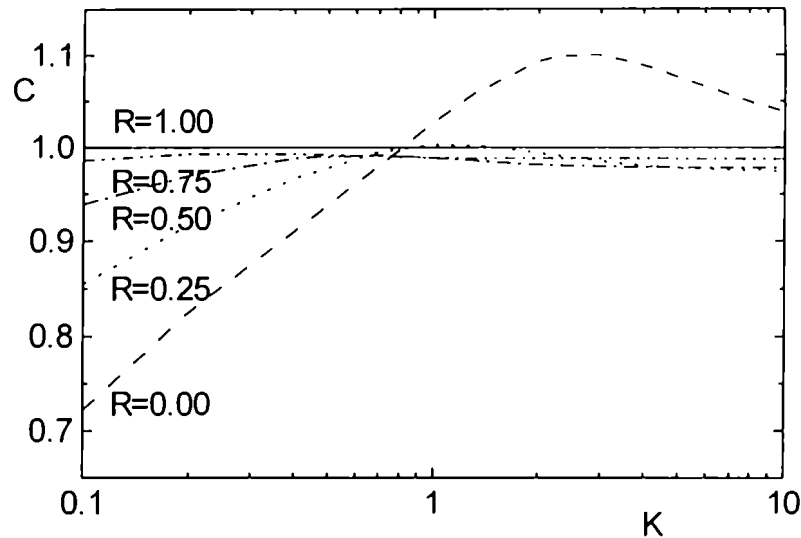


Figura 4.3:  $C$  vs.  $k$  para  $D = \lambda_0$  y  $p = 0$ .

Para  $D \rightarrow \infty$  y  $R = 0$  (Fig. 4.4), para el cual este modelo debería converger al modelo de Fuchs-Sondheimer [TEL82], los valores computados coinciden con los de la Fig. 4.1. El mismo resultado se obtiene para todos los valores de  $R$ .

Para examinar la influencia de la dispersión en límite de grano en función del espesor, usamos como antes  $D = d$ . Para  $p = 0$  (Fig.4.5) se encuentra que, cuando  $R = 0$ , hay desviación para  $k < 0,4$  y cuando  $R > 0,10$  no hay desviación para ningún valor de  $k$ . Cuando  $p$  se incrementa, la desviación decrece y para  $p = 1$  no se encuentra desviación para todos los  $R$ , como era de esperarse.

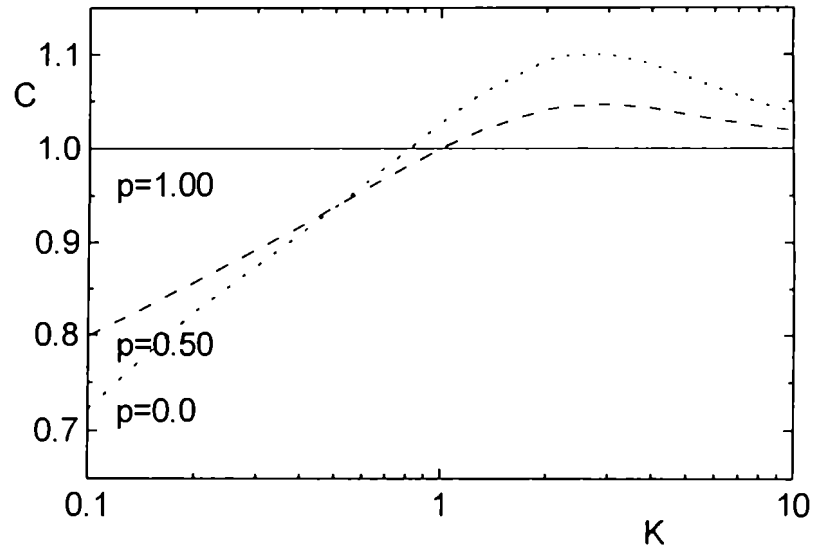


Figura 4.4:  $C$  vs  $k$  para  $D \rightarrow \infty$  y  $0 \leq R \leq 1$ .

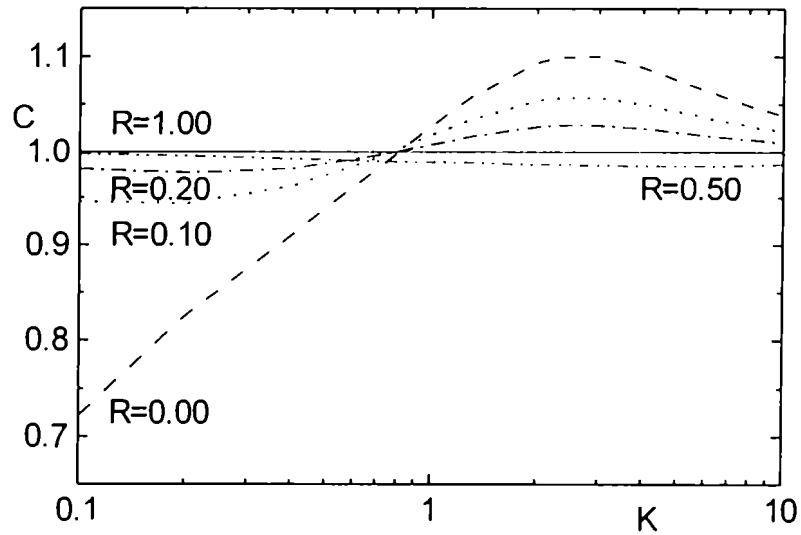


Figura 4.5:  $C$  vs.  $k$  para  $D = d$  y  $p = 0$ .



### IV.3 RESISTIVIDAD RESIDUAL DE PELÍCULAS DELGADAS DEPOSITADAS POR ION PLATING.

Los primeros estudios de las propiedades eléctricas de películas metálicas continuas evaporadas en vacío mostraban invariablemente una marcada dependencia de la resistividad con la inversa del espesor, interpretada como una consecuencia de la dispersión de electrones en la superficie. El modelo de Fuchs-Sondheimer era frecuentemente aplicado en experimentos de medición de resistividad para calcular la resistividad residual y el parámetro de specularidad  $p$ .

En 1983 Sambles [SAM83] publicó en Thin Solid Films un trabajo donde hacía una revisión de los modelos de conductividad en películas delgadas y analizaba críticamente trabajos de otros autores. Sambles descubrió que en la mayoría de los trabajos experimentales donde se analizaba la conductividad eléctrica de películas delgadas metálicas policristalinas, el efecto de dispersión en borde de grano había sido ignorado. Cada vez que en un experimento se obtenía que la resistividad variaba en forma inversa al espesor, se aplicaba la teoría de Fuchs-Sondheimer aún cuando la película fuera policristalina.

De acuerdo a Sambles, dado que la teoría de Mayadas-Shatzkes predice que la resistividad es inversamente proporcional al diámetro de grano y que en las películas evaporadas en vacío el diámetro de grano es proporcional al espesor, entonces Mayadas-Shatzkes predice, al igual que Fuchs-Sondheimer, una dependencia de la resistividad inversamente proporcional al espesor.

Sambles propuso un experimento para diferenciar dispersión en superficie de dispersión en borde de grano. A muy bajas temperaturas, la teoría de Fuchs-Sondheimer predice una contribución de la dispersión superficial dependiente de la temperatura, mientras que la teoría de Mayadas-Shatzkes predice que la contribución de la dispersión en borde de grano es independiente de la misma. Luego, bastaría medir la resistividad a distintos

espesores en un amplio rango de bajas temperaturas para establecer la magnitud de cada una de las dispersiones.

Siguiendo las sugerencias de Sambles, de Vries [VRI87a,b,c,d, VRI88a,b] realizó una serie de experimentos midiendo la resistividad de películas delgadas evaporadas en vacío de varios metales y calculó el coeficiente de reflexión en borde de grano  $R$  y la resistividad residual. Su conclusión fue que, para películas delgadas metálicas policristalinas E-V, el mecanismo dominante en la resistividad es la dispersión de electrones en el borde de grano.

Como ya hemos visto en el Capítulo III, las películas delgadas depositadas por "thermal-ion-plating" tienen una estructura distinta a las películas evaporadas en vacío: se caracterizan por tener un tamaño de grano menor y una mayor uniformidad en tamaño y forma de los granos. Si bien la influencia de la estructura en las propiedades mecánicas fué examinada en numerosos trabajos por sus aplicaciones, no hay publicaciones donde se examine su influencia en las propiedades eléctricas.

En esta sección se investiga la resistividad residual y coeficiente térmico de resistencia de películas policristalinas de oro obtenidas por "thermal-ion-plating" y se las compara con los valores obtenidos para películas evaporadas en vacío.

### *Detalles Experimentales*

El estudio de las propiedades eléctricas de las películas t-i-p se realizó usando el equipo descrito en el Capítulo II. Se utilizó un potencial negativo de 3 kV, una densidad de corriente de  $0.5 \text{ mA cm}^{-2}$  y una presión de argón de 20 mTorr. Las películas e-v se depositaron en el mismo equipo a un vacío de  $1 \times 10^{-5}$  Torr y una velocidad de depósito de  $1 \text{ nm s}^{-1}$ .

Las películas de oro fueron depositadas sobre sustratos de vidrio Corning 7059 para las mediciones eléctricas y sobre monocristales de CINA

para su observación por TEM. El espesor fue medido por interferometría óptica.

La resistividad a temperatura ambiente se midió por el método de las cuatro puntas. La resistividad en función de la temperatura fue medida usando una configuración tipo "Hall bar pattern" en el rango 5-300 °K cada 2-4°K.

*Mediciones y discusión*

Siguiendo las sugerencias de Sambles [SAM83], se realizaron mediciones de la resistividad en un amplio rango de bajas temperaturas para dos espesores distintos en películas t-i-p (fig. 4.6) y e-v (fig. 4.7).

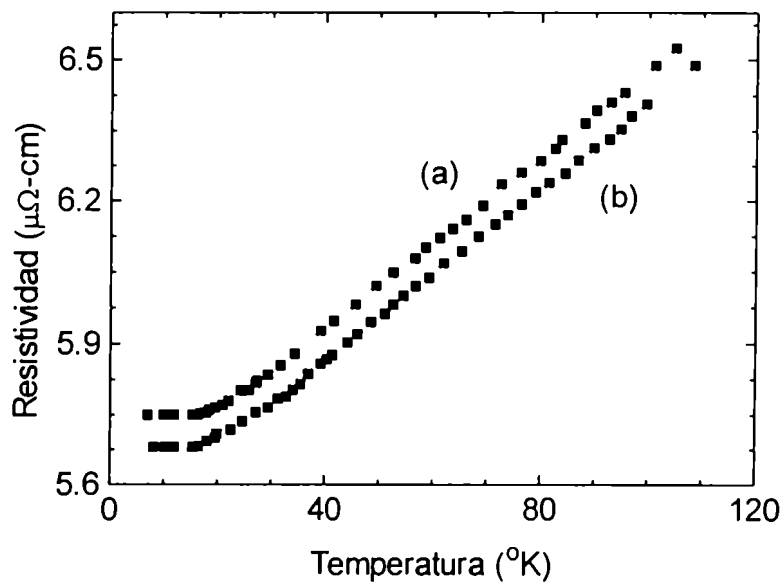


Figura 4.6: Resistividad vs. temperatura para películas t-i-p de (a): 40 nm y (b): 65 nm.

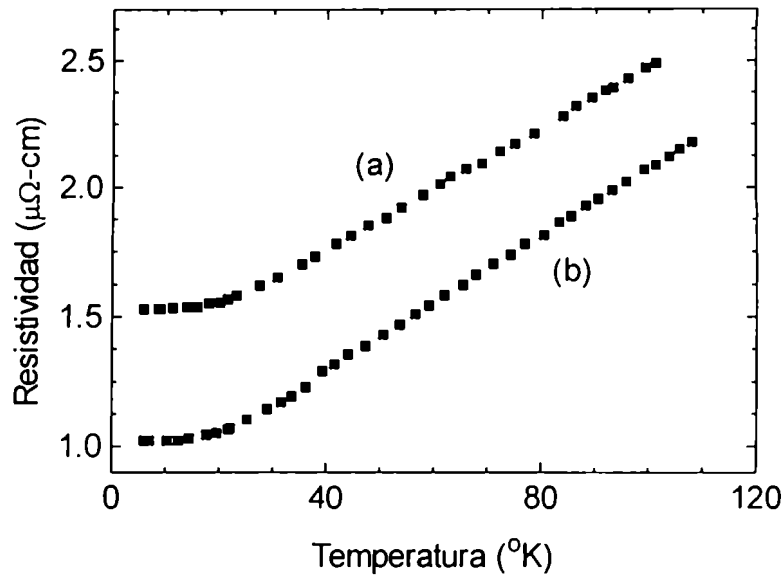


Figura 4.7: Resistividad vs. temperatura para películas e-v de (a) 40 nm y (b): 68 nm.

Teniendo en cuenta que en la teoría de dispersión de electrones en superficie la resistividad depende de la temperatura mientras que en la teoría de dispersión en borde de grano resulta independiente [SAM83], el resultado de la figura 4.6 indica que el mecanismo dominante es la dispersión en borde de grano. Se observa que la variación con el espesor produce sólo un corrimiento de la curva a lo largo del eje de la resistividad pero no modifica su pendiente.

En el caso de películas evaporadas en vacío, los dos espesores tienen distinta resistividad residual y coeficiente térmico de resistividad. La de mayor espesor tiene resistividad menor y un coeficiente térmico mayor. En cambio, para las películas t-i-p los dos espesores medidos tienen los mismos valores.

En la Tabla 4.1 se muestran los valores de  $\rho(0)$  y TCR obtenidos a 0  $^{\circ}\text{K}$  y 300  $^{\circ}\text{K}$ .

Tabla 4.1	Espesor (nm)	Diámetro de Grano (nm)	Resistividad ( $\mu\Omega$ -cm) (300 °K)	Resistividad ( $\mu\Omega$ -cm) (0 °K)	TCR (ppm/°C) (30-100 °K)
T-I-P	40	29	7.79	5.75	1380
	65	28	7.80	5.68	1340
E-V	40	65	3.62	1.53	3560
	68	80	2.49	1.02	3790

Hemos visto (Fig. 3.6) que mientras en las películas e-v el diámetro de grano va aumentando a medida que aumenta el espesor, en las películas t-i-p se mantiene prácticamente constante para todos los espesores observados. Por lo tanto, si tenemos en cuenta que en ambos casos la mayor contribución a la resistividad es la del borde de grano, se explica por qué para las películas e-v la resistividad residual es menor para el espesor (tamaño de grano) mayor, mientras que para las películas t-i-p es la misma para los dos espesores.

La misma observación permite explicar la variación del coeficiente térmico de resistividad. Hemos visto que el TCR está dado por:

$$\beta_F = \frac{1}{\rho_F} \frac{d\rho_F}{dT} \quad (4.25)$$

Como se ha demostrado que la regla de Matthiessen vale en películas donde domina la dispersión en borde de grano, podemos escribir:

$\rho_F = \rho_T(T) + \rho_D$ , donde  $\rho_T$  es la contribución debida a las vibraciones de la red que depende de la temperatura y  $\rho_D$  la contribución debida al borde de grano que es independiente de la temperatura. Luego:

$$\beta_F = \frac{1}{\rho_T + \rho_D} \frac{d\rho_T}{dT} \quad (4.37)$$

y como el término  $\rho_D$  es mayor para las películas t-i-p, su TCR debe ser menor. Con el mismo argumento se explica por qué en las películas evaporadas en vacío el TCR varía con el espesor y permanece constante en las películas obtenidas por "thermal-ion-plating", ya que  $\rho_D$  es prácticamente la misma para los dos espesores.

#### IV.4 SINTESIS

A través de un cálculo teórico acerca de la validez de la regla de Matthiessen en películas delgadas continuas se ha mostrado que cuando se tiene en cuenta sólo el mecanismo de dispersión en límite de grano la regla vale siempre, independientemente del valor del parámetro de reflexión  $R$ . En cambio, cuando se considera el mecanismo de dispersión de electrones en la superficie, la regla no vale siempre y la desviación es mas pronunciada para pequeños valores del parámetro de especularidad  $p$ . Cuando se tienen en cuenta ambos mecanismos de dispersión, aparece la influencia de la dispersión en borde de grano y la desviación se hace mas pronunciada para los valores mas pequeños de  $p$  y  $R$ . Este efecto puede considerarse como una consecuencia de la interacción entre los dos mecanismos dispersivos.

La medición de la resistividad en función de la temperatura confirmó que en las películas e-v el mecanismo dominante es el de dispersión en borde de grano. Se encontró que películas e-v de distinto espesor tienen distinta resistividad residual y coeficiente térmico de resistividad. En cambio, películas t-i-p de distinto espesor tienen practicamente igual  $\rho(0)$  y TCR. Dado que en estas últimas el tamaño de grano no varía con el espesor, es posible explicar por qué la resistividad residual se mantiene constante. Usando un argumento similar y la validez de la regla de Matthiessen, también se explica el resultado obtenido para el TCR.

Las implicancia tecnológica de estos resultados es muy importante. Utilizando la técnica de ion-plating, es posible depositar películas metálicas policristalinas con una resistividad que no depende del espesor sino que viene dada por el tamaño de grano, determinado a partir de la tensión de polarización, tal como se demostró en el Capítulo III.

## V. PROPIEDADES MECANICAS

---

### V.1 INTRODUCCION

Las películas delgadas obtenidas por métodos de evaporación asistidos por plasma tienen amplia aplicación en el área metalúrgica. Se usan recubrimientos para proveer dureza, resistencia al desgaste y la corrosión y para reducir la fricción. Según su uso, cada recubrimiento requiere propiedades específicas, pero algunas de ellas son comunes a todos: el recubrimiento debe ser denso, libre de poros, uniforme y lo más importante, adherente al sustrato. Por esa razón, la técnica más usada para depositar películas metálicas sobre sustratos metálicos es la de "ion-plating", dada la excelente adherencia que presentan [MAT82,OHR92,HUL94].

También se necesita que una película metálica cuente con una buena adherencia en ciertas aplicaciones del área electrónica donde el sustrato es de vidrio o cerámico, y si bien se ha informado que las películas delgadas metálicas depositadas por "ion-plating" sobre vidrio presentan muy buena adherencia, su origen no es tan claro como en el caso de sustratos metálicos [MAT73b,MAT82].

Una reciente área de aplicación de los recubrimientos obtenidos con la asistencia de plasma es la lubricación sólida. Las películas delgadas de metales blandos han encontrado gran aplicación como lubricante seco de piezas metálicas en casos especiales tales como tecnología espacial o componentes de maquinarias de difícil acceso. En todos los casos la fricción de la superficie recubierta depende de la dureza y rugosidad del sustrato y de

la fuerza de corte, espesor y microestructura de la película. También es importante la adherencia de la película al sustrato porque aumenta considerablemente su vida útil y, por lo tanto, el uso de la técnica de "ion-plating" mejora la performance de las películas [ARN90,SPA87].

Cuando se trata de recubrimientos duros, disponer de un material que además es elástico es muy útil dado que a su propiedad de resistencia al desgaste, se suma la de poder absorber deformaciones. Por esa razón, es importante caracterizar el recubrimiento para conocer su dureza y su elasticidad. También es importante conocer las tensiones internas pues una película tensionada tiene muy mala adherencia al sustrato [NOY95,SJÖ95].

En este capítulo se estudia la adherencia en películas metálicas depositadas sobre vidrio por "thermal-ion-plating". Las mediciones de adherencia, obtenidas por un método de rayado implementado para este trabajo, se correlacionan con el calor de formación de los óxidos.

Se informa el coeficiente de fricción de películas delgadas de plata depositadas por "thermal-ion-plating" y se las compara con películas evaporadas en vacío. La medición se realiza con películas depositadas sobre sustratos cerámicos para evaluar una posible aplicación de lubricación de componentes cerámicos en entornos de alta temperatura. Para realizar las mediciones se diseñó y construyó un equipo de "punta en disco".

Finalmente se investiga la generación de las tensiones internas de películas delgadas de  $CN_x$  depositadas por "sputter-ion-plating" sobre sustratos de silicio. Se estudia el efecto de la tensión de polarización, presión de nitrógeno y temperatura de sustrato en las tensiones, dureza y módulo elástico.



## V.2 ADHERENCIA DE PELICULAS METALICAS DEPOSITADAS SOBRE VIDRIO POR "THERMAL-ION-PLATING"

Los recubrimientos obtenidos por "thermal-ion-plating" tienen excelente adherencia al sustrato no sólo en los casos en que película y sustrato son solubles sino también cuando no lo son. En ambos casos el incremento de adherencia se atribuye principalmente a la formación de una región interfacial gradual. El gradiente de composición a través de la interfaz reduce las tensiones que se crean debido principalmente a diferencias en el coeficiente térmico de expansión térmica [CHA74,BAG89].

Cuando se trata de pares metálicos solubles el mecanismo principal de formación de la interfaz es la difusión térmica. Si bien el sustrato se mantiene a temperatura ambiente, la superficie del mismo se calienta por el bombardeo de los iones y átomos energizados. Este calentamiento superficial junto con la producción de defectos da como resultado una velocidad de difusión de varios órdenes de magnitud mayor a la que se produciría por un calentamiento volumétrico del sustrato. Como consecuencia se produce una interfaz de mayor espesor que la que se obtiene por evaporación en vacío y la adherencia, que ya es buena con la técnica en vacío, se incrementa notablemente [WAL78,WAN83].

Cuando se trata de pares metálicos insolubles la adherencia que se obtiene por evaporación en vacío es mala mientras que con el "thermal-ion-plating" es excelente. Esta diferencia se atribuye a la formación de una región interfacial que se denominó de pseudodifusión por la analogía con el caso de pares solubles. El mecanismo de formación de la interfaz no está completamente explicado pero los factores que la controlan son: penetración de los iones y átomos del evaporante varios parámetros de la red, el mezclado físico de los átomos y iones del evaporante con átomos del sustrato arrancados por vaporización catódica y cierta difusión que puede ser inducida por la concentración de defectos superficiales producida por el bombardeo gaseoso [WAL78,WAN83].

En el caso de pares metal/vidrio y metal/cerámico la adherencia obtenida también es muy buena aunque debe ser otra la naturaleza de la capa interfacial [MAT73b].

#### *Detalles experimentales*

Películas de Al, Ni, Ag y Au fueron depositadas sobre sustratos de vidrio Corning 7059 por calentamiento resistivo en navecillas de molibdeno y tungsteno. Para la evaporación en vacío la presión residual fue menor que  $10^{-5}$  Torr y para el i-p la evaporación se hizo asistida por un plasma de argón a una presión de 20 mTorr, tensión de 3 kV y densidad de corriente de  $0,5 \text{ mA/cm}^2$ .

La adherencia de las películas fue medida por un test de rayado que consiste en desplazar linealmente un punta redondeada a la que se aplican cargas verticales crecientes sobre la superficie de un recubrimiento. Los trazados son observados con un microscopio óptico para determinar la carga para la cual se produce el desprendimiento de la película. Esta carga, denominada crítica, se toma como medida de la adherencia [CAM70,MIT76].

Para implementar el test se construyó un dispositivo que adaptado a un durómetro permitió medir cargas de 5 gramos en 5 gramos. Para la medición se usó una punta redondeada de acero de  $40 \mu\text{m}$  de diámetro y se aplicaron cargas crecientes hasta obtener un surco claro sobre el vidrio .

#### *Mediciones y discusión*

Antes de medir la adherencia con el método de rayado se ensayó el clásico test de la "cinta adhesiva", que consiste en verificar si la película se desprende del sustrato por la acción de la cinta adhesiva [CAM70,MIT76]. Para las películas e-v, en todos los casos el test mostró mala adherencia. En cambio, para el t-i-p, solo se desprendieron las películas de oro.

La figura 5.1 muestra los ensayos de rayado realizados en una película e-v de níquel. La figura 5.1a corresponde a una carga de 20 gr. Se observan descascaramientos grandes en las áreas adyacentes al canal. En la figura 5.1b se pueden ver los canales que corresponden a cargas de 50, 100, 200 y 300 gr. Los bordes de los canales aparecen astillados.

Para películas t-i-p de níquel (figura 5.2a) el canal se obtuvo con una carga de 300 gr. mientras que en la figura 5.2b las cargas ensayadas fueron de 50, 100, 200 y 300 gr. Los canales muestran bordes lisos y definidos, lo que sugiere una buena adherencia.

Los valores medidos con el test de rayado, para películas cuyos espesores variaron entre 180 y 200 nm, se indican en la Tabla 5.1.

**Tabla 5.1**

Metal	t-i-p (gr)	e-v (gr)	$Q_f$ (Kcal/mol)
<i>Au</i>	20	10	+ 19
<i>Ag</i>	70	15	- 7
<i>Ni</i>	300	20	- 58
<i>Al</i>	500	20	- 399

Los depósitos obtenidos por "thermal-ion-plating" tienen una adherencia mucho mayor que los evaporados en vacío; en ambos casos la adherencia crece con el calor de formación de los óxidos ( $Q_f$ ).

Benjamin y Weaver informaron sobre la adherencia de pares metal/vidrio obtenidas por evaporación en vacío. Si bien la adherencia medida era pobre, su valor se incrementaba con el calor de formación de los óxidos, por lo que postularon la formación de una delgada capa interfacial de óxido que actuaría como capa cementadora [BEN61].



Figura 5.1: Test de rayado en una película e-v de níquel: (a) 500X; (b) 125X.

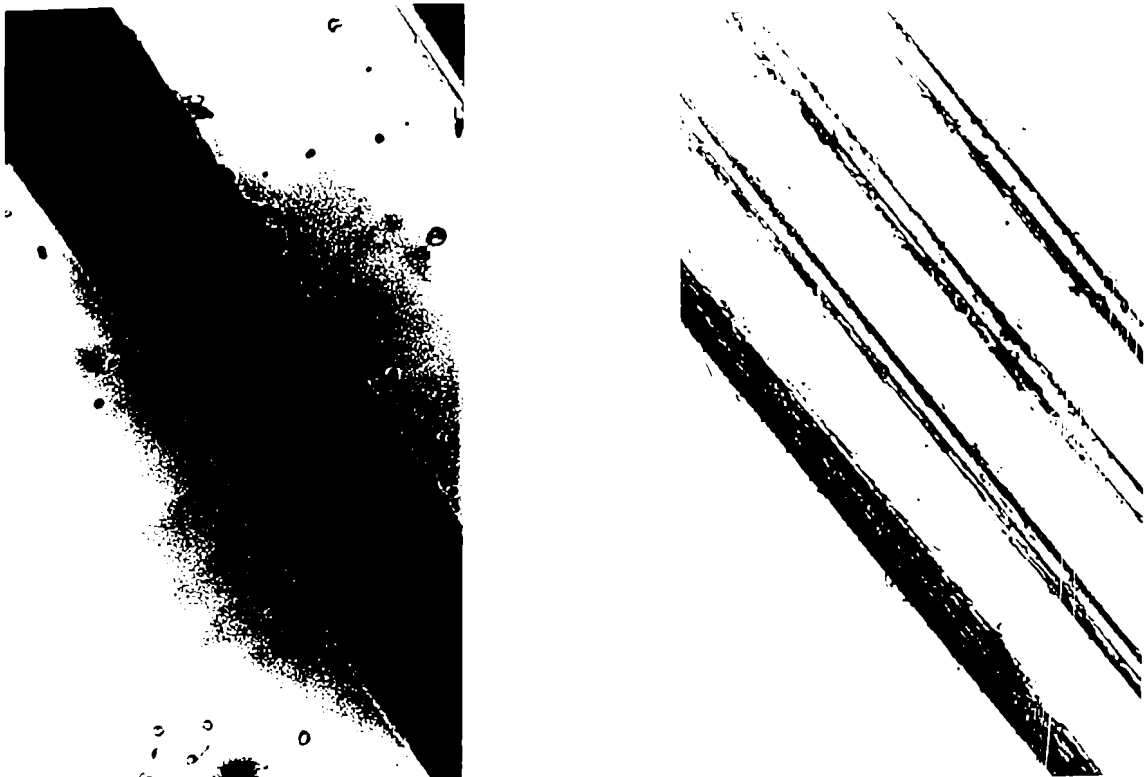


Figura 5.2: Test de rayado en una película t-i-p de níquel: (a) 500X; (b) 125X.

La adherencia en las películas t-i-p es mucho mayor que la e-v y esto puede atribuirse a varios factores propios del método que aumentan la reactividad del metal frente al oxígeno, exhaltando la formación de la capa de adherencia [MAR77,PED91]. Estos factores son:

- presión residual varios órdenes de magnitud mayor que en la evaporación en vacío.
- presencia de iones y electrones de la descarga.
- calentamiento de la superficie del sustrato por el bombardeo gaseoso.
- aumento de la presión parcial de oxígeno por el desgasado de las paredes de la cámara debido al calentamiento.
- diferentes condiciones de nucleación y crecimiento de la película que producen un área de contacto mayor, o sea un área mayor a la cual puede migrar el oxígeno.

### **V.III COEFICIENTE DE FRICCION DE PELICULAS DE PLATA SOBRE SUSTRATOS CERAMICOS**

La fuerza de rozamiento entre dos superficies que rotan o deslizan está dada por  $F = A \cdot s$ , donde A es el área real de contacto entre las superficies y s es la resistencia al cizallamiento o corte del material más blando.

Para obtener baja fricción ambos valores deben ser pequeños, lo que implica que las superficies deben tener alta dureza en la dirección normal al plano de deslizamiento y baja resistencia al corte en la dirección del movimiento. Esto no se puede obtener en la práctica porque los materiales duros siempre tienen alta fuerza de corte. Bowden y Tabor mostraron que una forma de satisfacer este requerimiento es aplicar una delgada película de metal blando sobre la superficie del sustrato duro [BOW64].

Numerosos autores han informado que existe un espesor óptimo de la película (espesor crítico) para el cual el coeficiente de fricción es mínimo. La variación de la fricción con el espesor puede describirse como dos regiones divididas por el espesor crítico. En la región de menores espesores la fricción aumenta a medida que disminuye el espesor, lo que puede atribuirse a la ruptura de la película en la cúspide de las asperezas del sustrato. En la región de mayores espesores, a medida que se incrementa el espesor aumenta el coeficiente de fricción; esto puede atribuirse a la disminución de la capacidad de soportar carga del sustrato recubierto, lo que trae como consecuencia un aumento del área de contacto real, y por lo tanto de la fricción [HAL83,SAK87, SPA87,ARN90].

Metales tales como plomo, plata, oro e indio pueden proveer las condiciones de baja fuerza de corte que se necesitan para las superficies recubiertas [STA93]. Spalvins y Buzek [SPA81] y Sherbiney y Halling [SHE77] mostraron que cuando estos metales se depositan por "thermal-ion-plating" sobre sustratos de acero, se obtienen menores coeficientes de fricción y desgaste que cuando se los deposita por evaporación en vacío.

Una de las aplicaciones de las películas delgadas metálicas es la de lubricación de cojinetes de cerámicos resistentes a las altas temperaturas, usados para aplicaciones aeroespaciales o en motores avanzados (por ej, diesel adiabático) [JEN93]. Erck *et al* [ERC90] estudiaron el desgaste que sufren películas delgadas de plata sobre sustratos cerámicos depositadas por evaporación en vacío asistida por un cañón de iones. La plata es relativamente blanda, tiene un alto punto de fusión, además es químicamente inerte y por lo tanto puede resistir la oxidación cuando es usada en aire a altas temperaturas. Si bien Erck *et al* [ERC90] explicaron el mecanismo de desgaste, no hicieron ensayos del coeficiente de fricción.

### *Detalles experimentales*

Películas de plata fueron depositados por e-v y t-i-p. Para la evaporación en vacío la presión residual fue menor que  $10^5$  Torr y para el t-i-p la evaporación se hizo asistida por un plasma de argón a una presión de 20 mTorr, tensión de 3 kV y densidad de corriente de  $0,5 \text{ mA/cm}^2$ . Se depositaron películas de varios espesores (50 a 500 nm) sobre sustratos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de 80 nm de rugosidad.

Las mediciones de fricción se hicieron con un aparato de pin-on-disk que se diseñó y construyó para este fin. Consiste basicamente en un disco giratorio sobre el cual se pueden apoyar una o mas puntas con cargas variables [BOW64,GAW89]. El deslizamiento de las puntas sobre el disco permite medir fricción, desgaste y adherencia de las películas. Se usaron tres puntas cerámicas de alúmina de 3 mm de diámetro. La velocidad de rotación del disco fue de 128 r.p.m que determina la velocidad de las puntas sobre el sustrato a 1,7 cm/s y la carga aplicada sobre las mismas fue de 1280 gramos.

### *Mediciones y discusión*

En la figura 5.3 se muestra el valor del coeficiente de fricción  $\mu$  en función de los ciclos de rotación para el sustrato de alúmina sin recubrir. Inicialmente se observa un incremento en el valor de la fricción que luego tiende a un valor estable.

En el comienzo, el coeficiente de fricción es bajo porque el área de contacto está determinada por las asperezas del sustrato. Cuando las asperezas se van desgastando, aumenta el área de contacto y el coeficiente de fricción. Finalmente, se llega a una situación estacionaria donde las cúspides han sido eliminadas y el desgaste del cerámico es mucho mas lento [NIE89].

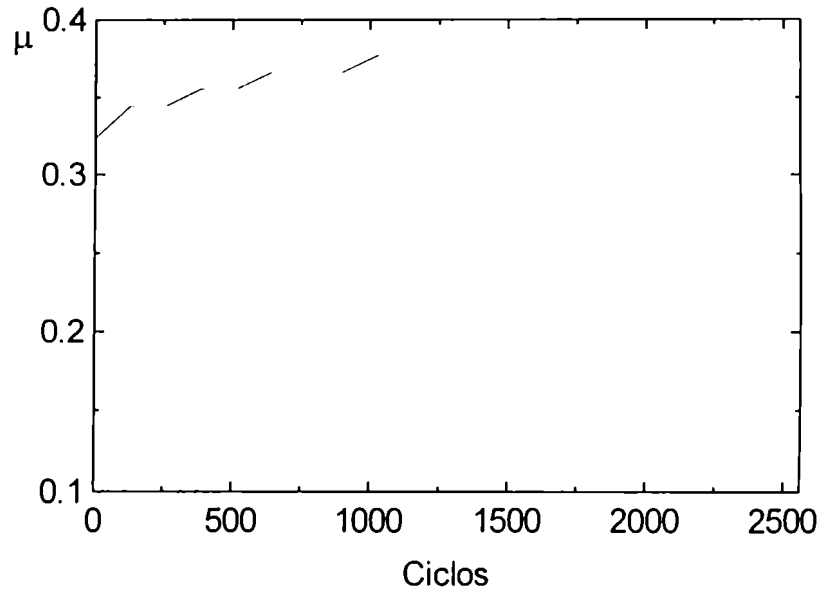


Figura 5.3: Fricción de un sustrato de  $Al_2O_3$  de 80 nm de rugosidad

La figura 5.4 muestra el valor del coeficiente de fricción en función del espesor para sustratos recubiertos. Los valores medidos corresponden a 15 minutos de ensayo (1920 ciclos).

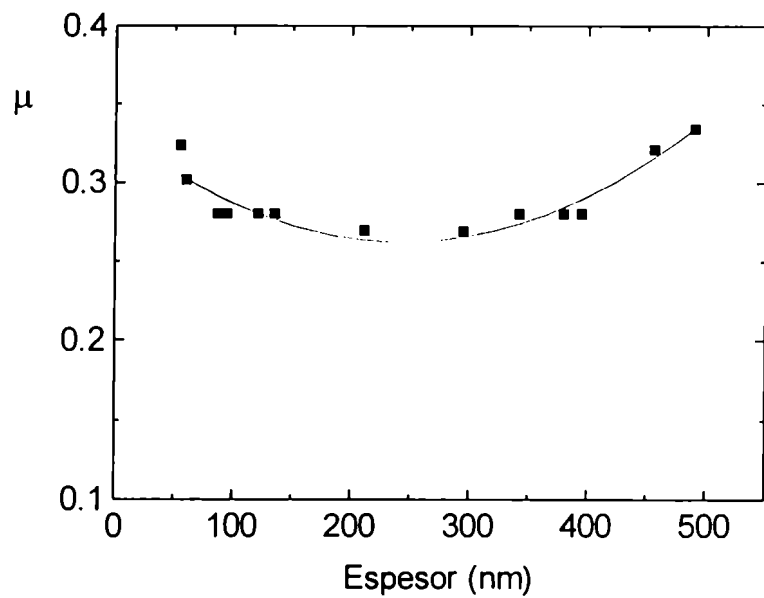


Figura 5.4: Fricción de un sustrato de  $Al_2O_3$  de 80 nm de rugosidad recubierto con plata.



Se observa que existe un valor del espesor de la película para el cual la fricción tiene un valor mínimo (espesor crítico). El espesor crítico hallado es de aproximadamente el triple del valor de la rugosidad en coincidencia con lo informado por otros autores para películas evaporadas en vacío [ARN90].

En la figura 5.5 se compara la fricción de películas de plata de 300 nm de espesor depositadas por ion-plating y por evaporación en vacío.

La película lubricante obtenida por ion-plating tiene menor coeficiente de fricción. Este resultado se explica por el menor tamaño de los granos, la mayor uniformidad de los mismos y la mayor fuerza cohesiva que en las películas obtenidas por evaporación en vacío [SHE77,SPA81]. El desgaste que sufre la película depositada sobre alúmina por t-i-p es mucho menor que el desgaste que sufre cuando se evapora en vacío debido al incremento de la adherencia. Si bien la película no se conserva en las asperezas, queda intacta en los valles y, de esta manera, la película ayuda a separar las superficies deslizantes [ERC90].

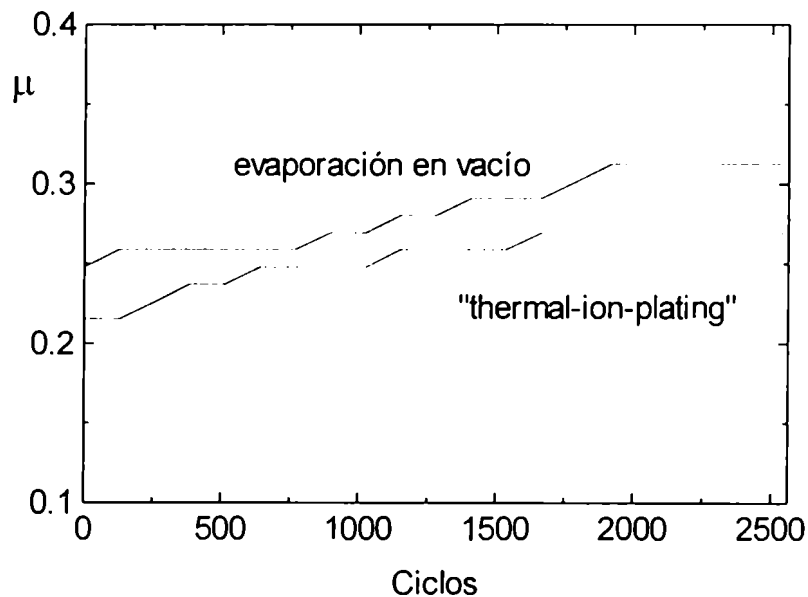


Figura 5.5: Fricción vs. ciclos de rotación para películas e-v y t-i-p.

#### V.4 TENSIONES INTERNAS, DUREZA Y ELASTICIDAD DEL CN<sub>x</sub>

Las tensiones están siempre presentes en las películas delgadas y afectan una variedad de fenómenos, incluyendo adherencia, creación de defectos cristalinos y grado de perfección de depósitos epitaxiales. Pueden dividirse en dos clases: extrínsecas e internas. Las primeras se deben a la diferencia de los coeficientes térmicos de expansión del sustrato y película. Las internas se generan durante el depósito y dependen de la microestructura [NOY95].

Las películas delgadas de carbono se caracterizan por tener tensiones compresivas muy altas, habiéndose informado valores de varios gigapascales. Este alto valor limita su espesor a valores no mayores a 1 μm [GR193].

No hay estudios previos de las tensiones en películas de CN<sub>x</sub>. Existen dos trabajos donde se estudian películas de carbono dopadas con muy bajas concentraciones de nitrógeno y en ellos se muestra que el nitrógeno incorporado a las películas de carbono reduce las tensiones [VEE93, DAV94].

##### *Detalles experimentales*

Entre las posibles técnicas experimentales que pueden ser usadas para medir las tensiones de la película, la medida de la curvatura del sustrato es muy conveniente. Esto es apropiado si el espesor de la película es pequeño comparado con el espesor del sustrato (de manera que las tensiones asociadas a la deformación del sustrato puedan ser ignoradas) y si el módulo elástico de la película y del sustrato son aproximadamente iguales. Con estas restricciones, las tensiones pueden calcularse con la relación:

$$= \frac{E_f t_f^2}{1-\nu_f} \left\{ \frac{1}{R} - \frac{1}{R_0} \right\} \quad (5.1)$$

que se conoce como ecuación de Stoney.  $E$  es el módulo de Young,  $t_s$  y  $t$  son el espesor del sustrato y de la película,  $R_o$  y  $R$  el radio de curvatura del sustrato antes y después del depósito y  $\nu$  es el coeficiente de Poisson [NOY95].

La curvatura de sustratos de Si en la forma de pequeñas barras de 13 X 5 mm fue medida antes y después del depósito usando un perfilómetro Dektak 3030.

De acuerdo a la sugerencia de Berry [BER90], se ha usado el cociente  $E/(1-\nu^2)$  en vez del cociente  $E/(1-\nu)$  que aparece en (5.1) dado que las condiciones de contorno hacen que las barras se curven formando cilindros, en lugar de los casquetes esféricos que aparecen cuando se tienen muestras circulares. Para el Si (100) usado en estos experimentos de 0,371 mm de espesor, se han usado  $E = 130.2$  GPa y  $\nu = 0,279$  [BRA73].

La dureza y elasticidad de las películas fue medida con un indentador Nanoindenter<sup>TM</sup> II (Nano Instruments Inc, Knoxville, TN USA). Se hicieron series de indentaciones trigonales y las cargas y desplazamientos resultantes fueron registrados durante ciclos de carga y descarga. Estas dos propiedades pueden ser determinadas a partir de la máxima profundidad de penetración ( $h_{max}$ ) y del porcentaje de recuperación elástica (%R) [SJÖ94,SJÖ95]. La figura 5.3 ilustra una curva típica de este tipo de mediciones obtenida con una de las muestras de  $CN_x$ .

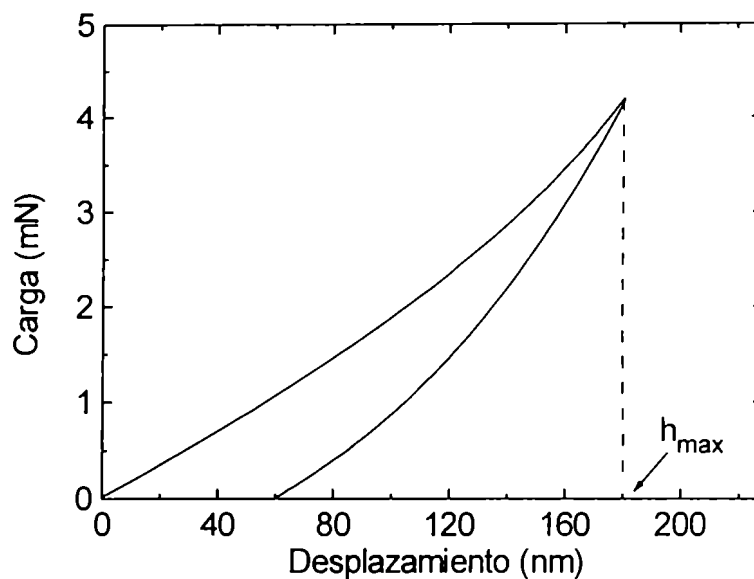


Figura 5.3: Curva de nanoindentación para una película de  $CN_x$  depositada a  $P_{N_2}=10$  mTorr y  $T_S=350$  °C

### Mediciones y discusión

#### a) Influencia de la tensión de polarización

En la figura 5.4 se observa la variación de la tensión  $\sigma$  de las películas de  $CN_x$  en función de la tensión de polarización para películas crecidas a 10 mTorr y dos temperaturas de sustrato. Se observa que a  $T_S = 100$  °C, las tensiones varían entre 1 y 1.5 GPa mientras que a  $T_S = 350$  °C las tensiones lo hacen en el intervalo 0.5 - 0.9 GPa. No se observa influencia de la tensión de polarización en ninguno de los dos casos.

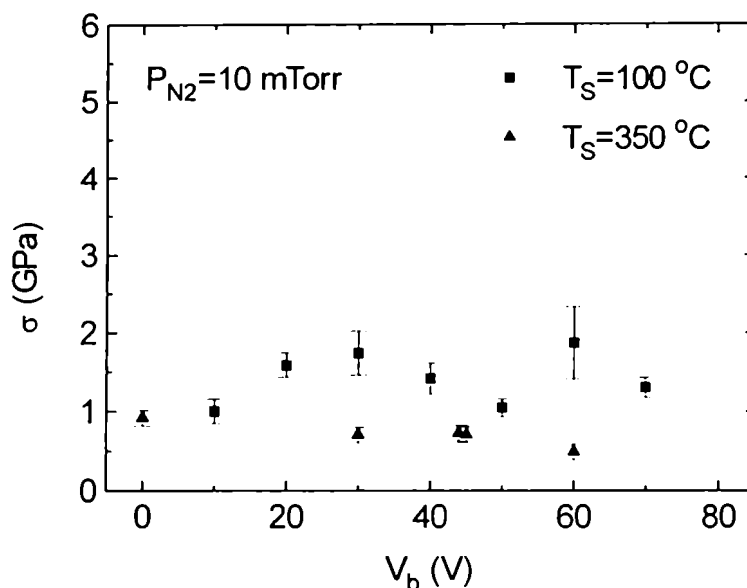


Figura 5.4: Tensiones internas vs. tensión de polarización a dos temperaturas.

Como al aumentar la tensión de polarización aumenta la concentración de nitrógeno (ver Fig. 3.8), este resultado se contradice con el publicado por Davis *et al* [DAV94] y Veerasamy *et al* [VEE93] quienes informaron que la incorporación de nitrógeno en películas de carbono amorfo puede causar una significativa reducción en el nivel de tensiones.

#### b) Influencia de $P_{N_2}$

La figura 5.5 muestra la variación de  $\sigma$  en función de la presión de nitrógeno para películas de  $CN_x$  crecidas a tensión flotante de sustrato y a las temperaturas de 100 y 350 °C. A ambas temperaturas el comportamiento es similar, un alto nivel de tensiones a baja presión y una brusca disminución a partir de un cierto valor crítico  $P_C$ , para luego mantenerse constante. El valor crítico depende de la temperatura de sustrato: a  $T_S = 100$  °C,  $P_C \sim 3$  mTorr y a  $T_S = 300$  °C,  $P_C \sim 6$  mTorr.

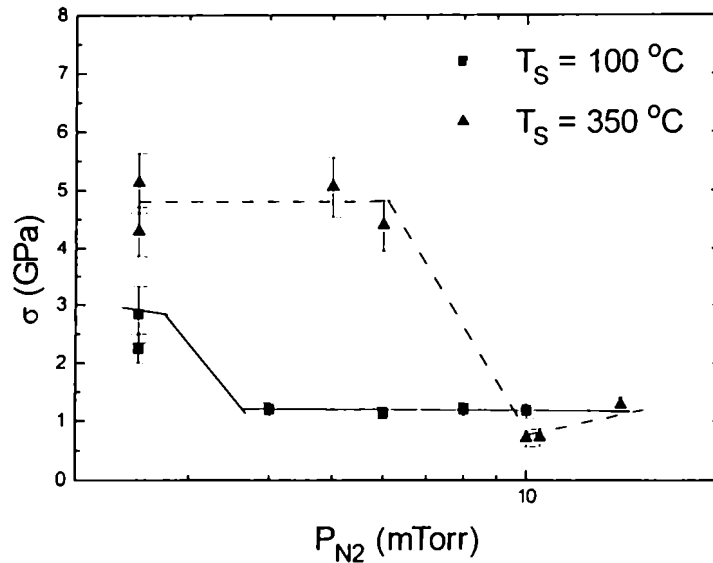


Figura 5.5: Tensiones internas vs. presión de nitrógeno a dos temperaturas.

Hemos observado que al aumentar la presión de nitrógeno aumenta la concentración de nitrógeno en la película (figura 3.12b) lo que contradice los resultados de Davis *et al* [DAV94] y Veerasamy *et al* [VEE93].

La disminución de las tensiones puede ser asociada mas claramente a un cambio en la estructura de la película. Observaciones por microscopia electrónica han mostrado que las películas depositadas a  $T_S = 100\text{ °C}$  y  $P_{N_2} = 2,5\text{ mTorr}$  tienen una estructura amorfa embebida de pequeños agregados cristalinos [SJÖ94]. Cuando se depositan a mayor presión, se observa una estructura amorfa mas abierta y menos densa. El cambio en las tensiones internas puede atribuirse a este cambio de estructura.

Cuando la película se deposita a  $T_S = 350\text{ °C}$  y una presión  $P_{N_2} = 2,5\text{ mTorr}$ , observaciones por TEM han mostrado una estructura tipo fullereno, con planos basales tipo grafito curvados y conectados por uniones cruzadas, que pueden explicar por qué el nivel de tensiones es mayor que en el caso anterior [SJÖ95]. Su disminución después de la presión crítica de  $6\text{ mTorr}$  puede nuevamente deberse a un cambio estructural.

Los cambios estructurales observados con el aumento de la presión de nitrógeno pueden relacionarse con un cambio en la energía media de los iones  $N_2^+$ . Se ha visto que cuando  $P_{N_2}$  se incrementa de 2,5 a 10 mTorr (Fig. 2.4), la energía media de los iones  $N_2^+$  que bombardean la película  $1/2(V_f - V_p)$  disminuye de 33 a 20 eV.

Para una mejor comprensión de la variación de  $\sigma$  con  $P_{N_2}$ , se evaluaron además la dureza y elasticidad de las películas. Se observó que para las películas depositadas a  $T_s = 350$  °C y  $P_{N_2} = 2,5$  mTorr, la máxima profundidad de penetración ( $h_{max}$ ) era 110 nm y el porcentaje de recuperación elástica (%R) 91%, mientras que a la presión de 10mTorr,  $h_{max} = 180$  nm y %R = 67 %. La menor elasticidad y menor dureza que se observan cuando se incrementa la presión puede relacionarse con una disminución de uniones interplanares de la estructura.

### *c) Influencia de la temperatura*

En la figura 5.6 se muestra la variación de las tensiones internas en función de la temperatura de sustrato en películas depositadas a  $P_{N_2} = 2.5$  mTorr y potencial de sustrato flotante. Para  $100 < T_s < 200$  °C,  $\sigma$  se mantiene con un valor de aproximadamente 2 GPa. Cuando se incrementa la temperatura hasta  $T_s = 350$  °C la tensión se incrementa hasta un valor de aproximadamente 4,5 GPa, como se vió también en la figura 5.5. Para  $T_s > 350$  °C se observa un decrecimiento gradual de  $\sigma$ .

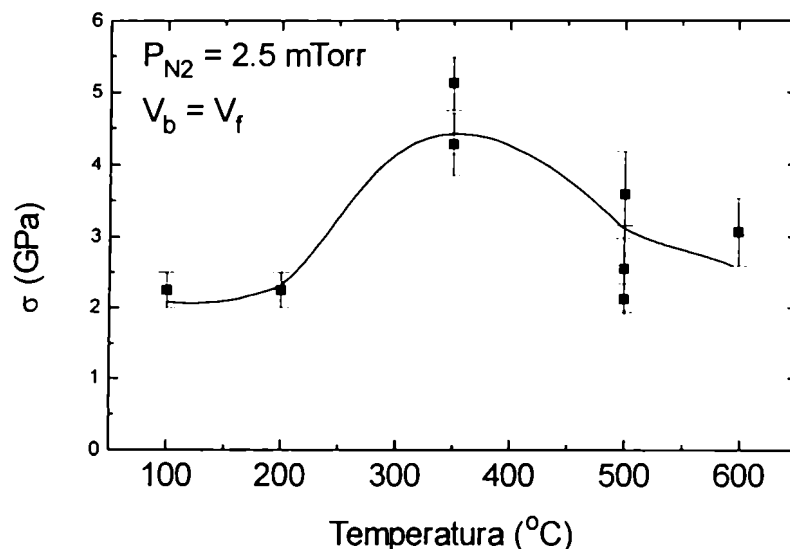


Figura 5.6: Tensiones internas vs. temperatura de sustrato.

En la tabla 5.II se muestran los valores de  $h_{\text{max}}$  y %R en películas depositadas a  $P_{\text{N}_2} = 2,5 \text{ mTorr}$  y distintas temperaturas de sustrato.

Tabla 5.II	$T_s$		
	350 $^{\circ}\text{C}$	500 $^{\circ}\text{C}$	600 $^{\circ}\text{C}$
$h_{\text{max}}$	110 nm	120 nm	135 nm
%R	91%	75%	75%

Las variaciones de  $\sigma$  con la temperatura del sustrato también pueden explicarse por los cambios en la estructura de las películas. Para  $T_s < 200 \text{ }^{\circ}\text{C}$  se observa un bajo nivel de tensiones que, como se mencionó mas arriba, corresponde a una estructura amorfa embebida con pequeños agregados cristalinos. A  $T_s = 350 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , el incremento en  $\sigma$  se puede asociar con una transformación a una estructura tipo fullerenas de alta dureza y elasticidad con planos de geometría híbrida  $sp^2$  curvados y entrecruzados por enlaces de orbitales  $sp^3$ . Cuando  $T_s$  aumenta de 350 $^{\circ}\text{C}$  a 600  $^{\circ}\text{C}$ , la disminución gradual en  $\sigma$  se puede relacionar con una pérdida de enlaces interplanares que lleva a



una estructura gráfica de enlaces bidimensionales, con menos dureza y elasticidad, tal como lo muestran los resultados de la tabla 5.II. Esta transición, que comprende la pérdida de enlaces entre planos gráficos, también ha sido observada para el a-C:H y el a-C por Tamor *et al* [TAM90].

#### V.4 SINTESIS

El incremento de la adherencia de las películas metálicas depositadas sobre vidrio por "ion-plating" con el aumento del calor de formación del óxido sugiere que éste provee la interfaz gradual entre la estructura amorfa del vidrio y la cristalina del metal. Factores inherentes a esa técnica, al exaltar la formación de los óxidos, incrementan fuertemente la adherencia.

La disminución en el coeficiente de fricción en películas delgadas de plata depositadas por "thermal-ion-plating" sobre sustratos cerámicos puede explicarse en términos de su estructura: menor tamaño de grano, mayor uniformidad de los mismos y mejor adherencia que las películas evaporadas en vacío.

Las tensiones internas, dureza y elasticidad de películas de  $CN_x$  depositadas sobre sustratos de Si (100) por "sputter-ion-plating" están influidas por la microestructura de la película:

- las películas depositadas a diferentes tensiones de polarización no variaron su nivel de tensiones internas.
- las películas depositadas a mayores presiones han mostrado un menor nivel de tensiones lo que se debe a una modificación de la estructura, inducida por el cambio en la energía media de los iones que bombardean la película durante el crecimiento.
- las películas depositadas a bajas temperaturas ( $< 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) tienen un bajo nivel de tensiones, asociado a una estructura amorfa. Cuando la temperatura se incrementa a  $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ , se observa un mayor nivel de tensiones, que corresponde a una estructura tipo fullereno. En películas depositadas a temperaturas mayores las tensiones disminuyen, lo que corresponde a la transición a una estructura tipo grafito de enlaces bidimensionales.
- los cambios estructurales también fueron relacionados con los resultados de las nanoindentaciones: la estructura tipo fullerena es mucho mas dura y elástica que la estructura grafitica.

## **VI.APLICACIONES TECNOLOGICAS**

---

### **VI.1 INTRODUCCION**

En la actualidad existe un gran interés en que los parámetros que detecta un sensor sean directamente compatibles con la electrónica asociada para poder ser utilizados en lazos de control y automatización. Además se requiere que sean confiables, de bajo costo y reproducibles para su producción masiva. Estas razones hacen que la tecnología de película delgada ofrezca excelentes posibilidades para su fabricación [ZIM94].

En este capítulo se describen dos aplicaciones tecnológicas en el área de sensores favorecidas por el uso de técnicas de evaporación asistidas por plasma. Se trata de un sensor de temperatura de película delgada de níquel y un sensor de tensiones mecánicas de película delgada de oro.

### **VI.2 SENSOR DE TEMPERATURA**

Si bien los sensores clásicos para medir temperaturas son las termocuplas y las termorresistencias de alambre, éstos dejan dudas respecto al contacto sensor-superficie, sobre todo cuando se trata de materiales tales como vidrio o cerámica. Las termorresistencias de películas delgadas metálicas permiten hacer mediciones superficiales de temperatura de manera precisa, al asegurar un contacto íntimo entre el sensor y la superficie y brindar tiempos rápidos de respuesta debido a su pequeño tamaño [BOL77].

Para un resistor de película delgada metálica de resistividad  $\rho$ , espesor  $t$ , ancho  $w$  y longitud  $l$ , el cambio  $\Delta R$  en resistencia debido a un cambio  $\Delta T$  en temperatura está dado por:

$$\Delta R/R = \alpha \Delta T \quad (6.1)$$

donde  $\alpha$  es el TCR.

La medición de la temperatura será tanto mas sencilla cuanto mayor sea el valor de  $\Delta R$ , lo que implica un alto valor de  $R$ . Como la resistencia está dada por:

$$R = \rho l / w t \quad (6.2)$$

el uso de las películas delgadas, además de ofrecer espesores " $t$ " muy pequeños, tienen la ventaja de poder ser diseñadas por técnicas fotolitográficas. Así se pueden obtener trayectos muy largos y de anchos muy reducidos con los que se logran resistores de valor nominal grande sobre un área muy pequeña.

Para emplear la fotolitografía se requiere una adherencia muy fuerte entre la película y el sustrato. Tradicionalmente, esta adherencia se logra usando una delgada película intermedia que actúa como capa cementadora [BER83,STO86]. El "thermal-ion-plating" permitiría eliminar el uso de la película adhesiva.

Se describe la fabricación y propiedades eléctricas y mecánicas de películas delgadas de níquel depositadas por t-i-p para su uso como sensor de temperatura.

#### *Diseño y fabricación del sensor*

Para delinear el trayecto resistivo se utilizó fotolitografía inversa (figura 6.1). Una máscara de relieve hecha con fotorresina negativa se aplica antes de depositar la película de manera que ésta contacte el sustrato solo en las áreas no cubiertas por la máscara [GLA70].

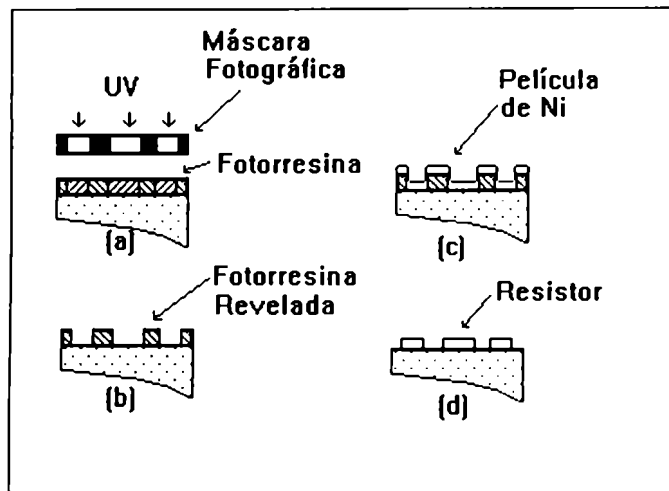


Figura 6.1: Técnica fotolitográfica

El trayecto resistivo tiene 0,3 mm de ancho y 36 mm de longitud, (120 cuadrados) y ocupa un área de 36 mm<sup>2</sup>, incluyendo los contactos eléctricos.

El níquel fue evaporado térmicamente sobre sustratos de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cubiertos con la fotorresina. El equipo de t-i-p utilizado ha sido descrito en el Capítulo II. En este caso, las condiciones de operación fueron:  $V_b = 3\text{kV}$ , densidad de corriente de 0,5 mA cm<sup>-2</sup> en una atmósfera de Ar a 20 mTorr.

Para comparación, resistores de aproximadamente los mismos espesores fueron depositados por evaporación en vacío.

Los contactos eléctricos fueron depositados a través de máscaras de contacto de cobre de 0,5 mm de espesor. Se depositó una película de Cu de 200 nm de espesor, a la que luego se soldaron terminales normalizadas con una aleación de estaño-plomo 60:40. Finalmente se cubrió el sensor con una capa de OSi<sub>x</sub> de 250 nm para protegerlo de una ulterior oxidación. Un efecto adicional de este recubrimiento es evitar que la película se aglomere.

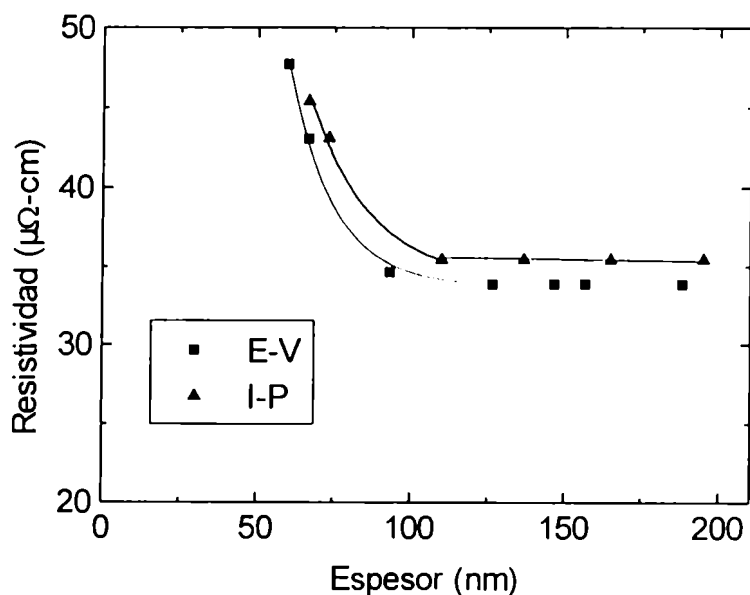
La resistividad fué medida a temperatura ambiente por la técnica de las cuatro puntas y el espesor fue determinado por interferometría de haz múltiple.

Antes de proceder a su calibración los resistores fueron sometidos a un tratamiento térmico de estabilización para eliminar defectos cristalinos y

tensiones internas que pueden producir cambios irreversibles durante su funcionamiento. El tratamiento se hizo en un horno a presión atmosférica durante 3 horas a 160 °C.

*Caracterización del sensor*

En la figura 6.2 se muestra la resistividad vs espesor para películas depositadas por evaporación en vacío y "thermal-ion-plating". Para todos los espesores, la película t-i-p tiene mayor resistividad que la e-v. Se observa que a partir de los 150 nm, la resistividad se mantiene aproximadamente constante.



*Figura 6.2: Resistividad vs. espesor para películas de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtenidas por t-i-p y e-v*

La figura 6.3 muestra la resistividad vs. espesor después del tratamiento de estabilización. Mientras la resistividad de las películas t-i-p decrece un 10 %, la disminución en las películas e-v es mayor, alrededor del 30 %. Después de un segundo tratamiento térmico a la misma temperatura el cambio en la resistividad fué menor al 1 %.

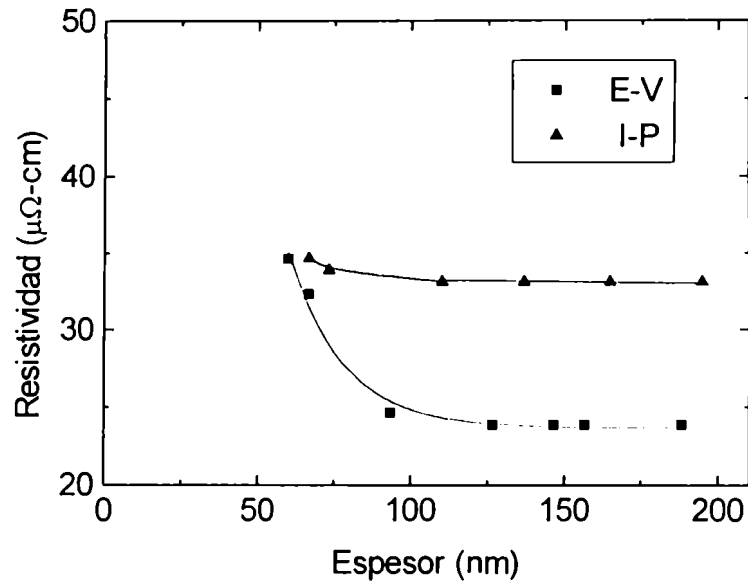


Figura 6.3: Resistividad vs. espesor para películas de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtenidas por t-i-p y e-v después del tratamiento térmico.

Observaciones por TEM mostraron que después del tratamiento de estabilización, el tamaño de grano se incrementó al doble en las películas e-v, mientras que se mantuvo prácticamente igual en las t-i-p.

La resistividad en las películas t-i-p varía muy poco con el espesor para espesores mayores que 150 nm. Luego, a los fines del diseño, éste es el espesor mínimo recomendable.

La Tabla 6.1 muestra los valores promedio del coeficiente térmico de resistencia medidos en el rango 273 a 403 °K para películas sin y con tratamiento térmico.

Tabla 6.1	TCR (ppm/°C)		ΔTCR %
	sin tt	con tt	
e-v	2470	3450	40
t-i-p	2320	2870	24

La medición por el test de rayado (Capítulo V) mostró que la carga crítica es 20 gr para películas evaporadas en vacío y 300 gr para películas depositadas por "thermal-ion-plating". Este aumento significativo de la adherencia es el que permite el uso directo de la técnica fotolitográfica.



### VI.3 SENSOR DE TENSIONES MECÁNICAS

El primer strain-gauge de película delgada fue patentado en 1951 [WIT74]. En su forma más simple consiste en una película obtenida por evaporación en vacío que se deposita directamente sobre la superficie de un sustrato aislador deformable.

En los sensores de tensiones mecánicas (en inglés, "strain gauges") la sensibilidad a las tensiones está caracterizada por el factor extensométrico  $G$ , definido como:

$$G = \frac{dR/R}{dl/l} = (1+2\nu) + \frac{d\rho/\rho}{dl/l} \quad (6.3)$$

donde  $R$  es la resistencia del sensor,  $\nu$  el coeficiente de Poisson,  $\rho$  la resistividad y  $dl/l = \varepsilon$  la deformación. En esta ecuación el término  $(1+2\nu)$  representa un efecto puramente geométrico que corresponde a un aumento de la longitud y una disminución de la sección transversal. El término  $\frac{d\rho/\rho}{dl/l}$  representa el cambio de resistividad debido a la deformación elástica aplicada [PAR63].

Cuando se trata de películas delgadas continuas, la resistividad prácticamente no varía con las tensiones aplicadas y el factor extensométrico se debe únicamente al cambio de geometría. Para la mayor parte de los metales  $\nu$  está comprendido entre 0,25 y 0,45 y por lo tanto el factor extensométrico tiene un valor entre 1,5 y 1,9.

Se ha demostrado teórica y experimentalmente que las películas metálicas discontinuas tienen factores extensométricos uno o dos órdenes de magnitud mayores que los observados en sensores de película delgada continua [PAR63,MEI67]. La conducción eléctrica en estas películas involucra dos mecanismos: transporte de bandas dentro de las islas y transporte de electrones por efecto túnel entre ellas [NEU62]. El efecto túnel aumenta, por una parte la resistividad y por otra la sensibilidad a las tensiones pues la

deformación elástica incrementa la separación entre islas disminuyendo la corriente túnel.

La mayor sensibilidad a las tensiones mecánicas de las películas discontinuas ha promovido un considerable interés en la investigación teórica [PAR63,MEI67,WIT72,VEC79] y experimental [PAR63,WIT72,MEI72,NIS73,TRA86]. Sin embargo, su uso está restringido por:

-falta de reproducibilidad debido a la movilidad atómica y a la coalescencia de las islas en las primeras etapas de crecimiento.

-falta de estabilidad en el largo plazo debido a la aglomeración de la película durante el funcionamiento.

Con el fin de mejorar reproducibilidad y estabilidad se aplicó la técnica de t-i-p para depositar las películas discontinuas de oro. Se midieron la resistencia laminar y el factor extensométrico y se los correlacionó con la microestructura.

#### *Detalles experimentales*

El equipo y las condiciones usadas son los descritos en el Capítulo II. El oro fue evaporado térmicamente sobre Kapton y CINA. El Kapton se eligió debido a su flexibilidad, resistencia química y térmica (hasta 400 °C) como así también por su baja absorción de humedad. Los depósitos sobre el CINA fueron recubiertos con una delgada capa de carbon, flotados en agua y montados en grillas para su observación por microscopía electrónica de transmisión (TEM). El tamaño de las islas y su separación fue medida en las micrografías.

El factor extensométrico fue determinado por el método del cantilever. Se empleó una viga de acero ( $50 \times 1,5 \times 0,22$ )  $10^{-2}$  m fija en un extremo, a la que se aplicaron cargas en su extremo libre. Sensores de ( $0,5 \times 6$ )  $10^{-2}$  m se pegaron a  $34 \cdot 10^{-2}$  m del extremo libre y el cambio en resistencia se midió

utilizando un comparador de resistencias General Radio mod. 1654. El factor G se calculó como:

$$G = \frac{Ebd^2}{6Wl} \frac{\Delta R}{R} \quad (6.4)$$

donde E es el módulo de Young de la viga, b su ancho, d su espesor y l es la distancia entre el centro del sensor y el punto de aplicación de la carga W.

### Mediciones y discusión

La figura 6.4 muestra la variación del factor extensométrico G en función de la resistencia laminar  $R_l$  para películas t-i-p. La forma de la curva es similar a las observadas para películas de oro e-v [PAR63,MEI67,NIS73].

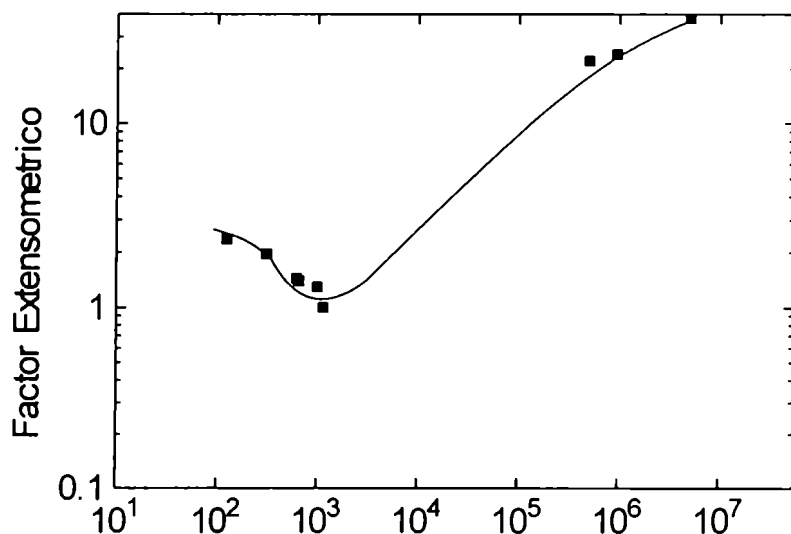


Figura 6.4: Factor extensométrico vs. resistencia laminar para películas t-i-p

Para valores de  $R_l$  bajos (películas filamentosas) el valor de G a medida que  $R_l$  disminuye tendiendo al valor de una película continua ( $\approx 2$ ). Después

La variación del factor extensométrico con la resistencia laminar puede ser explicado en función de la estructura de las películas (ver Capítulo III). Cuando la estructura es discontinua la conducción es por efecto túnel y el valor de  $G$ , al igual que  $R_i$ , es función de la distancia entre islas. Cuando las islas se empiezan a interconectar, se observa un mínimo porque el mecanismo de conducción se vuelve mixto: efecto túnel y conducción a través de trayectos metálicos continuos. A partir de ahí, el valor de  $G$  aumenta en la medida en que aumenta la interconexión de los filamentos hasta llegar al máximo para la película continua.

En la figura 6.5 se observa la variación relativa de resistencia  $\Delta R/R$  vs. deformación  $\varepsilon$  para un sensor de 7 nm de espesor. La resistencia varía linealmente y no se observa histéresis.

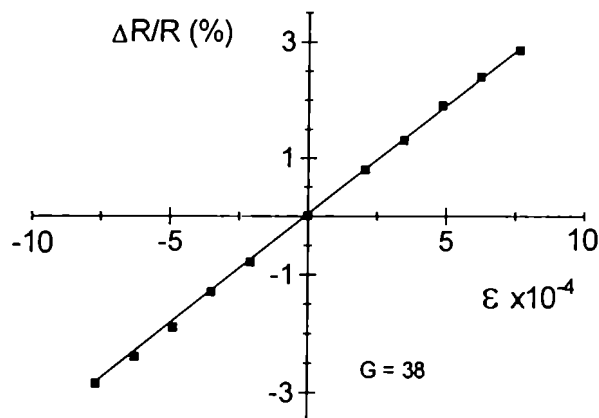


Figura 6.5: Variación relativa de resistencia vs. deformación para películas t-i-p.

En contraste con los obtenidos con películas evaporadas en vacío [MEI72,TRA86,STO75] , los sensores t-i-p exhiben muy buena estabilidad temporal y reproducibilidad. Esto se logra porque la técnica contribuye a inmovilizar los granos y provee uniformidad de tamaño y forma de las islas.

#### VI.4 SINTESIS

Se ha mostrado que es posible obtener una termorresistencia de níquel depositando directamente la película sobre el sustrato por "thermal-ion-plating". La fuerte adherencia permite el uso de la técnica fotolitográfica sin necesidad de depositar películas adhesivas intermedias. La resistividad de las películas t-i-p es mayor que la de las películas obtenidas por evaporación en vacío, lo que permite diseñar sensores mas pequeños.

Se encontró que el "thermal-ion-plating" permite obtener sensores de tensiones mecánicas de películas delgadas discontinuas con estructuras estables y reproducibles. Para un sensor de 7 nm de espesor, se midió un factor extensométrico  $G = 38$ , mucho mayor que el de un sensor de película delgada metálica continua.

## VII : CONCLUSIONES

---

En este trabajo se han estudiado las propiedades estructurales, eléctricas y mecánicas de películas delgadas obtenidas por dos métodos de evaporación asistidos por plasma: "thermal ion plating", para el depósito de especies metálicas simples y "sputter-ion-plating" para el depósito de moléculas compuestas

### *Películas depositadas por "thermal-ion-plating"*

Esta configuración se usó para estudiar la influencia de un plasma en la microestructura de películas metálicas y en las propiedades eléctricas (resistividad, coeficiente térmico de resistividad) y mecánicas (adherencia y coeficiente de fricción).

- A través de un cálculo de las energías involucradas en el proceso se concluyó que el flujo de partículas bombardeantes del sustrato y la película está constituido por un pequeño número de iones energéticos y un número mucho mas grande de neutros energizados. La energía media de los iones y neutros es del orden de los cientos de electron-volt.
- Las observaciones por microscopía electrónica mostraron que se producen varias características únicas de nucleación y crecimiento, obteniéndose una película continua de granos pequeños y uniformes en tamaño y forma.
- Se pudo obtener crecimiento epitaxial con sustrato a temperatura ambiente.
- A diferencia de las películas evaporadas en vacío, el tamaño final de grano no depende del espesor y puede ser controlado variando la tensión de polarización. No se observó influencia de la densidad de corriente en el tamaño de grano. La implicancia tecnológica de este resultado es importante:

utilizando esta técnica es posible depositar películas metálicas policristalinas con una resistividad determinada por la tensión de polarización.

- A través de un cálculo teórico acerca de la validez de la regla de Matthiessen en películas delgadas continuas, se mostró que no hay desviación si se tiene en cuenta únicamente el mecanismo de dispersión en límite de grano. En cambio, cuando se considera el mecanismo de dispersión de electrones en la superficie, hay desviación y es más pronunciada para pequeños valores del parámetro de specularidad.

- Las propiedades mecánicas también se modifican. El incremento de la adherencia de películas metálicas depositadas sobre vidrio pudo ser explicado por factores inherentes al método que exaltan la formación de una capa de óxido. La disminución del coeficiente de fricción de películas de plata sobre sustratos cerámicos pudo explicarse en términos de la microestructura.

Los resultados descriptos fueron utilizados para el desarrollo de dos aplicaciones tecnológicas:

- Fue posible usar técnicas fotolitográficas para obtener termorresistencias de níquel sin necesidad de una película adhesiva intermedia. Como además la resistividad de las películas es mayor que la obtenida por evaporación en vacío, se pudieron diseñar sensores más pequeños.

- Se obtuvieron sensores de tensiones mecánicas de películas delgadas discontinuas con altos factores extensométricos y estructuras estables y libres de derivas.

#### *Películas depositadas por "sputter-ion-plating"*

Esta configuración se utilizó para tratar de obtener la fase  $\beta$ - $C_3N_4$  por el depósito reactivo de carbono en presencia de un plasma de nitrógeno. El estudio se centró en analizar la influencia de los parámetros del depósito (tensión de polarización del sustrato, presión de nitrógeno y temperatura de sustrato) en la composición y estructura de la película (concentración de nitrógeno y tipo de enlaces de los átomos de carbono y nitrógeno) y cómo esa estructura determina las propiedades mecánicas (tensiones internas, dureza y elasticidad).

- La tensión de polarización no influye en la concentración de nitrógeno de la película. En cambio, determina la proporción de enlaces híbridos  $sp^2$  y  $sp^3$ , como lo mostró la espectroscopia EELS.

- Cuando se analizó la influencia de la presión de nitrógeno se encontró que el aumento de presión produce una modificación de la estructura, inducida por el cambio en la energía media de los iones que bombardean la película. También produce un aumento de la concentración de nitrógeno en la película pero no llega a ser la estequiométrica.

- La temperatura del sustrato mostró ser el factor de mayor influencia en la estructura de las películas. A bajas temperaturas ( $< 200\text{ }^\circ\text{C}$ ), la estructura es amorfa con pequeños agregados cristalinos. Cuando se incrementa a  $350\text{ }^\circ\text{C}$ , la película tiene una estructura de planos curvados de orbitales híbridos  $sp^2$  y enlaces interplanares de orbitales  $sp^3$ . A temperaturas mayores se produce nuevamente una transición a una estructura de enlaces bidimensionales.

Las tensiones internas, dureza y elasticidad dependen de la estructura de la película. La estructura tipo fullereno es mas dura y elástica que la estructura grafitica.

Si bien no se pudo obtener la fase  $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ , las películas tipo fullereno mostraron propiedades mecánicas muy interesantes: son recubrimientos duros y elásticos, o sea que a su propiedad de resistencia al desgaste unen la de absorber deformaciones.



## **Apéndice**

### **A.CONDUCTIVIDAD ELECTRICA EN PELICULAS DELGADAS METALICAS CONTINUAS: REVISION CRITICA 1985-1994**

---

#### **A.1 INTRODUCCION**

En el año 1987 J.B.Thompson [A1] publicó en Thin Solid Films una recopilación y análisis crítico de todos los trabajos allí publicados entre 1961 y 1984 que utilizan distintas teorías de conductividad eléctrica en películas delgadas. Ese estudio lo llevó a la conclusión de que la mayoría de los trabajos publicados "podrían ser considerados cuestionables", en coincidencia con un artículo publicado por Sambles [A2] en 1983.

En este apéndice se completa el trabajo de Thompson haciendo el mismo análisis crítico para el período 1985-1994. También se estudia la influencia del trabajo de Sambles en los artículos publicados en ese período.

#### **A.2 ANALISIS 1985-1994**

##### *Criterios de Clasificación*

Los trabajos publicados fueron seleccionados siguiendo los mismos criterios de Thompson:

- i) Solo se incluyen trabajos publicados en Thin Solid Films en el período 1985-1994 y trabajos de otras revistas que sean referencias de los primeros.
- ii) El trabajo debe incluir al menos un modelo teórico relacionado con la resistencia eléctrica, el coeficiente térmico de resistividad o el poder termoeléctrico de películas delgadas metálicas continuas.

- iii) El trabajo debe informar resultados que surjan de comparar resultados experimentales con un modelo y debe haber evidencia firme de los datos y la comparación realizada (por ejemplo, un gráfico con los datos y una curva de ajuste).
- iv) Debe dar como resultado el valor de al menos un parámetro eléctrico.

### *Resultados*

Se encontraron en el periodo 1985-1994 veintiseis trabajos [A3-A28] que cumplieran con los criterios enunciados. Todos ellos informan datos sobre resistividad, cuatro informan además el coeficiente térmico de resistividad [A5,A7,A10,A13] y dos el poder termoeléctrico [A10, A28].

La Tabla A-I muestra un análisis de: a) los modelos teóricos empleados, b) el método de procesamiento de datos utilizado, c) la estimación o cálculo de errores. Se incluyen los resultados de Thompson para observar tendencias.

En esta tabla los modelos teóricos han sido clasificados en dos grandes grupos. El primer grupo (FS) incluye todos los modelos que tratan la dispersión de electrones en la superficie de la película y que derivan del modelo que Fuchs publicó en 1928 [A29] y que Sondheimer [A30] mejoró en 1950. Este grupo está dividido en FS exacto, FS aproximado (cuando se usa una aproximación para películas muy delgadas o muy gruesas, como la fórmula (4.5) del Capítulo IV) y otros modelos que son una extensión, por ejemplo, el de Soffer y Namba [A2].

El segundo grupo (MS) incluye los modelos que tratan la dispersión de electrones en límite de grano, como fue propuesto en el modelo de Mayadas y Shatzkes [A31] en 1969. Este grupo se divide también en tres partes: MS exacto, MS aproximado (usando la fórmula (4.11) del Capítulo IV) y otros modelos que son extensiones, por ejemplo, el modelo de Wedler-Wissman y Tellier [A2].

TABLA A-I	1961-1984		1980-1984		1985-1994	
	(80 artículos)		(22 artículos)		(26 artículos)	
	Frec.	%	Frec.	%	Frec.	%
<i>(a) Modelo empleado</i>						
FS exacto	25	31	1	5	2	8
FS aproximado	34	42	11	50	9	35
Otros modelos FS	8	10	6	14	4	15
MS exacto	4	5	2	9	3	12
MS aproximado	7	9	3	14	7	27
Otros modelos MS	14	18	8	36	4	15
<i>(b) Métodos de procesamiento</i>						
"Ajuste a ojo" de relación exacta	26	32	4	18	4	15
"Ajuste a ojo" de relación aprox.	18	22	7	32	18	69
Ajuste computacional	10	12	4	18	3	12
Otros	4	5	1	5	1	4
<i>(c) Estimación de errores</i>						
	13	16	3	14	6	23

Los métodos para el procesamiento de la resistividad, coeficiente térmico de resistividad y poder termoeléctrico han sido categorizados en la Tabla A-I bajo tres títulos:

- i - "ajuste a ojo" a una relación exacta, cuando los datos se grafican y se comparan con curvas obtenidas a partir de modelos teóricos.
- ii - "ajuste a ojo" a una relación aproximada, cuando los datos se grafican y se comparan con curvas obtenidas a partir de una aproximación de un modelo teórico.
- iii - parámetros calculados por un ajuste directo a una relación exacta, cuando el ajuste se hace a través de métodos computacionales.

El análisis de la Tabla A-I muestra que:

- Las aproximaciones de FS son todavía las mas populares.
- Los métodos de "ajuste a ojo" son los mas usados.

- Hay muy pocos trabajos que incluyen estimación de errores.

Según Greene [A32], actual Editor en Jefe de Thin Solid Films, esta revista es "la mayor publicación en el área de películas delgadas" y ella "está en posición única para reflejar los desarrollos del área". Por esta razón, los trabajos recopilados por Thompson (1961-1984) [A1] y en este apéndice (1985-1994) pueden ser considerados como indicativos de la cantidad publicada en función de las últimas décadas (figura A-1).

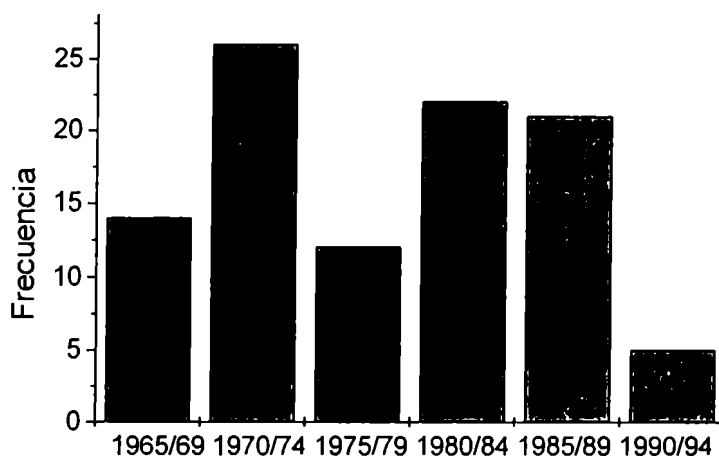


Figura A-1: Cantidad de trabajos experimentales publicados en Thin Solid Films y referencias de esos artículos vs. año de publicación (Datos 1965-1984 tomados de la Ref. [A1])

### A.3 INFLUENCIA DE SAMBLES

En 1983 Sambles [A2] publicó en Thin Solid Films un trabajo donde hacía una revisión de los modelos de conductividad en películas delgadas y analizaba críticamente trabajos de otros autores. Sambles descubrió que en la mayoría de los trabajos experimentales donde se analizaba la conductividad eléctrica de películas delgadas metálicas policristalinas, el efecto de dispersión en borde de grano había sido ignorado. También estableció una lista de siete

puntos que, según él, debían seguirse en el futuro para que la aplicación de los modelos teóricos fuera correcta. En el mismo número en que se publicó este artículo, Zemel [A33], quien en ese momento era el editor en jefe de Thin Solid Films, recomendaba que en el futuro dichos puntos debían tenerse en cuenta para publicar artículos en esa revista.

La lista establecía:

- 1- conocer la morfología de las películas para estimar la dispersión de electrones en borde de grano - la microscopía electrónica es esencial.
- 2- analizar los datos en un rango amplio de temperatura para distinguir la dispersión de electrones en borde de grano de la dispersión de electrones en superficie.
- 3- tomar en cuenta que las contribuciones de las dos superficies de la película son distintas.
- 4- tener alguna idea de la rugosidad de las superficies de la película.
- 5- considerar que la teoría de Fuchs es válida para superficies extremadamente rugosas o para muestras donde el espesor es menor que el libre camino medio de los electrones.
- 6- tener en cuenta que toda dependencia de la resistividad inversamente proporcional al espesor se debe a bordes de grano y no es una consecuencia de la dispersión de electrones en superficie (ver punto 5).
- 7- considerar que es dudoso poder obtener valores precisos de la resistividad, la rugosidad de la película y del coeficiente de dispersión de electrones en borde de grano si no se analizan y modelan los defectos.

De los veintiseis artículos analizados, fué posible concluir que la recomendación de Zemel ha sido ignorada en practicamente casi todos ellos. Solo de Vries (que publicó seis trabajos [A11,A12,A15,A16,A20,A21]) ha seguido algunos de los puntos de Sambles. Existen además dos trabajos donde las consideraciones de Sambles fueron rechazadas: en el primero porque los autores "no creen que su resultado sea incorrecto" al usar la teoría de Fuchs-Sondheimer en películas policristalinas [A8], y en el segundo porque

ellos afirman (pero no demuestran) que en sus películas policristalinas "la resistividad no está causada por dispersión en borde de grano" [A13].

De acuerdo a una búsqueda realizada en Science Citation Index [A34], el trabajo de Sambles fue citado hasta fines de 1994 en 41 publicaciones de diversas revistas, pero al ser revisadas se constató que en la gran mayoría solo figuraba como referencia para discusión de teorías de conductividad.

#### **A.4 SÍNTESIS**

La revisión bibliográfica ha hecho evidente la complejidad que tiene esta particular área de la física y la falta de un análisis experimental completo de todos los factores que afectan las propiedades eléctricas de películas delgadas metálicas continuas. Estas afirmaciones se basan en las siguientes consideraciones:

- Si bien en los experimentos realizados por de Vries se han estudiado algunos metales evaporados en vacío, existen parámetros que no han sido exhaustivamente analizados, tales como variación de tamaño de grano, efecto de tratamientos térmicos o de la temperatura del sustrato, comparación con otras técnicas de depósito.
- La estructura y morfología de las películas así como la rugosidad superficial de las mismas raramente han sido caracterizadas por técnicas tales como microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (secciones transversales), difracción de electrones y microscopía de efecto tunel [A26-A28].
- La dispersión de electrones por borde de grano en casi todos los casos no ha sido tomada en cuenta a pesar que en general se estudian películas policristalinas.

- Una película delgada contiene gran número de imperfecciones y asociadas a esas imperfecciones existen distintos tipos de dispersión de electrones. Si bien algunos investigadores han considerado la influencia de los defectos en la resistividad de las películas [A4, A27, A28], no existe todavía un análisis completo del papel de los defectos en la dispersión de electrones [A2,A35, A36].

## REFERENCIAS

- [A1] J.B. Thompson, Thin Solid Films, 150 (1987) 145.
- [A2] J.R. Sambles, Thin Solid Films, 106 (1983) 239.
- [A3] J.P.Chauvineu y C.Marliere, Thin Solid Films, 125 (1985) 25.
- [A4] H.Hoffmann, J.Vancea y U.Jacob, Thin Solid Films, 129 (1985) 181.
- [A5] P.Rénucci, L.Gaudart, J.Pétrakian y D.Roux, Thin Solid Films, 130 (1985) 75.
- [A6] K.Hieber, Thin Solid Films, 130 (1985) 125.
- [A7] V.B. Loboda, I.E. Protsenko y M.D. Smolin, Phys.Met, 5 (1985) 951.
- [A8] W.Schlemminger y D.Sark, Thin Solid Films, 137 (1986) 49.
- [A9] F.Parmigianni, E.Kay, T.C.Huang, J.Perrin, M.Jurich y J.D.Swalen, Phys.Rev. B, 33(1986) 879.
- [A10] J.B.Thompson, Thin Solid Films, 150 (1987) 163.
- [A11] J.W.C. de Vries, Thin Solid Films, 150 (1987) 201.
- [A12] J.W.C. de Vries, Thin Solid Films, 150 (1987) 209.
- [A13] D.Scumacher, Thin Solid Films, 152 (1987) 499.
- [A14] Y.Shiroischi, C.Sellers, J.Hilliard y J. Ketterson, J.Appl.Phys. 62 (1987) 3694.
- [A15] J.W.C. de Vries, J.Phys.F:Met. Phys. 17(1987) 1945.

- [A16] J.W.C. de Vries, J.Phys.F:Met. Phys. 17(1987) 2403.
- [A17] U.Jacob, J.Vancea y H.Hoffman, Phys. Rev. B, 35(1987) 6435.
- [A18] J.Vancea, S.Pukowietz, G.Reiss y H.Hoffman, Phys. Rev. B, 35(1987) 9067.
- [A19] W.Schlemminger y D.Stark, Surf.Sci, 189/190 (1987) 1103.
- [A20] J.W.C. de Vries, Thin Solid Films, 167 (1988) 25.
- [A21] J.W.C. de Vries, J.Phys.F:Met. Phys. 18(1988) 2635.
- [A22] J.W.C. de Vries, Solid Stat. Com., 65 (1988) 201.
- [A23] U.Jacob, J.Vancea y H.Hoffman, J.Phys. Condens.Matter 1 (1989) 9867.
- [A24] N. Artunç, S.Selvi, y Z Öztürk, Thin Solid Films 221 (1992) 207.
- [A25] S.Y.Mar, J.S.Liang, C.Y.Sun y Y.Huang, Thin Solid Films 238 (1994) 158.
- [A26] D.Hecht y D. Stark, Thin Solid Films 238 (1994) 258.
- [A27] M.A. George y W.S. Glaunsinger, Thin Solid Films 245 (1994) 215.
- [A28] R.S.Schepis, L.J.Matienzo, F.Emmi, W.Unertl y K.Schröder, Thin Solid Films 251(1994) 99.
- [A29] K.Fuchs, Proc.Cambridge. Philos. Soc., 34 (1938) 100.
- [A30] E.H. Sondheimer, Phys.Rev., 80(1950) 401.
- [A31] A.F.Mayadas, M.Shatzkes y J.F.Janak, Appl.Phys.Lett., 14 (1969) 345.
- [A32] J.Greene, Thin Solid Films 199 (1991) vii.
- [A33] J.N.Zemel, Thin Solid Films, 106 (1983) 239.
- [A34] Datos obtenidos de "Science Citation Index", Institute for Scientific Information, Inc., Philadelphia (volúmenes 1985-1994).
- [A35] C.R.Tellier y A.J. Tossier, "Size Effects in Thin Films", Elsevier Scientific Publishing Co., Amsterdan (1982), Capítulo 1.
- [A36] M.Ohring, "The Materials Science of Thin Films", Academic Press, Inc, San Diego (1992), Chapítulo 10.



## AGRADECIMIENTOS

---

En primer lugar quiero expresar mi cariño y mi mas sincera gratitud a la Prof. Rosa Zimmerman, por su constante apoyo, estímulo y disposición frente a las dificultades que fueron surgiendo en el camino, por las innumerables y fructíferas discusiones acerca del mundo de las películas delgadas y del mundo real, y por ser como es.

Al Dr. Ricardo Aragón, por sus comentarios esclarecedores y al Lic. Ing. Pablo Alonso, por su permanente colaboración.

Al Ing. Daniel Latorre, no solo por enseñarme todos sus trucos y secretos acerca del "ion plating" y la tecnología del vacío, sino también por sus aportes y sugerencias a lo largo del desarrollo de esta tesis.

Al Prof. Jan-Eric Sundgren, director del Laboratorio de Películas Delgadas de la Universidad de Linköping, Suecia, quien me concedió el privilegio de poder desarrollar parte de la tesis en uno de los mas importantes laboratorios del mundo en esta área. Hago extensivo el agradecimiento a todos los integrantes de ese laboratorio, especialmente al Dr. Weitao Zheng, quien con mucha paciencia compartió toda su experiencia acerca del depósito y caracterización de las películas de  $CN_x$ .

Al Dr. Ivan Ivanov, a quien tuve la suerte de conocer en Suecia, que me enseñó la física del plasma en el "sputtering", y con quien tuve enriquecedoras discusiones en diversos aspectos de la ciencia y la vida.

A la Dra. Victoria Beckeris, por su ayuda como consejera de estudios y por haber me permitido realizar las mediciones de resistividad a bajas temperaturas en su laboratorio.

A Sebastián Polidor y Antonio Sangiovanni, por la colaboración en el desarrollo de los equipos de medición tribológicos y en las tediosas mediciones de adherencia y fricción.

A todas aquellas personas, ya amigos, que por su desinteresada colaboración han hecho posible la realización de este trabajo.

Y en este último párrafo quiero agradecerle a Françoise quien, desde que entró a mi vida hace algo mas de un año, me alentó para finalizar este trabajo y le dió un nuevo significado a mi existencia.

## REFERENCIAS

---

- [AND91] T.D.Andreadis, M.Rosen y J.Sprague, Mat.Res.Soc.Symp.Proc. **202**(1991) 283-288.
- [ARM84] D.G.Armour, H.Valisadeh, F.A.Soliman and G.Carter, Vacuum **34**(1984) 295-300.
- [ARN90] R.D.Arnell, Surf.Coat.Tech. **43/44**(1990) 674-687.
- [BAG89] J.Baglin, en en "Handbook of Ion Beam Processing Technology", editores J.Cuomo y S.Rosnagel, Noyes Pub, N.Jersey (1989) Capítulo 14.
- [BAS59] G.A.Basset, W.Menter y D.W.Pashley, en "Structure and Properties of Thin Films", John Wiley & Sons, N.York (1959) 11-45.
- [BEN61] P.Benjamin y C.Weaver, Proc.Roy.Soc. A **261**(1961) 516-537.
- [BER83] T.M.Berlicki, M.Blasiak y E.Prociow, 4th European Hybrid Microelectronics Conference, Copenhagen (1983) 178-183.
- [BER90] B.S.Berry and W.C.Pritchett, J.Appl.Phys. **67**(1990) 3661-3669.
- [BOL77] B.Bolker y P.Sidles, J.Vac.Sci.Technol **14**(1977)205-209.
- [BOW64] F.P.Bowden y D.Tabor, "The Friction and Lubrication of Solids", Oxford Press, London (1964). Capítulo VI.
- [BOY95] K.J.Boyd, S.S.Todorov, J.Kulik and J.Rabalais, J.Vac.Sci.Technol **A13** (1995) 2110-2122.
- [BOX90] R.Box, A.Matthews, C.Deshpandy, S.Goldsmith, R.Avni y E.Pfender, Guest Editorial, IEEE Trans.Plasm.Sci. **18**(1990) 845.
- [BRA73] W.A.Brantley, J.Appl.Phys. **44**(1973) 534-535.
- [BUN82] R.F.Bunshah en, "Deposition Technologies for Films and Coatings", Ed. R.Bunsha, Noyes Publications, New Jersey, 1982. Capítulo 1.
- [BUN90] R.F.Bunshah, IEEE Trans.Plasm.Sci. **18**(1990) 846-854.
- [CAM70] D.S.Campbell en "Handbook of Thin Film Technology", L.Maissel and R.Glang eds, Mc Graw-Hill Book Company, New York (1970) Capítulo 12.
- [CHA74] B.N.Chapman, J.Vac.Sci.Technol **11**(1974) 106-113.
- [CHO66] K.L.Chopra, J.Appl.Phys. **37**(1966) 3405-3410.

## REFERENCIAS

- [CHO69] K.L.Chopra, "Thin Film Phenomena", Mc. Graw-Hill Book Company, New York (1969). Capitulo VI.
- [CHE92] M.Chen, X.Lin, Y.Chung, M.Wong y W.Sproul, Surf.Coat.Tech. **54/55**(1992) 360-364.
- [CHE93] M.Chen, D.Li, X.Lin, M.Wong y W.Sproul, J.Vac.Sci.Technol. **A11**(1993) 521-524.
- [COU74] T.J.Couts, "Electrical Conduction in Thin Metal Films", Elsevier Scientific Publishing Company, New York (1974), Chapter 6 and 7.
- [DAV63] W.D.Davis y T.A.Vanderslice, Phys.Rev. **131**(1963) 219-228.
- [DAV94] C.A.Davis, D.R.McKenzie, Y.Yin, E.Kravtchinskaia, G.Amaratunga and V.S.Veerassamy, Phil.Mag. **B69** (1994) 1133-1140.
- [ERC90] R.A.Erck, A.Erdemir and G.R.Frense, Surf.Coat.Technol. **43/44**(1990) 577-587.
- [FAN90] K.Fancey y A.Matthews, IEEE Trans.Plasm.Sci. **18**(1990) 869-877.
- [GAW89] D.T.Gawne y U.Ma, Wear **129**(1989) 123-142.
- [GLA70] R.Glang y L.Gregor, en "Handbook of Thin Film Technology", L.Maissel and R.Glang eds, Mc Graw-Hill Book Company, New York (1970) Capitulo 7.
- [GRI93] A.Grill y V.Patel, Diam.Rel.Mater. **2**(1993) 1519-1524.
- [HAL83] J.Halling, Thin Solid Films **108**(1983) 103-115
- [HAR84] J.M.Harper, J.Cuomo y H.Kaufman, en "Ion Beam Modification of Surfaces", editores O.Auciello y R.Kelly, Elsevier, Amsterdam (1984) Capitulo 4.
- [HED95] "Handbook of Auger Electron Spectroscopy", C.Hedberg editor, Physical Electronics Inc., Minnesota (1995).
- [HOF95] H.Hofsäss y C.Ronning, ASM Proc.Int.Conf.BeamProces., Cleveland (1995) 1-28.
- [HOL70] L.Holand en "Vacuum Deposition of Thin Films", Chapman and Hall Ltd., London (1970). Capitulo 4.
- [HUA85] T.C.Huang, G.Lim, F.Parmigiani y E.Kay, J.Vac.Sci.Technol **A3**(1985) 2161-2166.
- [HUL94] L.Hultman y J.-E.Sundgren, en "Hard Coatings: For Wear Reduction, Corrosion/Erosion Protection, and Biomaterials", R.F.Bunshah editor, Noyes Publ., N.York (1994). Capitulo 6.
- [JEN93] M.Jeng y L.Yan, Wear **161**(1993) 111-119.
- [KAY89] E.Kay y S.Rossnagel, en "Handbook of Ion Beam Processing Technology", editores J.Cuomo y S.Rossnagel, Noyes Pub, N.Jersey (1989) Capitulo 10.

## REFERENCIAS

- [KHA70] I.H.Khan, en Handbook of Thin Film Technology, L.Maissel and R.Glang eds, Mc Graw-Hill Book Company, New York (1970) Capítulo 10.
- [KON92] M.Konuma, "Film Deposition by Plasma Techniques", Springer-Verlag, Berlin (1992). Capítulo 1.
- [LEO75] W.F. Leonard and S.F. Lin, Thin Solid Films **28**(1975) L9-L12.
- [LI93] D.Li, Y.Chung, M.Wong y W.Sproul, J.Appl.Phys. **74**(1993) 219-223.
- [LIU89] A.Y.Liu y M.L.Cohen, Science **245**(1989) 841-842.
- [MAI70] L.I. Maissel, en "Handbook of Thin Film Technology", L.Maissel and R.Glang eds, Mc Graw-Hill Book Company, New York (1970) Capítulo 13.
- [MAR77] C.Martinson, P.Nordlander y S.Karlsson, Vacuum **27**(1977) 119-123.
- [MAT64] D.M.Mattox, Electrochem.Technol. **2**(1964) 295-298.
- [MAT73] D.M.Mattox, J.Vav.Sci.Technol **10**(1973) 47-52.
- [MAT73b] D.M.Mattox, Thin Solid Films **18**(1973) 173-186.
- [MAT82] D.M.Mattox, en "Deposition Technologies for Films and Coatings", Ed. R.Bunsha, Noyes Publications, New Jersey, 1982. Capítulos 3 y 6.
- [MAY69] A.F. Mayadas, M.Shatzkes and J.F.Janak, Appl. Phys. Lett **14** (1969) 345-347.
- [MAY70] A.F. Mayadas and M.Shatzkes, Phys. Rev. **B1**(1970) 1382-1389.
- [MAY93] E.A.Maydell, E.Dunlop, J.Haupt y W.Gissler, Diam.Relat.Mater. **2**(1993) 873-878.
- [MEI67] Z.H.Meiksin y R.A.Hudzinski, J.Appl.Phys. **38**(1967) 4490-4494.
- [MEI72] Z.H. Meiksin, E.J.Stolinski, H.B.Kuo, R.A.Mirchandani y K.J.Shah, Thin Solid Films **12**(1972) 85-88
- [MIT76] K.L.Mittal, Electrocomp.Sci.Technol. **3**(1976) 21-42.
- [NEU62] C.A.Neugebauer and M.B.Webb, J.Appl.Phys. **33**(1962) 74-82.
- [NEU70] C.A.Neugebauer, en "Handbook of Thin Film Technology", L.Maissel and R.Glang eds, Mc Graw-Hill Book Company, New York (1970) Capítulo 8.
- [NIE89] I.Nieminen, P.Andersson y K.Holmberg Wear **130**(1989) 167-178.
- [NIN90] X.J.Ning, K.Lagerlof y J.DiCarlo, J.Mater.Res. **5**(1990) 2865-2876.
- [NIS73] M.Nishiura, S.Yohda y A.Kinbara, Thin Solid Films **15**(1973)133-139.
- [NIU93] C.Niu, Y.Lu y C.Lieber, Science **261**(1993) 334-337.
- [NOY95] I.C.Noyan, T.C.Huang y B.York, Critical Reviews in Solid Statate and Material Sciences **20**(1995) 125-177.

REFERENCIAS

- [OHR92] M.Ohring, en "The Materials Science of Thin Films", Academic Press INC, Boston, 1992. Capítulos 3 y 4.
- [PAL68] P.Palmberg, C.Todd y T.Rodhin, J.Appl.Phys. **39**(1968) 4650-4662.
- [PAR63] R.L.Parker y A.Krinsky, J.Appl.Phys. **34**(1963) 2700-2708.
- [PAR86] F.Parmigiani, E.Kay, T.C.Huang y J.D.Swalen, Phys. Rev. **B33**(1986) 879-888.
- [PAS65] D.W.Pashley, Advanc.Phys **14**(1965) 327-416.
- [PAS70] D.W.Pashley, Recent Progress in Surface Science **3**(1970) 23-69.
- [PAT71] T.J.Patrician y C.M.Wayman, Phys.Stat.Sol.(a) **6**(1971) 461-471.
- [PED91] C.Peden, K.Kidd and N.Shin, J.Vac.Sci.Technol.**A9**(1991) 1518-1524.
- [PET88] I.Petrov, V.Orlinov, I.Ivanov y J.Kourtev, Contrib.Plasma Phys. **28**(1988) 157-167.
- [PET89] I.Petrov, V.Orlinov, I.Ivanov, J.Kourtev y J.Jelev, Thin Solid Films **168**(1989) 239-248.
- [PLA91] "Plasma Processing of Materials: Scientific Opportunities and Technological Challenges", Informe del Plasma Science Committee, National Academy Press, Washington (1991).
- [RAN91] H.Randhawa, Thin Solid Films **196**(1991) 329-349.
- [ROS94] F.Rossi, B.André, H.Dunlop, M.Delplancke and K.Hubbard, J.Matter. Res. **9**(1994) 2440-2449.
- [ROY88] R. Roy, J.Cuomo y D. Yee, J.Vac.Sci.Technol. **A6**(1988) 1621-1626.
- [ROY89] R.Roy, D.Yee y J.Cuomo, Mat.Res.Soc.Symp.Proc. **128**(1989) 23-28
- [SAM82] J.R.Sambles, K.C.Elsom and D.J.Jarvis, Phil.Trans.R.Soc.London, **A304** (1982) 365-396.
- [RAI91] Y.P.Raizer, "Gas Discharge Physics", Springer-Verlag, Berlin (1991).
- [REN95] Z.Ren, Y.Du, Y.Qiu, X.Xiong y F.Li, Phys.Rev.B **51**(1995) 5274-5277.
- [RIV95] J.P.Rivière, Dtexier, J.Delafond, M.Jaouen, E.L.Mathé y J.Chaumont, Mat.Lett. **22**(1995) 115-118.
- [ROB86] J.Robertson, Advances in Physics **35**(1986)317-374.
- [RAN91] H.Randhawa, Thin Solid Films **196**(1991) 329-349.
- [SAK87] T.Sakamoto, M.Ohtani y T.Tsukizoe, Wear **114**(1987) 309-327.
- [SAM83] J.R.Sambles, Thin Solid Films **106**(1983) 321-331.
- [SEK90] T.Sekine, H.Kanda, M.Yokoyama y K.Hojou, J.Mat.Sci.Lett. **9**(1990) 1376-1378.
- [SEQ86] F.O.Sequeda, J. of Metals **2**(1986) 55-65.

REFERENCIAS

- [SHA81] G.S.Shawki, M.G. El-Sherbiny y F.B.Salem, Thin Solid Films **75**(1981) 29-36.
- [SHE77] M.A.Sherbinet y J.Halling, Wear **45**(1977) 211-20.
- [SJÖ95] H.Sjöström, I.Ivanov, M.Johansson, L.Hultman, J.-E.Sundgren, T.Page y L.Wallenberg, Thin Solid Films **246**(1994) 103-9
- [SJÖ95] H.Sjöström, M.Boman y J.-E.Sundgren, Phys.Rev.Lett. **75**(1995) 1336-39.
- [SPA80] T.Spilvins, J.Vac.Sci.Technol. **17**(1980) 315-21.
- [SPA81] T.Spilvins y B.Buzek, Thin Solid Films **84**(1981) 267-72.
- [SPA87] T.Spilvins, J.Vac.Sci.Technol. **A5**(1987) 212-9.
- [STA93] G.W.Stachowiak y A.W.Batchelor, "Engineering Tribology", Elsevier, Amsterdam (1993) Capitulo 9.
- [STO75] E.J.Stolinski and Z.H.Meiksin, IEEE Trans.Electr.Devices **22**(1975) 102-8.
- [STO85] M.J.Stowell, en "Epitaxial Growth - Part B", J.W.Matthews editor, Academic Press, N.York (1985). Capítulo 5.
- [STO86] S.M.Stoychev, M.Aroyo y V.Pandourova, Vacuum **36**(1986) 683-5.
- [TAK82] T.Takagi, Thin Solid Films **92**(1982) 1-17.
- [TAM90] M.A.Tamor y C.Wu, J.Appl.Phys. **67**(1990) 1007-12.
- [TEE78] D.G.Teer y B.L.Delcea, Thin Solid Films **54**(1978) 295-301.
- [TEL76] C.R.Tellier and A.J.Tosser, Thin Solid Films **37**(1976) 207-214.
- [TEL82] C.R.Tellier and A.J.Tosser, "Size Effects in Thin Films", Elsevier Scientific Publishing Company, New York (1982), Chapter 1 and 3.
- [THO77] J.A.Thornton, Ann.Rev.Mater.Sci **7**(1977) 239-260.
- [THO78] J.A.Thornton, J.Vac.Sci.Technol. **15**(1978) 188-192.
- [TOD94] S.Todorov, D.Marton, K.Boyd y J.W.Rabalais, J.Vac.Sci.Technol. **A12** (1994) 3192-3199.
- [TRA86] S.Trapp, H.Fuchs y H.Gleiter, Thin Solid Films **137** (1986) L43-46.
- [VEC79] R.M. del Vecchio y Z.H.Meiksin, Thin Solid Films **61**(1979) 65-71.
- [VEE93] V.Veerassamy, J.Yuan, K.Gilkes, M.Weiler and L.M.Brown, Phys.Rev. **B48** (1993) 17954-9.
- [VOS78] J.L.Vossen y W.Kern, en "Thin Film Processes", Academic Press, N.York (1978). Capítulos II1-II4.
- [VRI87a] J.W.C. de Vries, Thin Solid Films **150**(1987) 201
- [VRI87b] J.W.C. de Vries, Thin Solid Films **150**(1987) 209
- [VRI87c] J.W.C. de Vries, J.Phys.F:Met.Phys. **17**(1987) 1945
- [VRI87d] J.W.C. de Vries, J.Phys.F:Met.Phys. **17**(1987) 2403

## REFERENCIAS

---

- [VRI88a] J.W.C. de Vries, Thin Solid Films **167**(1988) 25-32.
- [VRI88b] J.W.C. de Vries, J.Phys.F:Met.Phys. **18**(1988) 2635
- [WAL78] J.M.Walls, D.Hall, D.G.Teer y B.L.Delcea, Thin Solid Films **54**(1978) 303-8.
- [WAN83] L.M.Wang, F.Wang, J.Zhang, L.Zhai y P.Cao, Thin Solid Films **105**(1983) 319-23.
- [WIT72] G.R.Witt, Thin Solid Films **13**(1972) 109-115.
- [WIT74] G.R.Witt, Thin Solid Films **22**(1974) 133-156.
- [ZIM71] J.M.Ziman, "Principles of the Theory of Solids", Cambridge University Press, London (1971). Chapter VII.
- [ZIM94] R.Zimmerman, en "Sensores, Tecnología y Aplicaciones", L.B.Fraigi coord., Secretaría de Ciencia y Técnica de la Nación, Buenos Aires (1994) Capítulo 6.

