

## Tesis Doctoral

# Depósito y caracterización de películas de carbono amorfo con incorporación de silicio

Reinoso, María Elba

2004

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 Master's and 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:

Reinoso, María Elba. (2004). Depósito y caracterización de películas de carbono amorfo con incorporación de silicio. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. [http://hdl.handle.net/20.500.12110/tesis\\_n3750\\_Reinoso](http://hdl.handle.net/20.500.12110/tesis_n3750_Reinoso)

Cita tipo Chicago:

Reinoso, María Elba. "Depósito y caracterización de películas de carbono amorfo con incorporación de silicio". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 2004. [http://hdl.handle.net/20.500.12110/tesis\\_n3750\\_Reinoso](http://hdl.handle.net/20.500.12110/tesis_n3750_Reinoso)



Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

**UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES**  
**Facultad de Ciencias Exactas y Naturales**  
**Departamento de Física**

*Depósito y caracterización de películas de Carbono amorfo con  
incorporación de Silicio.*  
por *Maria Elba Reinoso*

Director de Tesis: Dr. Hugo A. Huck  
Directora Asistente: Dra. Emilia B. Halac

Lugar de Trabajo: Departamento de Física - Comisión Nacional de Energía  
Atómica

Trabajo de Tesis para optar por el título de  
Doctor de la Universidad de Buenos Aires  
*Agosto de 2004*

3750

Huck

Halac

MariaReinoso

**UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES**  
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales  
Departamento de Física

*Deposition and characterization of silicon-incorporated amorphous carbon  
films.*

by *Maria Elba Reinoso*

Director: Dr. Hugo A. Huck  
Assistant Director: Dra. Emilia B. Halac

Work place: Department of Physics - Comisión Nacional de Energía Atómica

Thesis for PhD. of Universidad de Buenos Aires  
*August 2004*

## Resumen

Las múltiples aplicaciones tecnológicas de las películas de Carbono amorfo (a-C) lo convirtieron , desde su descubrimiento, en un interesante tema de estudio. Se trata de un material de alta dureza, buen aislante eléctrico que presenta una excelente adherencia sobre una amplia variedad de materiales y es altamente resistente al desgaste. Sin embargo, muchas de sus propiedades no son estables térmicamente: al ser sometido a temperaturas mayores que 450 °C el material se convierte paulatinamente en grafito microcristalino y pierde gran parte de sus propiedades tecnológicamente interesantes. A causa de esto se ha intentado encontrar otros materiales que superen estas dificultades. En este trabajo nos ocuparemos de películas amorfas de Carbono-Silicio. Algunas investigaciones que involucraron el análisis de la región de la interfase C-Si en películas de a-C depositadas sobre Si cristalino, sugirieron que la incorporación de Silicio podría aportar estabilidad térmica a las películas de a-C.

En este trabajo se presentan los resultados del depósito de películas amorfas de C-Si ( $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}$  con  $0 \leq x \leq 0,5$ ) utilizando un método novedoso que permite obtener un filme de espesor del orden del micrómetro, homogéneo, con la composición C-Si que se deseé, sobre diferentes sustratos. Se ha utilizado un haz de iones de alta energía (30 keV) generado a partir de una mezcla de gases metano y silano.

Los materiales obtenidos han sido caracterizados en función de la composición del depósito mediante las técnicas de XPS, espectroscopía Raman, espectroscopía por aniquilación de positrones y EELS, a fin de caracterizar su microestructura. Se han realizado mediciones de dureza, adherencia y resistencia al desgaste para conocer las propiedades mecánicas del material y se ha estudiado la evolución de la estructura y las propiedades al ser sometido a altas temperaturas (hasta 900 °C) en vacío.

Se han realizado simulaciones numéricas por Dinámica Molecular del depósito de átomos de C sobre Si y diamante a bajas energías (hasta 100 eV), para

analizar la formación de la interfase C-Si y la evolución de la estructura con la temperatura.

Se ha concluído que el material depositado presenta una mayor estabilidad térmica conforme se incrementa la cantidad de Silicio incorporada. Sin embargo, esto resulta en desmedro de la dureza de las películas depositadas. De esto se desprende que el compromiso estabilidad-térmica/dureza debe ser analizado en términos de la aplicación prevista para el material.

**Palabras clave:** *Carbono amorfo; Silicio; haz de iones de alta energía; estructura; estabilidad térmica.*

# *Deposition and characterization of silicon-incorporated amorphous carbon films.*

## **Abstract**

Amorphous carbon has attracted much attention since its discovery because of its great number of useful properties which make it suitable for many technological applications. This is a hard material, which shows excellent adherence on several substrates. It is electrically insulating and it presents high wear resistance. However, it graphitizes when it is thermally annealed at temperatures higher than 450 °C when some of the most interesting properties are lost. In order to solve this problem other materials have been studied. Different analyses of the C-Si interface have pointed out that a material containing Silicon and Carbon could be more thermally stable.

In this work we present our research on Carbon-Silicon amorphous films ( $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}$ ,  $0 \leq x \leq 0,5$ ) introducing a new method to obtain amorphous Si-C films (thickness c.a. 1  $\mu\text{m}$ ) with different composition on several substrates, by using a high-energy ion beam (30 keV) produced by Methane and Silane. The microstructure of the obtained materials has been characterized by XPS, Raman spectroscopy, positron annihilation spectroscopy and EELS. So as to characterize its mechanical properties, indentation hardness measurements and adherence and wear resistance tests have been performed. Microstructure and mechanical properties have been evaluated after thermal annealing (up to 900 °C), in order to test the thermal stability of the films.

Molecular Dynamics simulations were used to investigate the low-energy (100 eV) deposition of C atoms on Silicon and diamond. The interface region and structure behavior during thermal annealing were analyzed.

We concluded that the thermal stability increases with Silicon content in  $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}$  films while hardness and wear resistance decrease. However, it has been proved that they are more thermally stable than a-C. As a result, the more convenient composition has to be chosen regarding the use of the coating.

**Key words:** *amorphous carbon; silicon; high-energy ions beam; structure; thermal stability.*

# Índice

<b>Introducción</b>	1
<b>Capítulo 1 - Las formas del Carbono</b>	
<i>1.1 Un Poco de Historia</i>	3
<i>1.2 El Diamante</i>	5
<i>1.3 El Grafito</i>	7
<i>1.4 Fullerenos y Nanotubos</i>	7
<i>1.5 Carbono amorfo</i>	8
<b>Capítulo 2 - El Carbono amorfo</b> 11	
<i>2.1 Métodos de Depósito de Carbono amorfo</i>	12
2.1.1 Depósito químico en fase vapor de plasma (PECVD)	12
2.1.2 Sputtering	13
2.1.3 Láser pulsado	13
2.1.4 Arco catódico	13
2.1.5 Haces de iones	14
2.1.6 Haz de iones con selector de masa	14
<i>2.2 Caracterización</i>	15
2.2.1 Estructura	15
2.2.2 Técnicas de caracterización	17
2.2.3 Propiedades	18
2.2.4 a-C y otros elementos	19
<i>2.3 Aplicaciones</i>	20
<i>2.4 Motivación para este trabajo</i>	20
<i>2.5 Objetivos</i>	21
<b>Capítulo 3 - Preparación de muestras</b> 23	

<b>3.1 Fuente de Iones</b>	24
<b>3.1.1 Perfeccionamiento del Diseño de la Fuente de Iones</b>	26
<b>3.2 Gases Precursores</b>	27
<b>3.3 Sustrato</b>	28
<b>3.4 Resultados</b>	29
 <b>Capítulo 4 - Microscopía Óptica</b>	
<b>4.1 Medición de Espesores</b>	31
<b>4.2 Resultados</b>	33
 <b>Capítulo 5 - Espectroscopia Electrónica</b>	35
<b>5.1 Fundamentos Teóricos</b>	
<b>5.1.1 XPS</b>	35
<b>5.1.2 AES</b>	36
<b>5.1.3 EELS</b>	36
<b>5.2 Desarrollo Experimental</b>	37
<b>5.2.1 XPS</b>	37
<b>5.2.2 AES - EELS</b>	38
<b>5.3 Resultados</b>	38
<b>5.3.1 Diamante, Grafito y Carbono amorf</b>	39
<b>5.3.2 Interfase Carbono-Silicio (<i>thin-a-C</i>)</b>	42
<b>5.3.3 a-Si<sub>x</sub>C<sub>1-x</sub></b>	45
<b>5.4 Conclusiones</b>	47
 <b>Capítulo 6 - Espectroscopia Raman</b>	49
<b>6.1 Fundamentos Teóricos</b>	50
<b>6.2 Desarrollo Experimental</b>	52
<b>6.3 Resultados y Discusión</b>	
<b>6.3.1 Sustrato: Silicio monocristalino</b>	53
<b>6.3.2 Carbono Cristalino</b>	54
<b>6.3.3 Carbono amorf</b>	56

<b>6.3.4 Interfase Carbono-Silicio (<i>thin-a-C</i>)</b>	58
<b>6.3.5 a-Si<sub>x</sub>C<sub>1-x</sub></b>	60
<b>6.4 Conclusiones</b>	63
<b>Capítulo 7 - Espectroscopía por Aniquilación de</b>	
<b>Positrones (PAS)</b>	65
<b>7.1 Principios básicos de PAS</b>	66
<b>7.2 Desarrollo experimental</b>	67
<b>7.3 Resultados</b>	68
<b>7.3.1 Carbono cristalino y Carbono amorfo</b>	69
<b>7.3.2 a-Si<sub>x</sub>C<sub>1-x</sub></b>	70
<b>7.4 Conclusiones</b>	73
<b>Capítulo 8 - Resistividad Eléctrica</b>	75
<b>8.1 Desarrollo experimental</b>	75
<b>8.2 Resultados y Discusión</b>	77
<b>Capítulo 9 - Dureza, Adherencia y Resistencia al Desgaste</b>	79
<b>9.1 Dureza por indentación</b>	80
<b>9.2 Desarrollo experimental</b>	82
<b>9.2.1 Adherencia</b>	83
<b>9.2.2 Dureza</b>	83
<b>9.2.3 Resistencia al desgaste</b>	83
<b>9.3 Resultados</b>	84
<b>9.3.1 Adherencia</b>	85
<b>9.3.2 Dureza</b>	86
<b>9.3.3 Resistencia al desgaste</b>	87

<b>9.4 Discusión</b>	88
<b>Capítulo 10 - Estabilidad Térmica</b>	91
<b>10.1 Desarrollo experimental</b>	92
<b>10.2 Resultados y Discusión</b>	93
<b>10.2.1 Carbono amorfo</b>	93
<i>Espectroscopía Raman</i>	93
<i>Espectroscopía por aniquilación de positrones (PAS)</i>	95
<i>Resistividad Eléctrica</i>	97
<i>Resistencia al desgaste</i>	97
<i>Análisis de los resultados</i>	98
<b>10.2.2 Interfase Carbono-Silicio (<i>thin-a-C</i>)</b>	99
<i>Espectroscopía Raman</i>	99
<i>Análisis de los resultados</i>	100
<b>10.2.3 a-Si<sub>x</sub>C<sub>1-x</sub></b>	101
<i>Espectroscopía Raman</i>	101
<i>Espectroscopía por aniquilación de positrones (PAS)</i>	105
<i>Resistencia al desgaste</i>	106
<i>Análisis de los resultados</i>	106
<b>10.3 Conclusiones</b>	107
<b>Capítulo 11 - Simulaciones Numéricas</b>	109
<b>11.1 Método de cálculo</b>	109
<b>11.1.1 Potencial de Tersoff</b>	111
<b>11.1.2 Baño térmico</b>	112
<b>11.2 Resultados</b>	113

<b>11.2.1 Átomos de C en Si</b>	113
<b>11.2.2 Películas de Carbono sobre Silicio</b>	115
<b>11.2 Conclusiones</b>	117
<b>Capítulo 12 - Conclusiones</b>	119
<b>12.1 Depósito de <math>a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}</math></b>	120
<b>12.2 Caracterización de <math>a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}</math></b>	122
<b>12.2.1 <math>a\text{-C}</math> y <math>a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}</math></b>	122
<b>12.2.2 <math>a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}</math> y películas delgadas de <math>a\text{-C}</math> (<i>thin-a-C</i>)</b>	127
<b>12.3 Simulaciones Numéricas</b>	128
<b>12.4 Conclusiones Generales</b>	129
<b>Referencias</b>	131
<b>Índice de Figuras</b>	139
<b>Índice de Tablas</b>	145
<b>Agradecimientos</b>	147

Las películas de Carbono amorfo duro, o *diamondlike carbon* (DLC), como se dado en llamarlas por sus propiedades parecidas al diamante, han sido objeto de numerosos estudios desde su descubrimiento. Sus propiedades eléctricas, ópticas y mecánicas lo han convertido en un material con diversas aplicaciones en la industria y la tecnología. En particular, sus propiedades de dureza y resistencia al desgaste hacen de él un excelente recubrimiento protector en elementos sometidos a desgaste por fricción: películas de 1  $\mu\text{m}$  de espesor prolongan la vida útil de numerosos elementos de corte. Sin embargo, muchas de estas propiedades, que le han valido un nombre cercano al diamante, se degradan si el material es sometido a altas temperaturas. Durante un proceso que comienza aproximadamente a 400 °C, la estructura se grafitiza y, en la medida de que sus propiedades van pareciéndose a las del grafito (blando, opaco, conductor eléctrico), pierde su carácter de “protector” de la superficie recubierta.

Todo esto ha motivado estudios orientados a conseguir un material capaz de soportar mayor temperatura y cuya resistencia al desgaste sea de una calidad comparable a la del Carbono amorfo.

En este trabajo se presentan los detalles del depósito y la caracterización de películas amorfas de Carbono-Silicio, enfatizándose el análisis de la estructura, las propiedades mecánicas (dureza y resistencia al desgaste) y la estabilidad

térmica. El objetivo es determinar que proporción de Carbono y Silicio debe contener un material para optimizar las propiedades enumeradas.

El origen del presente estudio se remonta al análisis de la región de la interfase en películas de Carbono amorfo depositadas sobre sustrato de Silicio. Esta zona ha mostrado ser más estable térmicamente, desde el punto de vista de su estructura, que la película de Carbono, propiamente dicha. Esta característica fue atribuida al alto contenido de Silicio proveniente del sustrato. Se propuso, entonces, analizar películas amorfas de Carbono-Silicio, pero incorporando este último elemento en el proceso de depósito, con el objeto de lograr un material que pudiese depositarse, del espesor deseado, sobre diferentes sustratos.

El relato cronológico del trabajo que aquí se presenta comenzaría con los estudios de caracterización de películas de Carbono amorfo con espesores cercanos a 1  $\mu\text{m}$ , depositadas mediante un haz de iones de alta energía (habitualmente sobre sustrato de Silicio); continuaría con el análisis de la interfase, para lo que se realizaron depósitos de películas de Carbono sobre Silicio cuyo espesor apenas superaba la décima de micrómetro y concluiría con los detalles del depósito y caracterización de películas de Carbono-Silicio mediante un haz de iones de alta energía, generado en una mezcla gaseosa de Metano y Silano. Sin embargo, para facilitar al lector la comprensión de los resultados presentados, me he alejado del orden cronológico y he optado por organizar el trabajo describiendo en primer lugar el método de depósito utilizado (con las variantes pertinentes a cada caso) y presentando a continuación los resultados de la caracterización divididos en las técnicas de análisis aplicadas. Posteriormente, se presentarán resultados de simulaciones numéricas por Dinámica Molecular del depósito de películas de Carbono sobre sustrato de Silicio y diamante. Por último, se realizará una evaluación general de los resultados presentados, exponiendo las conclusiones extraídas.

## **Capítulo I - Las Formas del Carbono**

### **1.1 Un poco de historia**

En la antigua Grecia, los filósofos presocráticos postulaban que todos los objetos eran originados por cuatro elementos: agua, fuego, aire y tierra. Mucho más tarde, a fines del siglo XVIII, los científicos trataban de descomponer sustancias en busca de los elementos fundamentales, dando lugar a los que finalmente se ordenarían en la tabla periódica que se completaría con noventa y dos elementos, sustituyendo a los cuatro propuestos por los griegos. Sin embargo, muchos de estos elementos eran conocidos en esa época.

El carbono bajo la forma de carbón era corriente en la antigüedad: los romanos lo producían quemando madera en hornos primitivos (pirámides cerradas con arcilla). El “carbón de leña” así obtenido se denominaba *carbo*, palabra que más tarde daría origen al nombre del elemento: Carbono.

El grafito y el diamante eran igualmente bien conocidos: grafito procede del griego *graphein* que significa “escribir” y la palabra diamante tiene su origen en la latina *adamas* que significa “invencible”. Sin embargo, la relación entre estas sustancias no fue clara hasta varios siglos después: a principios del siglo XVIII (1704), Isaac Newton (1643-1727) propuso que el diamante debía ser combustible y años más tarde (1772) Antoine-Laurent Lavoisier (1743-1794)

demostró que el carbón, el grafito y el diamante estaban compuestos por la misma sustancia. Comprobó que el diamante no ardía si era calentado en ausencia de aire y, por el contrario, en presencia de este, se quemaba dando lugar a la formación de anhídrido carbónico ( $\text{CO}_2$ ). Fue Lavoisier quien llamó a este elemento “Carbone” (Carbono en francés) para distinguirlo del “charbon” (carbón en francés). Poco después (1797) Smithson Tennant (1761-1814) demostró que el diamante era Carbono puro. Desde entonces, la “alquimia” incorporó una nueva meta: fabricar diamante a partir de carbón. Hubo miles de intentos con poco éxito, sin embargo, muchos de esos estudios aportaron experiencia. Conforme fue avanzando la ciencia, estos materiales, cuyo estrecho vínculo fue en principio sorprendente, fueron conociéndose cada vez mejor.

En 1874, el holandés Jacobus van't Hoff (1852-1911) y el francés Joseph Le Bel (1847-1930) sugirieron, por separado, que los cuatro enlaces del átomo de Carbono se organizan en el diamante, de modo tal que forman las aristas de un tetraedro o pirámide.

En los años siguientes, mucho se avanzó en la comprensión de la estructura del Carbono en relación con otros elementos, desarrollándose la rama de la química orgánica. Sin embargo, había más para decir, desde el punto de vista de la estructura de materiales compuestos solamente por Carbono. El interés en este elemento se reavivó.

En 1970, mientras intentaban sintetizar diamante, Aisenberg y Chabot [1] encontraron una nueva variedad de Carbono que fue re-bautizado numerosas veces desde entonces; se trata de un material amorfo, en el que los átomos se encuentran unidos entre sí a veces mediante enlaces tipo diamante y otras mediante enlaces tipo grafito. El Carbono amorfo o “*diamond like carbon*” (DLC), dio lugar en los años siguientes a numerosos trabajos dedicados a estudiar su estructura, características y aplicaciones.

Sin embargo, esta no sería la última vez que este elemento sería noticia en el siglo XX. En 1985, otra forma de Carbono fue descubierta por Robert F. Curl (1933-), Harold W. Kroto (1939-) y Richard E. Smalley (1943-). Este material se obtuvo condensando Carbono vaporizado en una atmósfera de Helio; el análisis de su estructura determinó que cada molécula estaba compuesta por 60 o 70 átomos,

siendo la primera especie más abundante y estable. Esta última propiedad se atribuyó a la simetría molecular. Dicha simetría, que recuerda a una pelota de fútbol, había sido utilizada por el arquitecto R. Buckminster Fuller para la construcción de la sede de la “Montreal World Exhibition” en 1967. Curl, Kroto y Smalley, bautizaron su descubrimiento, por el que recibirían el premio Nobel de química en 1996, como *buckminsterfullerene*, aunque con el tiempo el nombre se ha abreviado y hoy se los conoce como fullerenos. En 1991, al sintetizar fullerenos, Sumio Iijima (1939-) [2] observó sobre el cátodo de la cámara de descarga unas estructuras grafíticas cerradas, con forma de aguja. Su forma de cilindro, con diámetro del orden de los nanómetros, le valió el nombre de *nanotubo*. Las características y potenciales aplicaciones de este material son intensamente estudiadas en la actualidad.

A continuación se describirán brevemente algunas de las características de las formas de carbono mencionadas; sus propiedades y estructura están íntimamente relacionadas.

## 1.2 El diamante

En el diamante, la disposición de los átomos de Carbono corresponde al arreglo cristalino llamado “estructura de diamante”, en la que los carbonos se disponen como dos redes del tipo cúbica centrada en las caras (FCC) desplazadas, una con respecto a la otra ( $\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$ ), como se puede ver en la Figura 1.1. La arista del cubo es de 3,56 Å y cada átomo del cristal se encuentra a una distancia de 1,545 Å de sus cuatro vecinos más próximos. Los enlaces covalentes, formados por la hidridización del tipo  $sp^3$  de los orbitales del carbono, son ligaduras tipo  $\sigma$ . El ángulo entre estas ligaduras es de 109,5 °. Su densidad es 3,52 g cm<sup>-3</sup>. Es un material eléctricamente aislante ( $\sim 10^{16} \Omega \text{ cm}$ ) y tiene una pequeña constante dieléctrica ( $\epsilon \approx 5,7$ ). Su conductividad térmica es alta (de 5 a 20 W cm<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>), así como la movilidad hueco-electrón. Presenta bajo coeficiente de fricción y alta resistencia al desgaste por fricción, a los ataques químicos y a los daños por radiación. Su dureza, medida por indentación, es la más alta conocida hasta el

momento, puede llegar a 120 GPa. Esto es más que el doble de la dureza del material que lo sigue: el Nitruro de Boro cúbico (c-BN) presenta una dureza medida por indentación de 48 GPa. De hecho, los materiales cuya dureza excede los 50 GPa se conocen comúnmente como “súper-duros”.

Todas las características enumeradas han hecho de este material un candidato ideal para muchas aplicaciones tecnológicas (electrónicas, mecánicas, ópticas, etc.) por lo que la síntesis de diamante en laboratorio se volvió un tema de investigación interesante. A mediados de la década del cincuenta, se desarrolló un sistema para producirlos en forma industrial que esencialmente consiste en una recristalización del grafito en presencia de solventes catalizadores, a presión y temperatura donde el diamante se encuentra en una fase estable (40-60 kbar y 1200-1500 °C). Por este método se obtienen pequeños cristales (del orden de 0.05-1 mm) que son utilizados fundamentalmente como abrasivos [3]. Muchas investigaciones se han volcado a estudios orientados a la generación de películas de diamante, obteniéndose así las películas policristalinas. Distintos métodos comenzaron a ensayarse a fines de la década del setenta, los más simples, menos costosos y que han generado resultados más éxito son el de CVD y la síntesis con llama de combustión de oxiacetileno.

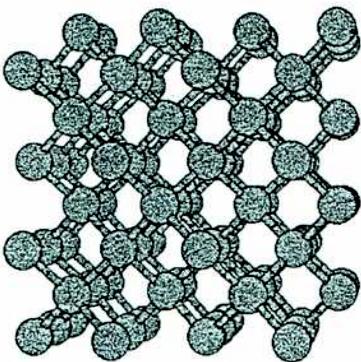


Figura 1.1: estructura cristalina del diamante.

### 1.3 El grafito

Aunque el grafito es la forma cristalina más abundante del Carbono, un cristal de grafito perfecto es más difícil de hallar que un diamante. Los átomos se ubican en planos. Cada átomo se liga a tres vecinos ubicados a una distancia de 1,415 Å, formando hexágonos. Los enlaces  $\sigma$  entre ellos se forman por la hibridización del tipo  $sp^2$  de los orbitales electrónicos del carbono. El cuarto electrón de valencia se encuentra en un orbital  $p_z$ , perpendicular al de los planos formados por estos arreglos hexagonales, dando lugar a enlaces  $\pi$ . La distancia entre planos es de 3,348 Å. (Figura 1.2) y los mismos se unen entre sí por fuerzas de Van der Waals, lo que determina que el grafito sea un material blando. La densidad del grafito es 2,26 g cm<sup>-3</sup>. Los enlaces  $\pi$  permiten una delocalización de electrones que convierten al grafito en un material eléctricamente conductor.

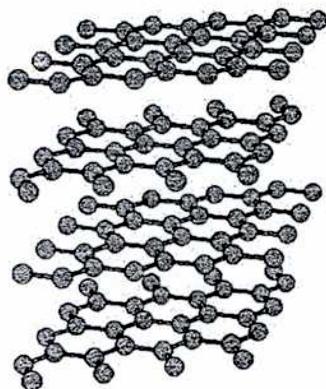


Figura 1.2: estructura cristalina del grafito.

### 1.4 Fullerenos y nanotubos

Estas formas de Carbono son las más recientemente descubiertas y aunque poco se relacionan con el trabajo que aquí nos ocupa, dedicaremos un breve espacio a describir sus estructuras y principales propiedades.

Como se ha dicho, los fullerenos son grandes moléculas formadas por  $n$  átomos ( $n = 28, 60, 70$ , etc). La variedad más abundante es la molécula de C<sub>60</sub> en la que los átomos de Carbono se ubican en los vértices de un icosaedro truncado: un poliedro de 20 caras hexagonales y 12 pentagonales (Figura 1.3). El diámetro

de cada “bocha”, como se las llama comúnmente, es de 10 Å. Las moléculas se acomodan en una estructura cristalina cúbica centrada en las caras: el lado del cubo es de 14 Å y se mantiene unidas por fuerzas de Van der Waals.

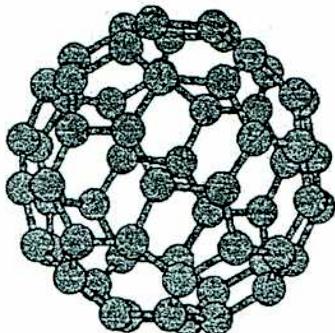


Figura 1.3: molécula de C<sub>60</sub> (*buckminsterfullereno*).

Los nanotubos son planos de grafito enrollados sobre sí mismos. Sin embargo, los resultados indican que existe una gran variedad de ellos. Algunos formados por un solo plano tipo grafito (*single-wall nanotubes*) y otros por varios (*multi-wall nanotubes*). El diámetro puede variar desde 1 a 30 nm. Su densidad es de 1,3 g cm<sup>-3</sup>, aproximadamente. Son excelentes conductores eléctricos (su resistividad es de 10<sup>-4</sup> Ω cm a temperatura ambiente) y muchas de sus propiedades son actualmente investigadas con interés.

### 1.5 Carbono amorfо

Cuando los átomos de Carbono no se encuentran en una situación ordenada (Figura 1.4), las ligaduras entre ellos pueden ser tipo  $sp^1$  (dos electrones de valencia formando enlaces  $\sigma$  y los otros, en orbitales  $p_y$  y  $p_z$ , formando enlaces  $\pi$ ),  $sp^2$ , o  $sp^3$  y el material obtenido tiene diferentes propiedades. En el Carbono amorfо duro (a-C) o DLC las ligaduras predominantes son  $sp^2$  y  $sp^3$  y se encuentran en distintas proporciones -dependiendo de la forma de producción del material- dando lugar a carbonos amorfos con propiedades distintas. Es eléctricamente aislante y su dureza puede llegar hasta 30 GPa, es transparente en

un amplio rango de longitudes de onda. Su alta resistencia al desgaste lo ha convertido en un material muy utilizado en recubrimientos protectores. Es químicamente inerte.

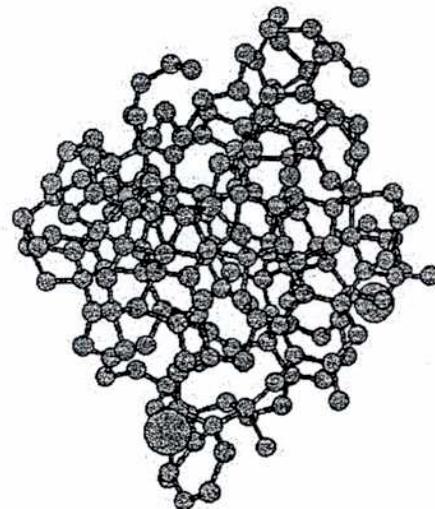


Figura 1.4: estructura microscópica del Carbono amorfo.

Dedicaremos el capítulo siguiente a describir con mayor detalle las propiedades y características de esta forma del carbono.



## Capítulo 2 - El Carbono Amorfo

En 1970 Aisenberg y Chabot encontraron una forma de Carbono que, sin tener estructura cristalina, presentaba algunas características similares al diamante. Se lo llamó carbono amorfo o DLC (“*diamond-like carbon*” o “símil-diamante”). En realidad, bajo esta denominación se encierra a una variedad de materiales compuestos por Carbono cuya principal característica es la falta de orden.

Actualmente son numerosas las aplicaciones de estos materiales, principalmente en óptica y en electrónica debido a su alto gap óptico, alta resistividad eléctrica y conductividad térmica. También son importantes sus usos en bioingeniería por su buena oseointegración y por tratarse de un material no tóxico. En la industria química y mecánica es utilizado debido a su alta resistencia al desgaste y alta dureza, además de ser un material químicamente inerte.

El material obtenido ha sido analizado mediante diferentes técnicas. Se ha observado que las características y propiedades del Carbono amorfo están estrechamente ligadas al proceso de obtención, en particular el porcentaje de ligaduras  $sp^3/sp^2$  y el contenido de Hidrógeno del material resultante. Los análisis realizados indicaron que un alto contenido de Hidrógeno resulta en desmedro de las propiedades atractivas del Carbono amorfo (a-C) y se buscaron métodos de

depósito (o variantes de los conocidos) para obtener recubrimientos con bajo contenido de este elemento.

En este capítulo se describirán los métodos más utilizados para la producción de a-C, se comentarán las características más relevantes de los productos obtenidos y se hará referencia a algunas de sus aplicaciones actuales.

## 2.1 *Métodos de depósito de Carbono amorf*

Los métodos utilizados para producir películas de a-C podrían dividirse en dos grandes grupos: aquellos que realizan el depósito a partir de un plasma generado en la región próxima al sustrato y los que utilizan un haz de iones. En los primeros, se utiliza como material precursor un gas de algún compuesto en base a Carbono: metano, dióxido de carbono, etc. para generar un plasma rico en iones tipo C, CH, CO, etc. que se deposita sobre un sustrato próximo. Se han desarrollado distintas variantes de estos métodos, algunas de las cuales se comentarán con mayor detalle a continuación: PECVD (*plasma-enhanced chemical vapor deposition*), sputtering, láser pulsado (PLD: *pulsed laser deposition*), arco catódico.

En los métodos de haces de iones, un plasma generado por alguno de los precursores mencionados es ionizado y los iones extraídos son acelerados hacia el sustrato. Se comentará a continuación el método de depósito por haz de iones y el que incorpora al anterior un selector de masa.

### 2.1.1 Depósito químico en fase vapor de plasma (PECVD)

El método de PECVD es seguramente el más difundido para depósitos realizados en laboratorios, con fines experimentales. Utiliza dos electrodos (de diferente área), en el más pequeño de los cuales se monta el sustrato. Mediante una descarga rf en una mezcla de gases ricos en Carbono (acetileno, metano, etc.) se genera un plasma que provoca un exceso de iones en la región próxima a los electrodos. La energía de los iones depositados está estrechamente ligada a la

presión de gas en la región del plasma y, a fin de que dicha energía esté bien definida, la presión debe ser mínima; por esto, se han desarrollado variantes sobre este método para lograr una descarga con estas características. Una de las desventajas de este método es que la corriente de los iones depositados no puede controlarse de modo independiente de la energía. Por otra parte las películas depositadas por este método suelen presentar alto contenido de Hidrógeno [4,5].

### **2.1.2 Sputtering**

El método de sputtering es extensamente utilizado para aplicaciones industriales debido a su versatilidad para trabajar sobre distintos materiales y diferentes geometrías. En este método se realiza un *sputtering* sobre un electrodo de grafito con un plasma (generalmente de Argón); el sustrato es bombardeado por los iones resultantes, cuya energía queda determinada por el potencial eléctrico al que es sometido el sustrato. Además, suele utilizarse un campo magnético en la región próxima a éste para aumentar la eficiencia de depósito [6].

### **2.1.3 Láser pulsado**

El método de depósito por láser pulsado (o ablación láser) utiliza un láser que proporciona pulsos cortos de alta energía para vaporizar Carbono y generar un plasma que se expande hacia el sustrato. La energía de los iones originados depende de la densidad de energía del láser utilizado, y su variación modifica las propiedades del material obtenido [7]. Se utiliza principalmente para investigación, pues no es eficiente para recubrir grandes superficies.

### **2.1.4 Arco catódico**

El método de depósito de a-C por arco catódico es aplicado con éxito para obtener recubrimientos protectores de diferentes materiales. Básicamente, se inicia un arco tocando un cátodo de grafito con un electrodo pequeño y móvil de

Carbono (que es luego retirado), en una cámara de alto vacío. De esta manera se produce un plasma energético, de Carbono puro, con alta densidad de iones ( $\sim 10^{13}$  iones  $\text{cm}^{-3}$ ) que es luego filtrado magnéticamente y depositado sobre el sustrato. Mediante este método se obtiene un a-C con alto contenido de enlaces  $sp^3$

### 2.1.5 Haces de iones

En este método, un haz de iones es obtenido a partir de un plasma generado por algún hidrocarburo rico en Carbono o mediante *sputtering* de un cátodo de grafito, ionizado en una fuente de iones. El haz obtenido es extraído mediante un electrodo y acelerado hacia el sustrato.

La experiencia ha mostrado que la energía del haz utilizado es el factor más influyente en las propiedades del producto obtenido. Se han realizado estudios exhaustivos acerca de la energía óptima para lograr un material con la dureza y las propiedades ópticas y mecánicas deseadas. Se concluyó que las películas depositadas con  $C^+$  de 100 eV de energía son las que tienen un mayor contenido de enlaces  $sp^3$  ( $sp^3/sp^2$  es próximo a 4: este valor es ocho veces superior a los a-C producidos por CVD) [8,9]. Sin embargo haces de iones de mayor energía han probado dar como resultado un a-C con interesantes propiedades mecánicas que se presentarán en este trabajo.

### 2.1.6 Haz de iones con selector de masa

Una de las variantes del método de haz de iones es el conocido como depósito por haz de iones con selector de masas (MSIB: “*Mass Selected Ion Beam*”). Éste permite un mejor control de la energía de depósito, así como de la especie iónica depositada. En este método el haz extraído es acelerado a alta energía (5 - 40 keV) y, mediante un campo magnético se filtra la especie atómica deseada ( $C^+$ ). El haz es finalmente desacelerado para obtener la energía óptima sobre el sustrato [10,11,12].

Este método no es ampliamente explotado debido a que la velocidad de depósito es mucho más baja que la obtenida mediante CVD. Por otra parte, los haces de iones de alta energía, han dado como resultado depósitos de excelente adherencia sobre diferentes sustratos, como se mostrará en este trabajo.

## 2.2 Caracterización

Como se ha mencionado, las propiedades de estos materiales están profundamente ligadas a su estructura, por lo tanto el análisis de ésta es de vital importancia para la comprensión de aquellas. A continuación se presentan algunas características relevantes acerca de la estructura de los Carbonos amorfos y se mencionan las técnicas más frecuentemente utilizadas para la caracterización, que son comunes a las películas depositadas por distintos métodos.

### 2.2.1 Estructura

En el capítulo anterior se mencionó que el Carbono puede presentar tres tipos de hidridizaciones:  $sp^3$ ,  $sp^2$  y  $sp^1$ . En la configuración  $sp^3$  el átomo C forma cuatro orbitales híbridos  $sp^3$  y se une a otros mediante cuatro enlaces  $\sigma$  (covalentes). En la configuración  $sp^2$  el C forma tres orbitales híbridos  $sp^2$  para ligarse mediante enlaces covalentes  $\sigma$ , mientras que el cuarto orbital forma un enlace  $\pi$ , con un orbital  $\pi$  vecino. En la configuración  $sp^1$  hay dos ligaduras  $\sigma$  a lo largo de un eje ( $x$ ) y dos enlaces  $\pi$  en el plano perpendicular a este ( $yz$ ). En el a-C predominan las hibridizaciones tipo  $sp^3$  y  $sp^2$ , sin embargo, dependiendo del método y los parámetros de depósito, el porcentaje de unos y otros se modifica y con ello las propiedades del material. A fin de establecer una clasificación ordenada de las distintas formas del carbono amorfo, se presenta el diagrama de fase [13] que se encuentra en la Figura 2.1, donde puede verse que otro factor influyente es el contenido de Hidrógeno del material.

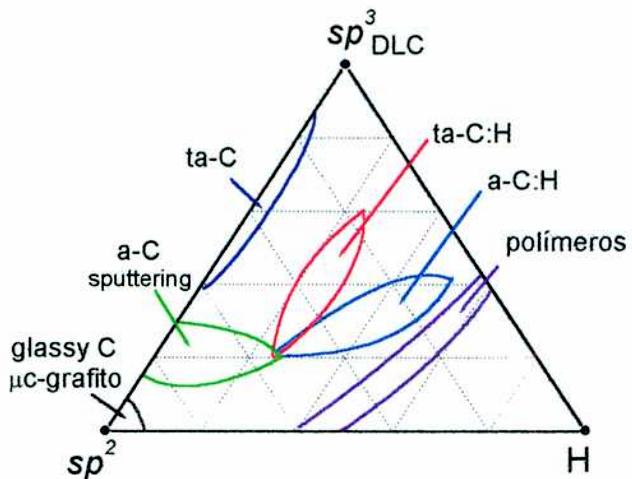


Figura 2.1: diagrama de fase ternario del a-C [13].

El nombre DLC (*diamond like carbon*) que en un principio se utilizó para denominar a esta familia de materiales, se ha reservado para aquellos en los que los átomos se encuentran casi exclusivamente con hibridizaciones tipo  $sp^3$ . Por el contrario, cuando casi todos los átomos presentan hibridización  $sp^2$ , las propiedades del material son semejantes a las del grafito y se lo denomina Carbón vidrioso o “*glassy Carbon*”. En estos materiales, se ha observado, en ciertas condiciones, que los átomos comienzan a organizarse formando pequeños cristales de grafito, constituyendo el grafito microcristalino ( $\mu$ c-grafito). Aquellos materiales que presentan ambos tipos de hibridizaciones fueron denominados, en un principio, a-C. Sin embargo, el estudio de sus propiedades mostró claras diferencias relacionadas al porcentaje de cada tipo de enlace. Aquellos materiales donde la hibridización tipo  $sp^3$  alcanza o supera el 80 %, presentan mayor dureza y reciben el nombre de Carbono tetraédrico (ta-C), mientras que aquellos donde el porcentaje de  $sp^3$  es menor al 70 %, siguen siendo denominados a-C o Carbono amorfo [14].

Mucho se ha dicho acerca de la importancia del contenido de Hidrógeno en estas películas y de las cantidades que optimizan las propiedades ópticas y electrónicas del material. Un Carbono amorfo hidrogenado tiene un contenido de hidrógeno entre 10-50 %. A pesar de esto, pueden encontrarse algunos con contenido de enlaces  $sp^3$  superior al 80 % (ta-CH) o inferiores (a-C:H).

## 2.2.2 Técnicas de caracterización

Son muy variadas las técnicas que se utilizan para la caracterización de esta familia de materiales. Aunque la mayoría intenta obtener información acerca de la estructura y enlaces del material, también se utilizan métodos para caracterizar propiedades ópticas, eléctricas, mecánicas y tribológicas.

Para determinar el contenido de enlaces tipo  $sp^3$  y  $sp^2$  del material, la técnica más frecuentemente utilizada es la espectroscopia de pérdida de energía de electrones (EELS). Las técnicas de difracción de rayos X, electrones o neutrones, se utilizan para analizar el orden atómico de largo alcance.

Para caracterizar los componentes de las películas, en particular si se ha realizado algún tipo de dopaje en el material, se utilizan las técnicas de espectroscopia de fotoelectrones producidos por rayos-X (XPS) o espectroscopia electrónica para análisis químico (ESCA).

La espectroscopia Raman es el método más difundido para caracterizar los sustancias carbonáceas. Esta técnica analiza las propiedades vibracionales del material, que se modifican de acuerdo a los tipos de enlaces que unen a los átomos. Esta información posibilita la obtención de detalles acerca de la estructura. Se utiliza en forma rutinaria, pues se trata de un análisis no destructivo, que permite inferir características sobre los tipos de enlaces y la estructura a analizar.

La espectroscopia infrarroja (IR) es otra de las técnicas frecuentemente utilizadas, para caracterizar el tipo de enlaces, en particular para películas hidrogenadas (a-C:H).

El contenido de Hidrógeno en el material es medido mediante técnicas nucleares. La más difundida es ERDA (*Elastic Recoil Detection Analysis*); en esta técnica, la muestra es irradiada con un haz energético de iones pesados y se analiza el retroceso elástico (energía y número de cuentas) de los átomos en un ángulo fijo.

Las propiedades ópticas son evaluadas mediante métodos de transmisión (si el sustrato es transparente) o reflexión. Se obtienen, de esta manera, valores de coeficientes de reflexión y transmisión.

La resistividad eléctrica se obtiene directamente de curvas de corriente en función del potencial.

Entre las propiedades mecánicas son de particular interés los análisis de dureza, adherencia, elasticidad y resistencia al desgaste de estos materiales.

Se ha determinado que la estructura de estos materiales carbonáceos, y con ella muchas de sus propiedades, se modifica sensiblemente cuando son sometidos a altas temperaturas. Los análisis de estabilidad térmica de estos materiales son frecuentes y consisten en someter el material a procesos de recocido en atmósferas inertes y analizar, posteriormente, su estructura y propiedades.

### **2.2.3 Propiedades**

Aunque las propiedades específicas de los Carbonos amorfos dependen del tipo de enlaces predominante y del contenido de Hidrógeno del material, ciertas propiedades generales que resumen algunos trabajos en el tema publicados en los últimos años, se presentan en la Tabla I.

Puede verse que las propiedades del ta-C son más parecidas a las del diamante, mientras que en el a-C, se han obtenido resultados diversos. En algunos casos el a-C exhibe características muy parecidas a las del grafito, mientras que en otros, los valores de dureza, densidad y resistividad difieren en órdenes de magnitud de ambas formas cristalinas.

En este trabajo se compararán los resultados obtenidos con los correspondientes a películas de a-C obtenidas mediante el método de haz de iones, cuyas características generales se han incluido en la Tabla I. Algunas de estas propiedades fueron analizadas con anterioridad a este trabajo (porcentaje de enlaces  $sp^3$ , densidad, estabilidad térmica) y otras son resultados que se presentan en esta tesis (dureza, resistividad).

Tabla I. Propiedades destacadas de materiales carbonáceos naturales (diamante y grafito) y películas obtenidas por diferentes métodos.

	diamante	grafito	ta-C	a-C <sup>1</sup> PLD	a-C sputtering <sup>2</sup>	a-C haz de iones <sup>3</sup>
porcentaje sp <sup>3</sup>	100%	0%	> 80%	70 - 95%		40%
cristalinidad	diamante	hexagonal	amorfo	amorfo	amorfo	amorfo
densidad [g cm <sup>-3</sup> ]	3,52	2,3	2,9	2,4	2,1	2,0
resistividad [Ω cm]	10 <sup>16</sup>	10 <sup>-2</sup>	3 10 <sup>11</sup>		1,3 10 <sup>2</sup>	5 10 <sup>10</sup>
gap óptico	5,5 eV	0	2,5			
módulo elástico [GPa]	1000-1200	686	800	200 - 500	141	70
dureza	120		60 -100	30-60	15	5 - 8
estabilidad térmica	> 700° C	>700°C	>700 °C			grafitización gradual para T>400°C

<sup>1</sup>Voevodin [4] y referencias incluidas

<sup>2</sup>Bhushan [15]

<sup>3</sup>Huck [16]

## 2.2.4 a-C y otros elementos

A fin de mejorar las características del a-C, se han realizado ensayos con el agregado de diferentes elementos en la matriz amorfa de a-C.

Esperando obtener un material de alta dureza y gap óptico, motivados por las propiedades del nitruro de carbono (CN), se incorporó Nitrógeno: se depositaron y caracterizaron películas a-C:N<sub>x</sub>, por diferentes métodos, encontrándose que este material presenta, como propiedad más destacable, un bajo coeficiente de fricción [17, 18].

Además, se han realizado estudios de dopaje con Boro en depósitos de a-C por el método de PECVD, a fin de analizar sus propiedades fotovoltaicas [19,20] y con Fósforo mediante PLD debido a las posibles aplicaciones en optoelectrónica del material [21].

También se ha analizado la incorporación de metales (en particular Titanio) haciendo *sputtering* sobre éstos en el plasma de depósito de a-C [22].

Principalmente con el fin de aplicaciones biológicas se han realizado estudios incluyendo Calcio y Oxígeno (Ca-O) en una matriz de a-C [23].

### ***2.3 Aplicaciones***

Las películas de a-C, depositadas por diferentes métodos han sido empleadas exitosamente como recubrimientos protectores sobre diversos materiales debido a su alta resistencia al desgaste, bajo coeficiente de fricción y propiedades ópticas y químicas. Se utilizan en cabezales de video, agujas, lentes, hojas de afeitar, piezas de ortopedia, discos grabables (ópticos y magnéticos), fibras ópticas, etc [24-29]. Por su alta resistencia al desgaste es un óptimo recubrimiento en piezas sujetas a desgaste por rozamiento, donde también juega un papel importante el bajo coeficiente de fricción del material. En otros casos, por ser un material químicamente inerte e impermeable a varios elementos, se lo ha utilizado en piezas inmersas en sustancias corrosivas. Por otra parte, su excelente biocompatibilidad es explotada en el recubrimiento de prótesis y válvulas cardíacas [30].

También se ha mostrado que el recubrimiento superficial de a-C dopado con Ca-O estimula el crecimiento de fibroblasto (células que dan origen a tejido conectivo) sobre la superficie y mejora la morfología de las mismas [23].

### ***2.4 Motivación para este trabajo***

Los estudios realizados sobre películas de a-C depositadas mediante un haz de iones de alta energía (30 keV) mostraron que este método permite obtener depósitos aptos para utilizarse como recubrimientos protectores debido a su alta resistencia al desgaste y a la excelente adherencia que presenta sobre diferentes sustratos. Sin embargo, el análisis de estabilidad térmica indicó que estos materiales se grafitizan paulatinamente cuando son sometidos a temperaturas superiores a 400°C. Esto significa que la estructura empieza a ordenarse formando islas grafíticas, la cantidad de enlaces  $sp^3$  disminuye y el material se

vuelve blando y eléctricamente conductor. La mayoría de las propiedades que lo convierten en un buen recubrimiento protector desaparecen.

Desde el punto de vista de las posibles aplicaciones tecnológicas, en particular como recubrimientos protectores, es importante garantizar que las propiedades del material se mantengan inalteradas en un rango de temperaturas más amplio.

El análisis de la región de interfase del a-C con el sustrato de Si mostró tener propiedades diferentes, en cuanto a su estabilidad térmica, al cuerpo del material que se encontraba lejos del sustrato [18]. Estos resultados hicieron centro de atención a la combinación C-Si. Estos elementos tienen en común su estructura cristalina para la fase diamante del C (ya que los átomos de Si sólo se enlazan entre sí mediante ligaduras  $sp^3$ ) y su estructura electrónica. Por otra parte, el carburo de Silicio (SiC) es un material que posee en sí mismo propiedades interesantes, en particular desde los puntos de vista electrónico y óptico. Por esta razón ha sido ampliamente estudiado y se han realizado numerosos trabajos en torno al carburo de Silicio amorfo (a-SiC). Sin embargo, utilizando los métodos de depósito por plasma (los más tradicionales) no es posible obtener películas libres de Hidrógeno; además, es difícil obtener la relación Si/C deseada [31].

Se decidió analizar la incorporación de Si a una matriz de Carbono amorfo, a fin de encontrar un material con propiedades mecánicas similares al a-C, y por lo tanto apto para las mismas aplicaciones tecnológicas, pero con una mayor estabilidad térmica.

## **2.5 *Objetivo***

El propósito de este trabajo es encontrar un material con propiedades mecánicas similares y mayor estabilidad térmica que el a-C. Con este fin se propuso la obtención y caracterización de películas de amorfas de Carbono-Silicio.

Se realizaron estudios de películas de Carbono amorfo (películas a-C) para tener una imagen completa de su estructura y la forma en que evoluciona con la temperatura. En particular, se enfatizó el análisis en la región de la interfase

Carbono-Silicio. De esta forma se conocieron características de distintas películas amorfas Si-C, donde las proporciones de los elementos eran diferentes (películas *thin-a-C*). El Silicio incorporado era provisto por el sustrato y el contenido de Carbono se controlaba con el flujo de iones incidentes en el sustrato.

Considerando esta información se estudió el método de depósito apropiado para obtener, de manera controlada, películas amorfas de C-Si con la composición deseada (películas  $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}$ ) sobre diferentes sustratos. Posteriormente, se analizaron los materiales obtenidos, intentando lograr una caracterización completa desde el punto de vista de la microestructura y las propiedades mecánicas y su evolución con procesos posteriores de recocido. El objetivo era, bajo la luz de la información obtenida, poder decidir la cantidad óptima de Si a incorporar para obtener un material con mayor estabilidad térmica y buenas propiedades mecánicas.

En los capítulos siguientes se presentarán el método de depósito utilizado para obtener películas de  $a\text{-C}$ ,  $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}$  y las características de las películas utilizadas para el estudio de la interfase (*thin-a-C*). Se detallarán a continuación los métodos de caracterización aplicados y los resultados obtenidos. Posteriormente, se presentarán resultados de simulaciones numéricas por Dinámica Molecular realizadas con el objeto de lograr una mejor comprensión de la región de la interfase de la película con el sustrato. Finalmente, se presentarán las conclusiones de los análisis realizados y se decidirá la composición del material que optimice las propiedades mecánicas y de estabilidad térmica.

## Capítulo 3 - Preparación de Muestras

Todas los depósitos realizados en el marco de esta tesis fueron hechos mediante el método de haz de iones a alta energía. El equipo empleado (Figura 3.1) fue diseñado y construido por el Grupo de Superficies para el depósito de películas de Carbono amorfó (a-C) y se le realizaron adaptaciones y mejoras para utilizarlo en el depósito de las películas enriquecidas con Silicio (a-Si<sub>x</sub>C<sub>1-x</sub>) que aquí nos ocupan.

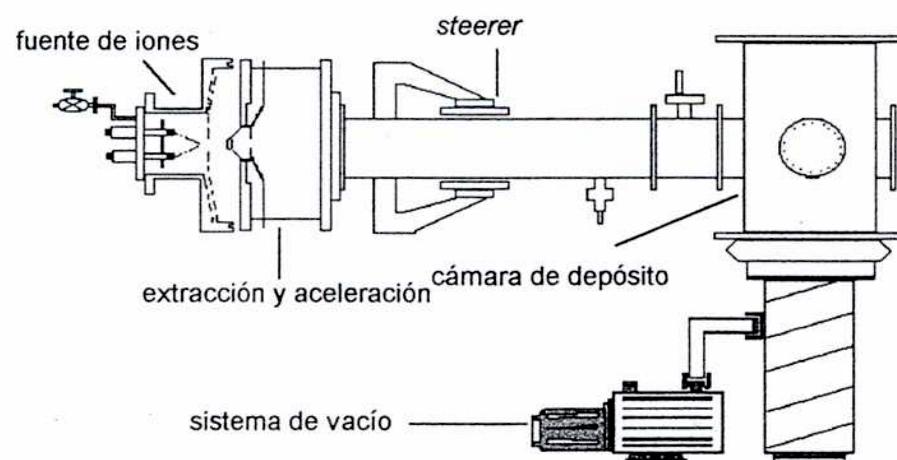


Figura 3.1: esquema del sistema utilizado para el depósito de las películas mediante un haz de iones de alta energía.

Las partes principales de dicho equipo se muestran esquemáticamente en la Figura 3.1: los iones son generados a partir de un plasma caliente en la fuente de iones (FI) y luego son extraídos y acelerados sobre el sustrato deseado, que se encuentra a potencial de tierra, a temperatura ambiente y una presión de  $10^{-4}$  Pa. Los iones  $H^+$  son desviados del haz principal mediante un campo magnético (*steerer*).

A continuación se describirá con mayor detalle las partes del sistema.

### 3.1 Fuente de Iones

Un esquema de la fuente de iones se muestra en la Fig. 3.2. El cuerpo de la FI es un cilindro de acero inoxidable de 40 mm de diámetro y 60 mm de largo. La cavidad interior es de 35 mm de diámetro y 25 mm de largo. Allí se aloja un filamento de Tungsteno caliente (0.8 mm de diámetro) que es utilizado como emisor de electrones. En la zona próxima al filamento se encuentra una válvula de entrada por donde se introduce el gas necesario para generar el plasma.

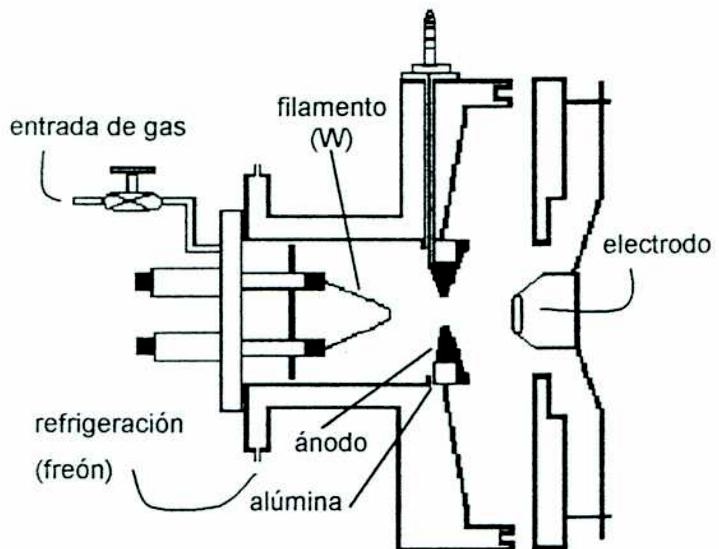


Figura 3.2: esquema de la fuente de iones utilizada en el equipo de depósito para obtener las películas a-Si<sub>x</sub>C<sub>1-x</sub>.

En condiciones normales de operación la corriente que circula por el filamento es de 38 A, aproximadamente. La potencia entregada es de 300 W, por

esto, la refrigeración de la cámara es particularmente importante: entre ambas paredes circula freón líquido.

Los electrones son atraídos hacia un ánodo de cobre ubicado a 5 mm, en el extremo de la cavidad, con un orificio de 2.5 mm de diámetro. Este electrodo se encuentra eléctricamente aislado del cuerpo de la cámara por un anillo de alúmina y recibe una tensión de +50 V, aproximadamente. En el plasma generado por los gases precursores (Metano, Silano/Metano, etc.), las moléculas son ionizadas por los electrones primarios emitidos por el filamento; la corriente generada entre el filamento y el arco (corriente de descarga) es de 1 A, aproximadamente. Las geometrías del ánodo y filamento fueron optimizadas para concentrar el plasma en la región cercana a la extracción y obtener de esta manera una mayor corriente de descarga. La mezcla de gases es introducida a través de una válvula de aguja ubicada debajo del filamento.

Los iones positivos originados en el proceso son extraídos a través del orificio en el ánodo hacia un electrodo ubicado a 12 mm, con un potencial de  $\sim 7$  kV. Debido a esto es de particular importancia concentrar el plasma en la región cercana al orificio de modo de obtener una mayor eficiencia en la extracción. El cuerpo de la fuente de iones se encuentra a un potencial positivo de 30 kV. El haz es, entonces, acelerado hacia el sustrato que se encuentra a potencial de tierra. En la Figura 3.3 se muestra un esquema de las conexiones eléctricas descriptas.

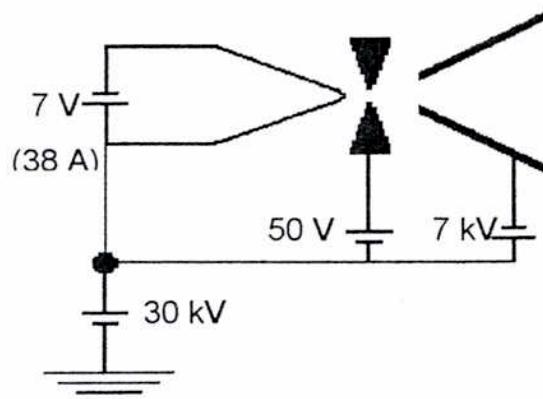


Figura 3.3: esquema de conexiones eléctricas en la fuente de iones y zona de extracción.

Los iones de  $H^+$  son eliminados del haz principal mediante un campo magnético de 300 Gauss (x-y). El tamaño y la posición del haz son controladas mediante un BPM (*beam profile monitor*).

La densidad de corriente obtenida puede variar de 1 a  $50 \mu A cm^{-2}$ , dependiendo del tamaño del haz, cuyo diámetro puede variar entre 5 y 50 mm. El espesor de película depositada es calculado integrando la corriente en el tiempo de depósito, considerando el área del sustrato y la densidad del carbono amorfo ( $2,0 g cm^{-3}$ ).

Todos los parámetros son controlados mediante una PC conectada a un preamplificador con un conversor analógico digital (DAC).

### **3.1.1 Perfeccionamiento del diseño de la Fuente de Iones**

A fin de optimizar la intensidad de corriente extraída de la fuente de iones se realizaron modificaciones en el diseño original. Se han desarrollado numerosos trabajos [32- 34] en torno a fuentes de iones *multicusp*, en cuyo diseño se incluye una serie de imanes permanentes con polaridades alternadas, para generar líneas de campo magnético que confinan los electrones y el plasma. Estos trabajos motivaron estudios que concluyeron en algunos cambios del diseño de la fuente aquí presentada, lográndose un mejor rendimiento.

Se colocaron imanes permanentes de Neodimio (con forma de paralelepípedo) con dimensiones 12 mm x 30 mm x 50 mm. Su campo magnético, al contacto, es de 0,34 T. Se ensayaron distintas configuraciones con dos, cuatro, seis y ocho imanes. En la primera se los colocó de modo tal que sus polaridades se alternaran (modo *multicasp*) y en la segunda todas las polaridades iguales se ubicaron apuntando hacia el centro de la cámara. Los mejores resultados en cuanto a la eficiencia de la fuente se lograron con 8 imanes en la segunda configuración que muestra en la Figura 3.4. En este caso, se obtuvo una corriente medida sobre el sustrato de 1 mA. Este valor es diez veces superior al obtenido con la misma potencia de operación en la descarga del diseño original.

En esta configuración, el campo magnético confina el plasma en la cámara y los electrones se desvían recorriendo un camino helicoidal: al aumentar su

trayectoria, se incrementa la probabilidad de colisión y por lo tanto la ionización es más eficiente.

Cabe aclarar que esta fuente de iones es utilizada, además, en la generación de haces de iones de Hidrógeno y Nitrógeno y puede adaptarse para ser utilizada con diferentes gases. En todos los casos se observaron mejoras en la eficiencia de los depósitos.

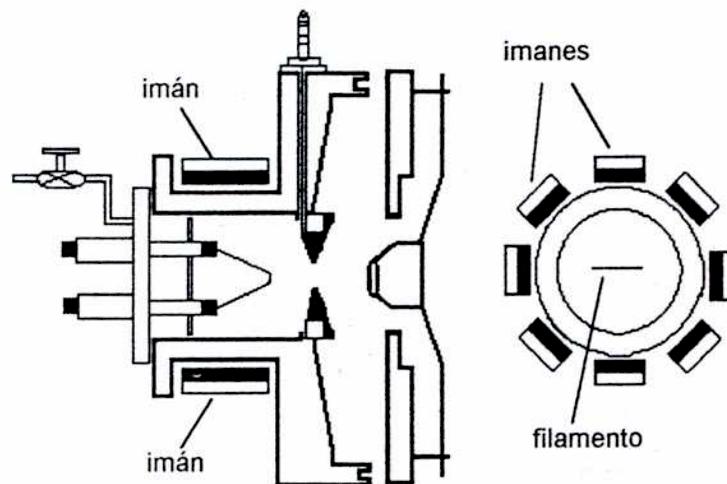


Figura 3.4: disposición de imanes alrededor de la fuente de iones, de modo de optimizar la corriente de arco.

### 3.2 Gases precursores

En este trabajo se presentan resultados de películas depositadas utilizando como gas precursor Metano, para las películas de a-C y mezclas Silano/Metano para las películas a-Si<sub>x</sub>C<sub>1-x</sub>. Además, se realizaron depósitos de Silicio microcristalino ( $\mu$ c-Si) utilizando Silano, para determinar las propiedades estructurales de este material.

A fin de realizar las combinaciones de gases deseadas, se desarrolló un sistema de mezcla. Para preparar las mezclas se utilizó un balón de prueba que era llenado con SiH<sub>4</sub> y CH<sub>4</sub>. Luego de hacer vacío en el balón se introducía el primer gas hasta que obtener una presión  $P_1$  leída en el manómetro de control del balón.

Se introducía luego el segundo gas hasta alcanzar un valor de presión  $P$  leída en el manómetro. Esta presión corresponde a la mezcla de ambos gases:

$$P = P_1 + P_2 = \frac{n_1 RT}{V} + \frac{n_2 RT}{V}$$

por lo tanto, la relación entre la cantidad de moléculas de cada gas ( $n_1$  y  $n_2$ ) es:

$$\frac{n_2}{n_1} = \frac{P - P_1}{P_1} = \frac{P}{P_1} - 1$$

Se realizaron pruebas con mezclas desde 10% SiH<sub>4</sub> - 90% CH<sub>4</sub> hasta 50% SiH<sub>4</sub> - 50% CH<sub>4</sub> en volumen. El detalle de las mezclas utilizadas puede encontrarse en la Tabla II.

**Tabla II.** Valores de presión parcial y relación porcentual de gases en volumen.

$P_1$ [kPa]	$P$ [kPa]	$\frac{n_{CH_4}}{n_{SiH_4}}$	SiH <sub>4</sub> %	CH <sub>4</sub> %
276	552	1,0	50%	50%
220	552	1,5	40%	60%
164	552	2,3	30%	70%
110	552	4,0	20%	80%
56	552	9,0	10%	90%

### **3.3 Sustrato**

Como se ha mencionado, el Silicio es el sustrato típicamente utilizado para este tipo de materiales. Las películas fueron depositadas sistemáticamente sobre obleas de Si cristalino, con terminación de pulido a espejo, cuya orientación según se verificó mediante espectroscopia de rayos X era (100).

Algunas pruebas fueron realizadas sobre acero pulido a fin de descartar la influencia del Silicio proveniente del sustrato. El proceso de pulido de acero se llevó a cabo en forma manual con paño y pasta de diamante de 3 y 1 μm sucesivamente, hasta obtener un acabado brillante (pulido a espejo).

En todos los casos el sustrato fue limpiado superficialmente con Tetracloruro de carbono en un baño ultrasónico durante 10 minutos, a fin de remover posibles contaminaciones. Durante el proceso de depósito el sustrato no requiere calentamiento y se encuentra a potencial de tierra.

### 3.4 Resultados

Con el método de depósito descripto se obtuvieron películas de Carbono amorfo (a-C) sobre sustratos de Si cristalino. Con el objeto de estudiar las características del material, lejos de la interfase con el sustrato, se realizaron depósitos de 1  $\mu\text{m}$  de espesor, aproximadamente.

A fin de estudiar en detalle la región de la interfase C-Si, se realizaron crecimientos de películas delgadas de Carbono amorfo sobre Si. El espesor de la película se relaciona directamente con el flujo de iones de Carbono que llegan al sustrato, de modo que los depósitos delgados (espesores del orden de 0,1  $\mu\text{m}$ ) presentan una composición con alto contenido de Si. Se depositaron películas de 0,08 - 0,10 y 0,12  $\mu\text{m}$  de espesor (*thin-a-C*).

Finalmente, se realizaron depósitos de películas amorfas de Carbono-Silicio (a-Si<sub>x</sub>C<sub>1-x</sub>) con las mezclas detalladas de SiH<sub>4</sub>-CH<sub>4</sub> como gases precursores (Tabla II). Estos materiales fueron depositados sobre Si cristalino y acero. El espesor de las películas obtenidas fue del orden de 1  $\mu\text{m}$ , para poder analizar la estructura y propiedades del material en una región alejada de la interfase con el sustrato.

Las condiciones de depósito fueron estables y la velocidad de crecimiento de las películas fue, en todos casos, del orden de 60 nm hr<sup>-1</sup> cm<sup>-2</sup>.



## Capítulo 4 - Microscopía Óptica

La observación en el microscopio óptico es la primera y más rápida caracterización del material. Permite descartar impurezas depositadas sobre la superficie e inhomogeneidades macroscópicas.

### 4.1 Medición de espesores

Se realizaron verificaciones del espesor de la película utilizando el mismo microscopio, mediante interferometría. De este modo es posible medir una diferencia de altura en la superficie. Para que dicha diferencia corresponda al espesor de la película, parte del sustrato es enmascarando durante el proceso de depósito, generándose un “escalón” en la superficie (Figura 4.1-a). Debido éste, el patrón de interferencia es diferente en ambas superficies. Un esquema de dicho patrón se muestra en la Figura 4.1-b. El corrimiento de las franjas de interferencia se relaciona con el espesor de la película mediante la ec. 4.1 donde  $\lambda$  es la longitud de onda de la fuente utilizada.

$$h = \frac{BB'}{(A'B'+B'C')} \lambda \quad (4.1)$$

Dado que el ancho de las franjas de interferencia influye negativamente en la precisión de la medición de la posición de las líneas, este dato se considera estimativo. A modo de referencia: el caso que se muestra esquemáticamente en la Figura 4.1-c corresponde a un espesor de 0,25  $\mu\text{m}$ .

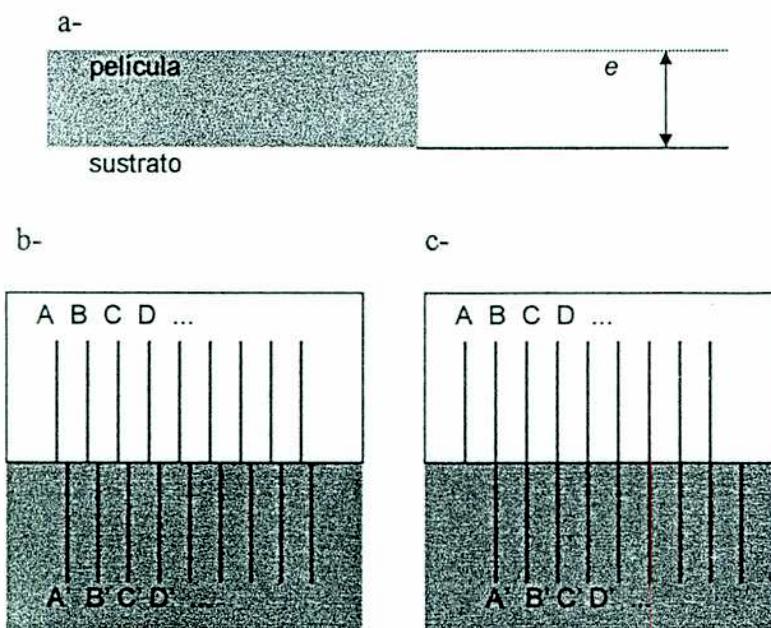


Figura 4.1: esquema de a- perfil del sustrato y la película depositada a medir; b- patrón de interferencia causado por una diferencia de espesor “e” (vista superior); c-patrón de interferencia correspondiente a un espesor de 0,25  $\mu\text{m}$ .

Otro factor que dificulta la observación es la aparición de franjas de interferencia de orden superior que obstaculizan una medición precisa de la distancia entre líneas, como se muestra esquemáticamente en la Figura 4.2.

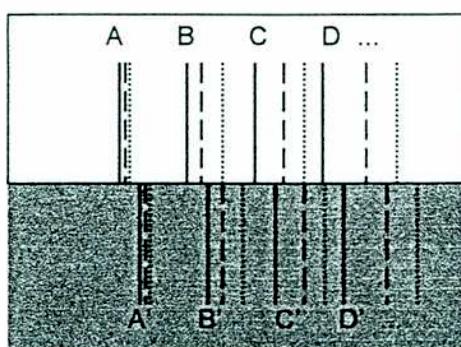


Figura 4.2: esquema de las líneas de interferencia de distinto orden observadas en la estimación de espesores.

#### 4.2 Resultados

Todas las muestras fueron observadas en el microscopio óptico Nikon resultando un aspecto homogéneo y libre de contaminaciones como puede apreciarse en la fotografía de la Figura 4.3, donde se muestra una oblea de Silicio recubierta con una película depositada con una mezcla de gases precursores de 20 % de Silano y 80 % de Metano, fotografiada con un aumento X100. Puede observarse que la región del escalón abrupto descripto en la Fig. 4.1-a, corresponde a una región donde el espesor disminuye paulatinamente dando lugar a los distintos matices que se observan en la fotografía. La causa de este efecto es que la máscara utilizada para marcar el escalón durante el proceso de depósito se encuentra suspendida sobre el sustrato (a una distancia del orden del milímetro). El espesor ha podido ser estimando a pesar de esta variación, como se muestra a continuación.

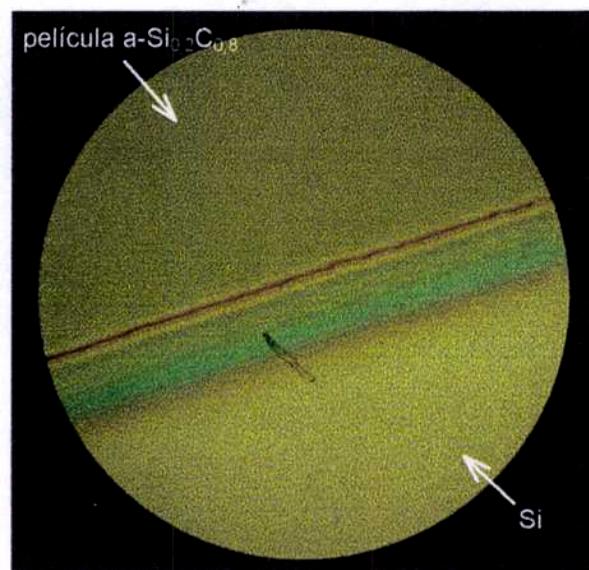


Figura 4.3: fotografía al microscopio óptico de una película de  $a\text{-Si}_{0,2}\text{C}_{0,8}$  depositada sobre Silicio.

En la Figura 4.3 se presenta, a modo de ejemplo, una imagen obtenida para la estimación del espesor de una muestra depositada incorporando 20 % de Silano ( $a\text{-Si}_{0,2}\text{C}_{0,8}$ ). De esta imagen, se estima un espesor de  $1,25 \mu\text{m}$  que se corresponde con el calculado en función de la corriente y del tiempo de depósito.

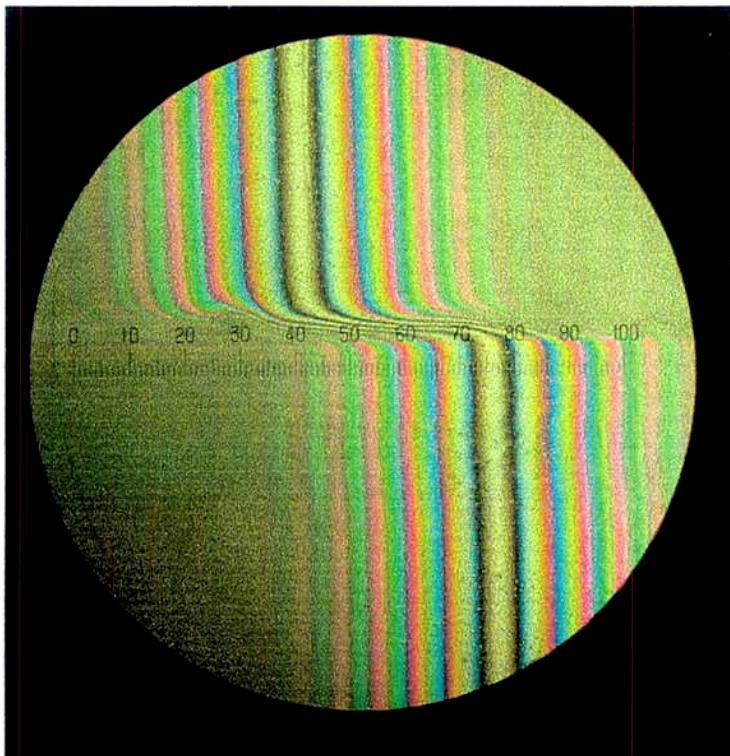


Figura 4.4: fotografía del patrón de interferencia utilizado para estimar el espesor de una película de  $a\text{-Si}_{0,2}\text{C}_{0,8}$ . Espesor  $\sim 1,25 \mu\text{m}$ .

Las imágenes presentadas son una muestra de las obtenidas para las distintas películas depositadas. La caracterización mediante el microscopio óptico nos permite descartar defectos e impurezas macroscópicos en las películas.

## **Capítulo 5 - Espectroscopia Electrónica**

Las técnicas de espectroscopia electrónica en superficies, que nos permiten conocer algunas características fundamentales de la composición del material, adquirieron gran importancia cuando los avances tecnológicos facilitaron el trabajo en cámaras de ultra-alto vacío. Las películas depositadas en el contexto de esta tesis fueron analizadas mediante espectroscopia de fotoelectrones producidos por rayos-X (XPS: *X-ray photoelectron spectroscopy*), espectroscopia de electrones Auger (AES: *Auger electron spectroscopy*) y espectroscopia de pérdida de energía de electrones (EELS: *Electron Energy Loss Spectroscopy*). Estas técnicas proporcionan información acerca de la superficie del material, debido a que la trayectoria libre media de este tipo de electrones es corta.. A continuación se presentan algunos fundamentos teóricos y detalles de adquisición de datos de los análisis realizados. Se presentan también los resultados obtenidos y algunos comentarios sobre los mismos.

### **5.1 Fundamentos teóricos**

#### **5.1.1 XPS**

La técnica XPS se basa en el análisis de la energía de los electrones que emite un sólido cuando es irradiado con rayos X monocromáticos. A partir de este

espectro se puede obtener información acerca de la composición de la superficie de la muestra a analizar.

La superficie de la muestra es bombardeada con rayos X monocromáticos y la energía de los foto-electrones emergentes forma un espectro, cuyos picos caracterizan la energía de ligadura de cada elemento. La intensidad de cada pico depende de factores instrumentales (flujo, ángulo de incidencia, etc), del recorrido libre medio de los electrones en la muestra, de la sección eficaz ( $\sigma$ ) y del número de átomos en la superficie. La relación entre las áreas de estos picos, con el factor de sensibilidad apropiado (dado por factores de probabilidad de ionización) permite determinar la composición superficial de la muestra. Esta técnica es, además, sensible a desplazamientos del orden del meV originados por diferentes entornos químicos de un mismo elemento.

### **5.1.2 AES**

El efecto Auger es un proceso de desexcitación no radiativa, donde el exceso de energía es transferido a otro electrón. Si un electrón de algunos keV ioniza un átomo, puede producir un hueco en un nivel de energía ( $E_1$ ) que es ocupado por un electrón que se encuentran en algún nivel superior ( $E_2$ ); el exceso de energía es cedido a un tercer electrón de un nivel superior ( $E_3$ ). La energía de dicho electrón está caracterizada por la diferencia de niveles de energía del átomo emisor, que son típicas de cada átomo. Es por esto que se considera al espectro de emisión Auger como una huella digital del átomo investigado.

### **5.1.3 EELS**

La espectroscopia de pérdida de energía de electrones utiliza la dispersión inelástica de electrones de baja energía para obtener el información de la composición y los estados de ligadura de los elementos superficiales. El haz de electrones incidentes es de una energía bien definida ( $E_0$ ) y el haz dispersado es examinado mediante un analizador.

En el espectro adquirido se destaca la intensidad correspondiente al pico elástico, es decir a los electrones dispersados a la energía incidente ( $E_0$ ). Para

energías menores se observan los picos, menos intensos, relacionados con electrones que han perdido energía en el proceso.

### 5.2 Desarrollo experimental

Mediante las técnicas de XPS, AES y EELS se analizaron películas de Carbono amorfo (a-C) depositadas por el método descripto en el Capítulo 3, así como muestras de Carbono cristalino (diamante y grafito) a fin de evaluar comparativamente los resultados obtenidos para los nuevos materiales. Además se realizaron estudios en películas delgadas de Carbono amorfo depositadas sobre Silicio (*thin-a-C*), con el propósito de compararlas con las depositadas a partir de un haz de iones de Silicio-Carbono. Las películas de Carbono amorfo con incorporación de Silicio (a-Si<sub>x</sub>C<sub>1-x</sub>) fueron depositadas mediante el método descripto en el Capítulo 3 utilizando mezclas de gases con 10, 20 y 30 % de Silano en Metano.

Debido a que estas técnicas sólo brindan información acerca de la superficie de la película, en los estudios de XPS y AES se realizaron barridos sucesivos con un haz de Argón de 4 keV, incidiendo a un ángulo de 60°, con el objetivo de realizar un decapado superficial, para obtener un perfil de la composición de la película en función del espesor. La tasa de barrido fue estimada trabajos previos con películas de a-C depositadas por este método, analizando la composición de una película de espesor conocido y sabiendo que la penetración de los iones de C en Si es del orden de 300 Å (de acuerdo a simulaciones numéricas realizadas con el programa TRIM). El valor establecido es 0,4 nm/mA min [35]

#### 5.2.1 XPS

Los análisis de XPS fueron realizados en el laboratorio de Microscopía Electrónica de la Unidad de Actividad de Materiales de la Comisión Nacional de Energía Atómica. Se utilizó como radiación incidente la línea K<sub>α</sub> del Magnesio cuya energía es 1253,6 eV. Para calibrar la energía de ligadura se consideró el pico 4f<sub>7/2</sub> de Oro a 84,0 eV con respecto al nivel de Fermi.

Los factores de probabilidad de ionización (o sensibilidad) correspondientes al Carbono, Silicio y Oxígeno, utilizados para calcular las composición del material, a partir del área de los espectros obtenidos son:

$$C = 0,225 \quad O = 0,624 \quad Si = 0,220$$

### **5.2.2 AES - EELS**

Los espectros de AES y EELS fueron adquiridos en el laboratorio de Física de Superficies y Espectroscopia Electrónica (Colisiones Atómicas - Centro Atómico Bariloche - CNEA). La experiencia se llevó a cabo en una cámara de alto vacío a una presión de  $10^{-8}$  Pa. Se utilizó analizador de energía electrostática semi-esférico. Se adquirieron espectros en modo normal y derivado. Para este último se utilizó una modulación constante de 2 eV.

En todos los casos las muestras se limpiaron en baños de tricloroetileno, metanol y acetona, repetidas veces inmediatamente antes de ser introducidas en la cámara, para evitar la contaminación.

### **5.3 Resultados**

En esta sección se presentan, en primer término, los análisis realizados sobre diamante y grafito, a fin de compararlos con los resultados obtenidos para películas de Carbono amorfó (a-C) depositado mediante un haz de iones de alta energía. Se utilizaron filmes de 1  $\mu\text{m}$  de espesor para analizar las características del material sin la influencia del sustrato. Aunque estos análisis precedieron originalmente a este trabajo, fueron repetidos para poder compararlos con los nuevos resultados obtenidos. A continuación se muestran los análisis de la interfase Carbono-Silicio; para esto se analizaron películas delgadas de carbono amorfó (*thin-a-C*) de 0,08 - 0,10 y 0,12  $\mu\text{m}$  de espesor y se determinó su composición. Finalmente, se realizaron estudios en películas depositadas a partir de diferentes mezclas de Silano/Metano (a-Si<sub>x</sub>C<sub>1-x</sub>). Todos estos realizados en el marco de esta tesis.

### 5.3.1 Diamante, grafito y Carbono amorfo

Los análisis de XPS determinaron que las películas a-C de 1  $\mu\text{m}$  de espesor, depositadas por este método están compuestas sólo por Carbono y son libres de contaminantes. Aunque se ha detectado Oxígeno en la superficie de la película, éste no ha sido incorporado durante el proceso de depósito sino que ha sido atribuido a una contaminación posterior, ya que sólo se encuentra en las primeras capas del material. La Figura 5.1 muestra el pico correspondiente a la señal C 1s obtenida en una película de a-C y el ajuste correspondiente. La posición del pico es  $(284,1 \pm 0,1)$  eV y su ancho (FWHM) es aproximadamente 1,7 eV. Estos valores coinciden con los medidos por otros autores para este tipo de películas depositadas por diferentes métodos [36].

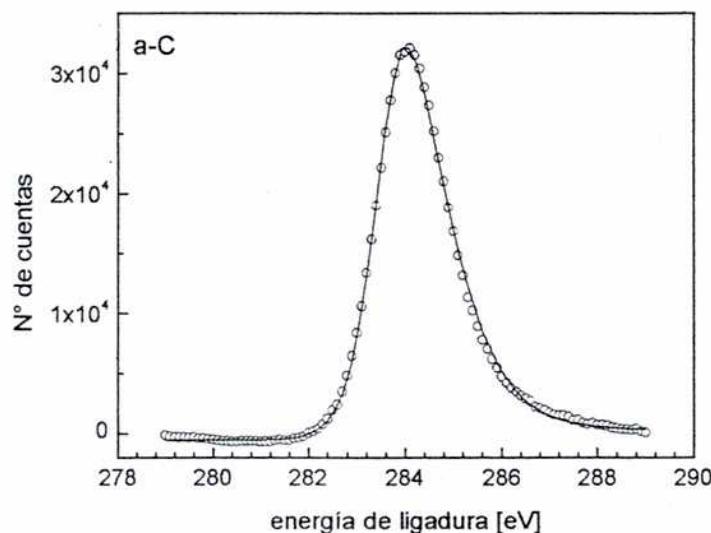


Figura 5.1: espectro XPS para la señal C1s de una muestra de a-C.

Debido a la sensibilidad de esta técnica para distinguir el entorno químico de los elementos, distintos grupos de investigación propusieron, algunos años atrás, hacer mediciones del contenido de enlaces  $sp^2/sp^3$  de estos materiales, analizando la deconvolución del pico C1s en diferentes componentes: grafito ( $C\ sp^2$ ) con un pico en  $284,4 \pm 0,1$  eV, diamante ( $C\ sp^3$ ) en  $285,0 \pm 0,1$  eV [37, 38]. Sin embargo, estudios posteriores realizaron críticas a esta interpretación, considerando fundamentalmente que la energía de ligadura en el caso del diamante varía significativamente: en particular, para películas de diamante

depositadas sobre sustratos conductores se han observado valores de 283,8 eV [39]. No obstante, XPS es un método de análisis muy valioso para caracterizar este tipo de materiales, en particular cuando se realizan dopajes con otros elementos.

En la Figura 5.2, pueden verse, para muestras de a-C, grafito y diamante, los espectros de EELS en la región de baja pérdida de energía (*low-loss region*), reflejando las excitaciones del plasmon.

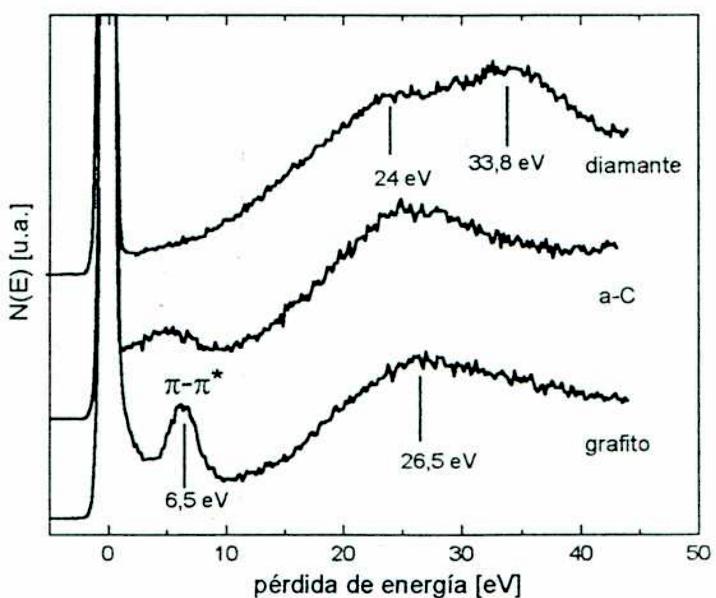


Figura 5.2: espectros EELS en la región de baja pérdida de energía para diamante a-C y grafito.

En el espectro correspondiente al diamante puede verse el pico del plasmon en 33,8 eV y una estructura en 24 eV que es generalmente atribuida al plasmon superficial. En el espectro del grafito, el pico correspondiente al plasmon se encuentra en 26,5 eV y es más ancho que el anterior; además puede verse un pico angosto e intenso en 6,5 eV correspondiente a las transiciones  $\pi-\pi^*$ . El espectro del a-C presenta un pico en 25,6 eV correspondiente al plasmon y otro, más débil, en 6,3 eV correspondiente a las transiciones  $\pi-\pi^*$ .

La densidad de este material fue estimada en relación a la del grafito ( $2,26 \text{ g cm}^{-3}$ ). Para esto se utilizó el valor de la energía del plasmon ( $\hbar\omega_p$ ) del gráfico de la Figura 5.2 para el a-C y del grafito y la relación:

$$(\hbar\omega_p)^2 = 4\pi \frac{(\hbar c)^2}{m} N_v$$

Debido a que ambos materiales están formados por C, la relación de la energía del plasmon al cuadrado nos permite obtener la densidad relativa. La densidad estimada por este medio para el material es  $(2,1 \pm 0,1) \text{ g cm}^{-3}$ ; un 93% de la correspondiente al grafito [35].

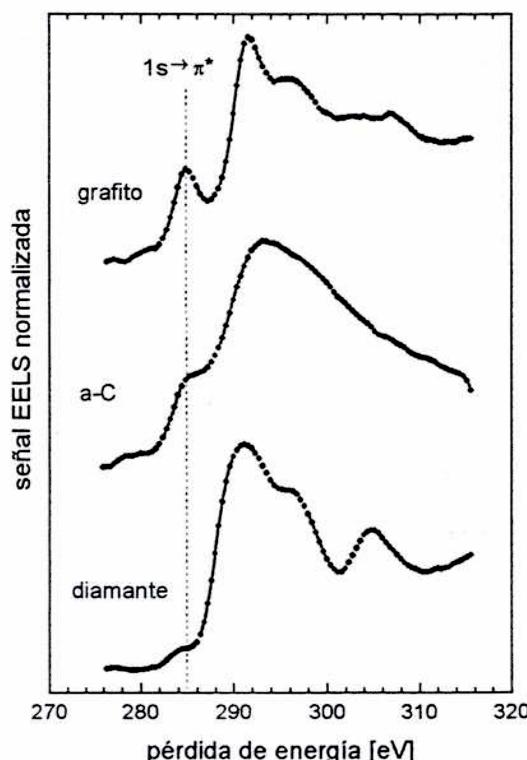


Figura 5.3: espectros EELS en la región del borde-K para grafito a-C y diamante.

La Figura 5.3 muestra la curva de EELS en la región del borde-K para este material junto con los espectros del diamante y grafito para facilitar la comparación. Los espectros fueron adquiridos en modo derivado y se integraron numéricamente. En el espectro del diamante se ve un aumento abrupto de la señal en 287,5 eV que corresponde a transiciones  $1s-\sigma^*$ ; el pico próximo a 285 eV se atribuye a las transiciones del estado  $1s$  a sitios desocupados asociados a ligaduras libres en la superficie y/o a defectos en el cristal. El espectro del grafito tiene un pico en 284,8 eV, asociado a las transiciones  $1s-\pi^*$  y el incremento marcado, correspondiente a las transiciones  $1s-\sigma^*$  en 289,2 eV. El espectro del a-C es más

parecido al del grafito que al del diamante. Sin embargo, el pico correspondiente a las transiciones  $1s-\pi^*$  aparece ensanchado y su intensidad es menor; debido a esto, no se resuelve del correspondiente a las transiciones  $1s-\sigma^*$ , sino que aparece como un hombro junto a éste.

El porcentaje de átomos en sitios  $sp^2$  fue estimado considerando la razón entre el área del pico correspondiente a la transición  $1s-\pi^*$  y el total del espectro. Esta relación fue normalizada teniendo en cuenta la correspondiente al grafito, sabiendo que en ese caso el 100 % de los átomos se encuentran ligados mediante enlaces  $sp^2$ . Estas estimaciones indican que alrededor del 60 % de los átomos de Carbono en la película se ligan por enlaces  $sp^2$ .

### 5.3.2 Interfase Carbono-Silicio (*thin-a-C*)

A fin de estudiar la interfase Carbono-Silicio, se analizaron películas de Carbono amorfó de 0,08 - 0,10 y 0,12  $\mu\text{m}$  de espesor (*thin-a-C*) mediante AES y EELS para determinar su composición y estructura.

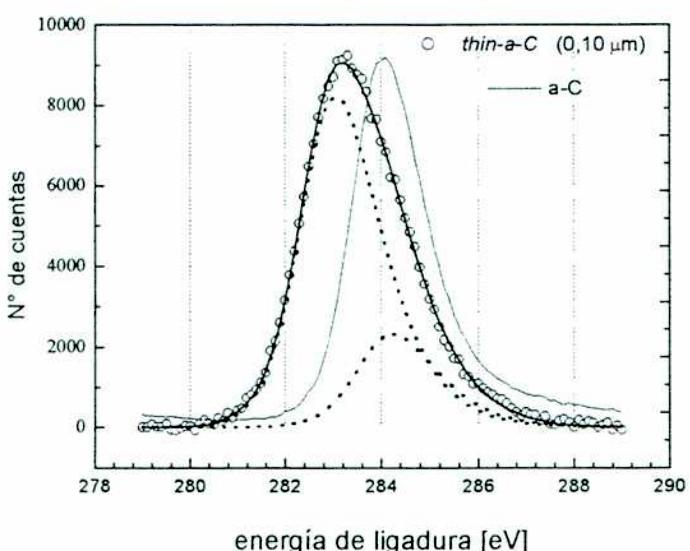


Figura 5.4: espectro XPS para la señal C1s de una muestra delgada (0,10  $\mu\text{m}$ ) de a-C.

En la Figura 5.4 se muestra el resultado de la señal C1s, obtenida en la película *thin-a-C* de 0,10  $\mu\text{m}$  y el resultado del ajuste realizado. Al comparar este espectro con el correspondiente al a-C de la Figura 5.1 se observa un corrimiento del pico hacia una menor energía y un ensanchamiento del mismo. Este espectro

fue ajustado con dos picos: uno en 284,1 eV (es el observado en a-C) y otro en 282,9 eV (atribuido a las ligaduras Si-C). Los valores obtenidos por XPS para el análisis de la composición coinciden con los de AES, que se muestran a continuación.

La Figura 5.5 muestra los perfiles de la composición de las películas de 0,08- 0,10 y 0,12  $\mu\text{m}$  de espesor. La concentración relativa de los componentes más abundantes (C, Si, O) se grafica en función de la dosis del haz de Argón con el que se realizó el decapado.

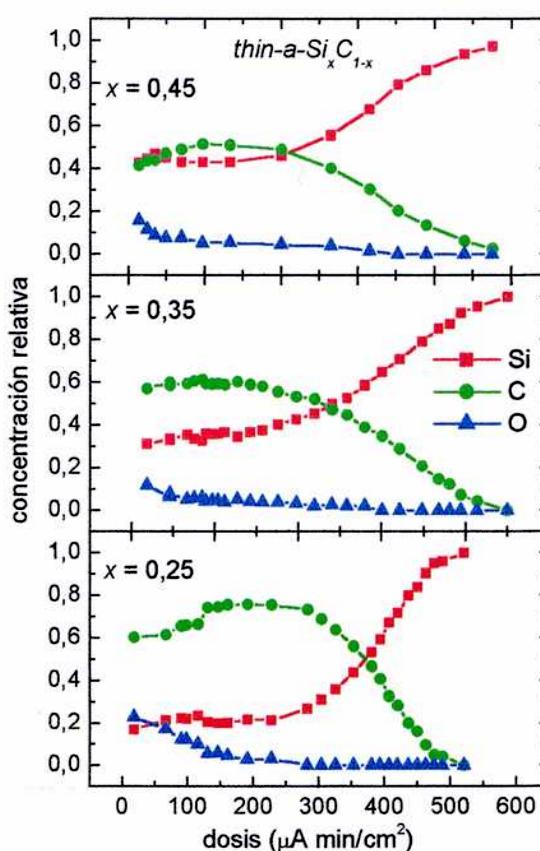


Figura 5.5: perfiles de composición para películas delgadas de a-C (*thin-a-C*) obtenido por AES.

Se destaca la presencia de Oxígeno en la superficie que disminuye rápidamente: al igual que en las películas de a-C se entiende que el Oxígeno no ha sido incorporado durante el proceso de depósito. Descartando las primeras capas, en la región central de las películas ( $\sim 0,10 \mu\text{m}$ ), la concentración de Carbono y Silicio son prácticamente constantes. Finalmente, en la región próxima al sustrato, el contenido de Carbono disminuye hasta desaparecer. En la película de  $0,08 \mu\text{m}$

la relación entre Silicio y Carbono es 0,84: en el futuro nos referiremos a esta película como *thin-a-Si<sub>0,45</sub>C<sub>0,55</sub>*. La película de 0,10 μm de espesor tiene una relación Si/C = 0,58: llamaremos a esta película *thin-a-Si<sub>0,4</sub>C<sub>0,6</sub>*. La película cuyo espesor es 0,12 μm, mostró una relación Si/C = 0,41: será la película *thin-a-Si<sub>0,3</sub>C<sub>0,7</sub>*.

En la Figura 5.6 se muestran las curvas de EELS en la región del borde-K para las tres películas delgadas. En todos los casos se observa el efecto de la red amorfa que, al igual que en las curvas de a-C, no permite resolver los picos correspondientes a las transiciones 1s-σ\* y 1s-π\*. De los ajustes realizados en los tres espectros, se aprecia que el pico de 285 keV, correspondiente a la transición 1s-π\* que se distingue en la muestra *thin-a-Si<sub>0,3</sub>C<sub>0,7</sub>* disminuye conforme aumenta el contenido de Silicio en el material. El análisis de los espectros indica que el contenido de enlaces *sp*<sup>2</sup> disminuye del 60% al 10 % cuando el contenido de Si se incrementa de 29 % a 46 %: el número de átomos de Carbono en sitios *sp*<sup>3</sup>, aumenta con el contenido de Silicio en la película.

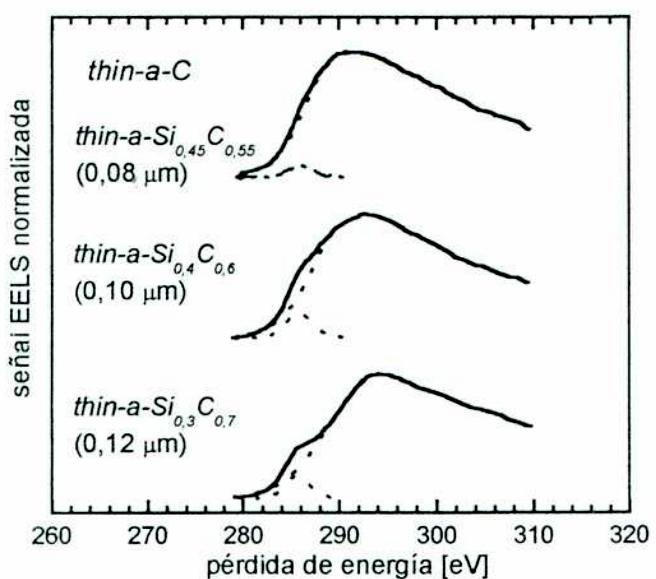


Figura 5.6: espectros EELS en la región del borde-K para películas delgadas de a-C (*thin-a-C*).

Se obtuvo la densidad de las películas, en relación a la medida para el grafito obteniéndose valores de 2,05 2,09 y 2,19 g cm<sup>-3</sup> para las muestras *thin-a-Si<sub>0,45</sub>C<sub>0,55</sub>* (0,08 μm), *thin-a-Si<sub>0,4</sub>C<sub>0,6</sub>* (0,10 μm) y *thin-a-Si<sub>0,3</sub>C<sub>0,7</sub>* (0,12 μm) respectivamente.

### 5.3.3 a-Si<sub>x</sub>C<sub>1-x</sub>

El perfil de la composición en espesor de las películas depositadas a partir de distintas mezclas Silano/Metano fue analizado mediante XPS. En la Figura 5.7 se muestran los resultados obtenidos para las muestras depositadas con mezclas de 30 %-70 %, 40 %-60 %, 50 %-50 %, de Silano/Metano en volumen. Dichos resultados corresponden a los primeros 0,10 µm de cada película y se ha observado que son representativos de todo el espesor.

Al igual que en el resto de las películas la contaminación con Oxígeno es superficial. Como puede verse el material es homogéneo en cuanto a su composición en la parte central de la película. Además, el porcentaje de silicio incorporado a la película se relaciona directamente con el contenido de la mezcla precursora utilizada. Esto marca una diferencia con las películas de silano-carbono depositadas por CVD, donde una pequeña fracción del silano utilizado en los gases precursores resulta en una película con alto contenido de Si [40].

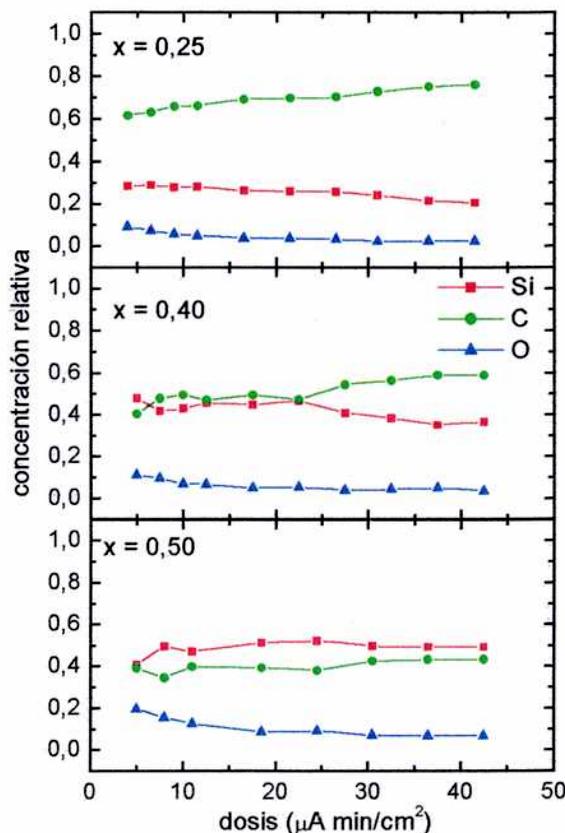


Figura 5.7: perfiles de composición para películas a-Si<sub>x</sub>C<sub>1-x</sub> obtenidos por XPS.

En la Figura 5.8, pueden verse los espectros de EELS en la región de baja pérdida de energía para muestras depositadas a partir de mezclas con 10, 20 y 30 % de Silano ( $a\text{-Si}_{0,1}\text{C}_{0,9}$ ,  $a\text{-Si}_{0,2}\text{C}_{0,8}$  y  $a\text{-Si}_{0,3}\text{C}_{0,7}$ ). Los espectros son muy similares entre sí y no presentan diferencias apreciables con el correspondiente al del a-C que se incluye en la misma figura para facilitar la comparación. Se distinguen dos picos: uno correspondiente al plasmon (25,6 eV) cuya frecuencia disminuye levemente con la incorporación de Silicio a la película. El otro pico, menos intenso, está relacionado con las transiciones  $\pi-\pi^*$  (6,3 eV) y su intensidad decrece conforme aumenta el contenido de Silicio en la película.

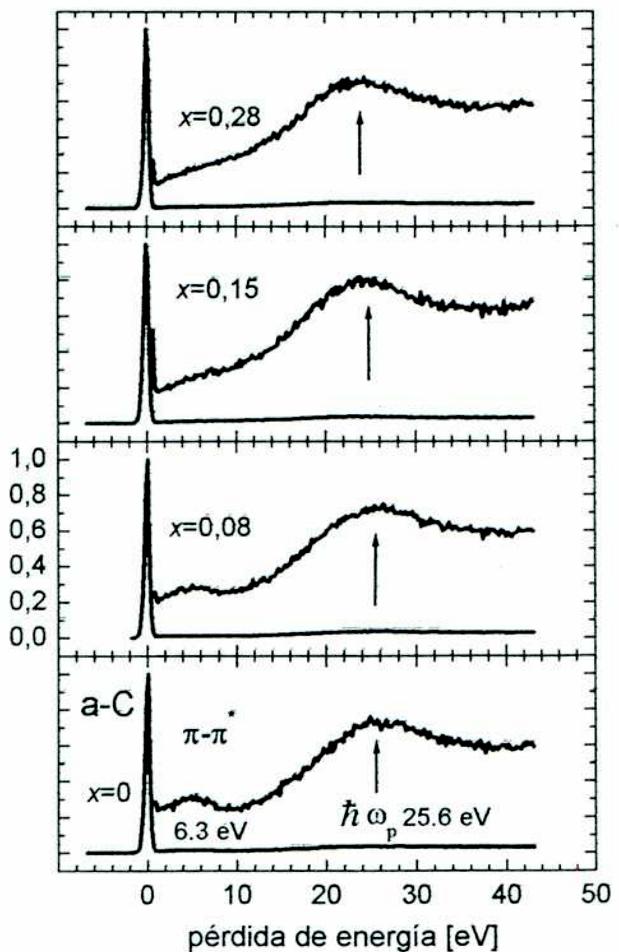


Figura 5.8: espectros EELS en la región de baja pérdida de energía para películas  $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}$ .

La densidad de estas películas relativas a la correspondiente al a-C, fue determinada de acuerdo a la relación:

$$\frac{\rho}{\rho^0} = 1 + \frac{7}{3}x \left( \frac{\hbar\omega_p}{\hbar\omega_p^0} \right)^2$$

donde  $\rho^0$  y  $\hbar\omega_p^0$  son es la densidad y la energía del plasmón de a-C;  $x$  es el contenido de Si en la película. Se supuso que ambos elementos (C y Si) contribuyen con cuatro electrones de valencia por átomo. La densidad calculada para estos materiales es: 2,2 - 2,1 y 2,0 g cm<sup>-3</sup> para las películas a-Si<sub>0,1</sub>C<sub>0,9</sub>, a-Si<sub>0,2</sub>C<sub>0,8</sub> y a-Si<sub>0,3</sub>C<sub>0,7</sub> respectivamente.

#### 5.4 Conclusiones

El método de depósito propuesto, da como resultado un material libre de contaminantes que presenta, sobre sustrato de Si, una interfase del orden de 150 Å de espesor. En el caso de las *thin-a-C* se observa que la composición depende del espesor de la película, en cambio para las a-Si<sub>x</sub>C<sub>1-x</sub>, la composición se relaciona sólo la mezcla de gases utilizada en la generación del plasma: las películas son homogéneas en espesor. Este método permite incorporar Si en a-C en forma controlada.



## **Capítulo 6 - Espectroscopia Raman**

El efecto Raman fue predicho por Brillouin en 1922 basándose en la teoría y seis años más tarde fue observado por Raman y Krishnan en el laboratorio. Sin embargo, la espectroscopia Raman no fue ampliamente explotada hasta la década del 60', con el surgimiento del láser. Actualmente, su aplicación se ha convertido en un procedimiento típico para el análisis de materiales y su uso se ha extendido a ramas diversas entre las que destacan particularmente la geología y la medicina. En cuanto a los materiales carbonáceos que nos ocupan, la espectroscopia Raman es el método más tradicional para caracterizarlos ya que, mediante el análisis del espectro vibracional, permite diferenciar las distintas estructuras del Carbono. Ciertamente, los espectros del grafito (mono- o microcristalino), el diamante, los fullerenos y el carbono amorfo, presentan características claramente diferentes y se distinguen muy fácilmente. Además, por tratarse de un procedimiento no destructivo, puede combinarse con otras técnicas. En la bibliografía específica suelen referirse al espectro Raman como la "*huella dactilar*" de las películas de Carbono.

A continuación se explican brevemente las características principales del efecto Raman, después se describen las condiciones en que fueron analizadas las muestras y finalmente se presentan los resultados obtenidos con algunas conclusiones.

### 6.1 Fundamentos teóricos

Cuando fotones de luz visible interactúan con la materia pueden ser dispersados en forma elástica (dispersión Rayleigh o Mie-Tyndall) o inelástica (dispersión Raman o Brillouin). El proceso de dispersión involucra por lo menos a dos fotones que, en el caso de dispersión inelástica, no son de idéntica energía. La dispersión de Brillouin, ligada a la emisión (o absorción) de fonones acústicos, se relaciona con el movimiento translacional de las moléculas. En cambio, el efecto Raman es causado por los movimientos rotacionales y vibracionales, y los fonones emitidos (o absorbidos) son ópticos.

Supongamos que un fotón de luz visible, con una frecuencia  $\omega_0$ , excita una molécula que se encuentra en un estado  $|n\rangle$ , llevándola a un estado virtual (inestable). La molécula emitirá un fotón (también visible) de frecuencia  $\omega'$  llegando a un estado  $|n'\rangle$ . El caso en el que los estados iniciales y final son iguales constituyen la dispersión elástica, si se trata de estados diferentes observamos dispersión inelástica (Figura 6.1).

De acuerdo con las leyes de conservación debe cumplirse la siguiente relación:

$$\omega' = \omega_0 \pm \omega_s \quad (6.1)$$

$$\mathbf{q}' = \mathbf{q} \pm \mathbf{k} + \mathbf{K} \quad (6.2)$$

donde llamamos  $\mathbf{q}$  y  $\mathbf{q}'$  al los vectores de onda de los fotones incidente y dispersado respectivamente,  $\omega_0$  y  $\omega'$  son las frecuencias correspondientes;  $\omega_s$  es la frecuencia de vibración,  $\mathbf{k}$  el vector de onda del fonón y  $\mathbf{K}$  es un vector arbitrario de la red recíproca. La frecuencia  $\omega_s$ , puede obtenerse midiendo los valores de  $\omega_0$  y  $\omega'$ . En las ec. 6.1 el signo superior contempla el caso en que el fonón es absorbido por la molécula de modo tal que ésta sufre una transición al estado  $|n+1\rangle$ . Esta componente de radiación dispersada, se conoce como anti-Stokes. En caso contrario, esto es si un fonón es emitido, la molécula sufre un cambio al estado  $|n-1\rangle$  y la componente se conoce como de Stokes. El proceso de dispersión se muestra esquemáticamente en la Figura 6.1.

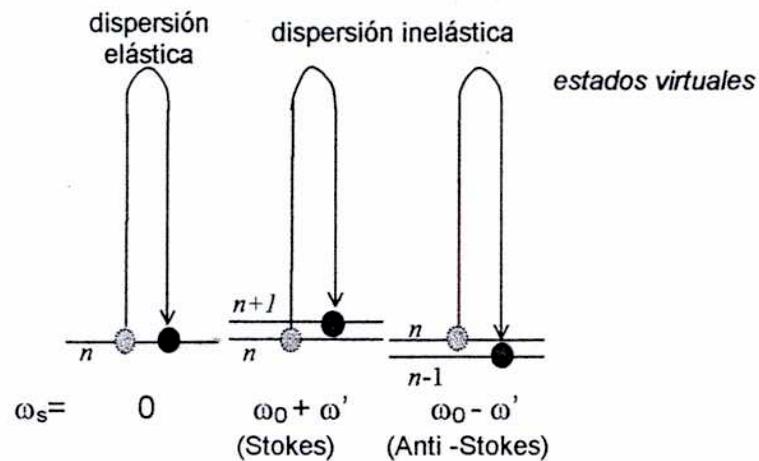


Figura 6.1: esquema del proceso de dispersión elástica e inelástica.

Debe destacarse que la eficiencia del proceso de dispersión es baja: la intensidad de la dispersión Rayleigh (elástica) con respecto a la intensidad incidente, es del orden de  $10^{-3}$  y la intensidad Raman es  $10^{-3}$  veces ésta. Por otra parte, debido a que los estados de menor energía son más poblados, es más frecuente observar excitaciones  $n \rightarrow n+1$  y por ello la intensidad de la componente Stokes es mucho mayor.

Si el fotón incide sobre una muestra cristalina, el Espectro Raman correspondiente (posición, ancho, intensidad y cantidad de líneas) depende de la estructura y geometría del cristal. Debido a la simetría de traslación de los cristales, su espectro consiste en picos angostos centrados en las frecuencias de los modos ópticos activos Raman. Como la longitud de onda de la luz incidente es mucho mayor que las dimensiones características de la celda unidad de un cristal, por Espectroscopía Raman sólo se observan fonones con vector de onda  $k \sim 0$ , que corresponden al centro de la zona de Brillouin ya que suele utilizarse como frecuencia excitadora, valores que corresponden a la zona visible (aunque también puede hacerse espectroscopía Raman en el rango del ultravioleta). Es decir, si el vector de onda incidente es del orden de  $10^5 \text{ cm}^{-1}$ , el vector de onda del fonón creado o aniquilado en el proceso está entre  $0-10^5 \text{ cm}^{-1}$ . La zona de Brillouin tienen un tamaño del orden de  $10^8 \text{ cm}^{-1}$ , por lo que podemos afirmar que los fonones observados corresponden a la parte central de la zona. En microcristales,

las reglas de selección se relajan y es posible la participación de fonones cercanos al borde de zona con  $\Delta k \sim 2\pi/d$  (donde  $d$  es el tamaño del cristal). En materiales amorfos, en cambio, no existe simetría de traslación y pueden contribuir al espectro todos los fonones (con cualquier vector de onda); en estos casos la intensidad de los picos del Espectro Raman, refleja la densidad de estados vibracionales del material.

## 6.2 Desarrollo experimental

Los espectros Raman fueron adquiridos con un espectrómetro Jarrel-Ash 25-300, que se muestra esquemáticamente en la Figura 6.2.

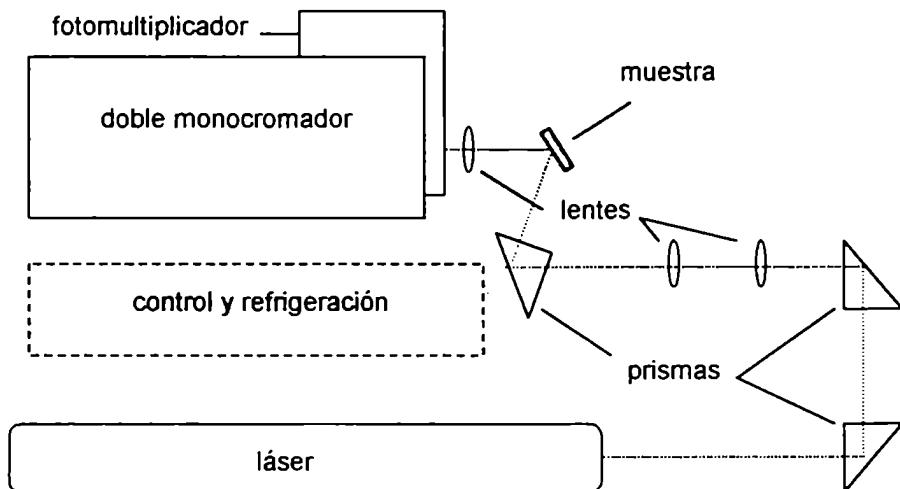


Figura 6.2: esquema del espectrómetro Raman utilizado en la adquisición de la mayoría de los espectros.

Se utilizó como fuente de radiación incidente un láser de  $\text{Ar}^+$  con una longitud de onda de 514,5 nm (verde). El haz, enfocado sobre la muestra mediante dos lentes, era de 1 mm de diámetro aproximadamente. Se puso especial cuidado en minimizar la potencia del láser, ya que la estructura y propiedades del material se modifican al someterlo a alta temperatura. El haz dispersado fue analizado en una geometría de 90°. Para la detección de la radiación dispersada el equipo cuenta con un fotomultiplicador. La intensidad de dicha radiación se relaciona con el ángulo sólido subtendido por el detector, por esto en la adquisición de todos los espectros se utilizó la máxima abertura posible en la ranura de entrada del

espectrómetro, aunque resulta en desmedro de la resolución en cuanto al ancho de los picos observados y origina un corrimiento sistemático en su posición. Se utilizaron distintas velocidades de muestreo dependiendo de la intensidad de luz dispersada; los valores típicos fueron  $20$  y  $50\text{ cm}^{-1}\text{ min}^{-1}$ ; los tiempos de adquisición correspondientes fueron  $75$  y  $35$  msec.

En algunos casos, en virtud de la relación de intensidades entre los picos Raman y el ruido de fondo, fue necesario promediar sucesivos espectros adquiridos en idénticas condiciones, sobre el mismo punto de la muestra.

Algunos estudios adicionales de espectroscopía Raman fueron llevados a cabo en el Laboratorio de Propiedades Ópticas del Centro Atómico Bariloche (CNEA). En estos casos también se utilizó como excitación un láser de  $\text{Ar}^+$  de  $514,5\text{ cm}^{-1}$ . La adquisición se hizo mediante un monocromador substractivo Jobin-Yvon T64000 equipado con un detector CCD (*charge-coupled device*). Este sistema permite una mayor velocidad de registro de datos y como consecuencia la relación de intensidades entre la señal y el ruido es mucho más favorable.

Se adquirieron espectros Raman de todas las películas depositadas ( $a\text{-C}$ , *thin-a-C* y  $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}$ ). Asimismo, se analizaron espectros de las formas cristalinas de Carbono más abundantes: diamante, grafito microcristalino ( $\mu\text{c}\text{-grafito}$ ) y del Silicio utilizado como sustrato. Todas las muestras fueron analizadas en diferentes puntos para determinar si los resultados obtenidos eran representativos de toda la película. Los espectros obtenidos fueron ajustados por funciones gaussianas.

### **6.3 Resultados y Discusión**

#### **6.3.1 Sustrato: Silicio monocristalino**

La estructura cristalina del Silicio es igual a la del diamante. El espectro Raman correspondiente tiene un pico en  $520\text{ cm}^{-1}$  y otro de segundo orden cuya intensidad es mucho menor en  $965\text{ cm}^{-1}$ . En la Figura 6.3 se presenta un espectro del sustrato adquirido con el espectrómetro Jarrel-Ash 25-300: se puede observar que ambos picos aparecen corridos respecto a su posición nominal, ubicándose el de primer orden en  $506\text{ cm}^{-1}$  y el de segundo orden en  $958\text{ cm}^{-1}$ . Estos

corrimientos se deben al ancho de la ranura utilizado en la adquisición. El pico máximo de primer orden, debería tener un ancho medio de  $2\text{ cm}^{-1}$ , aproximadamente. El ancho observado en el espectro adquirido es  $16\text{ cm}^{-1}$  y se corresponde con el ancho de la ranura.

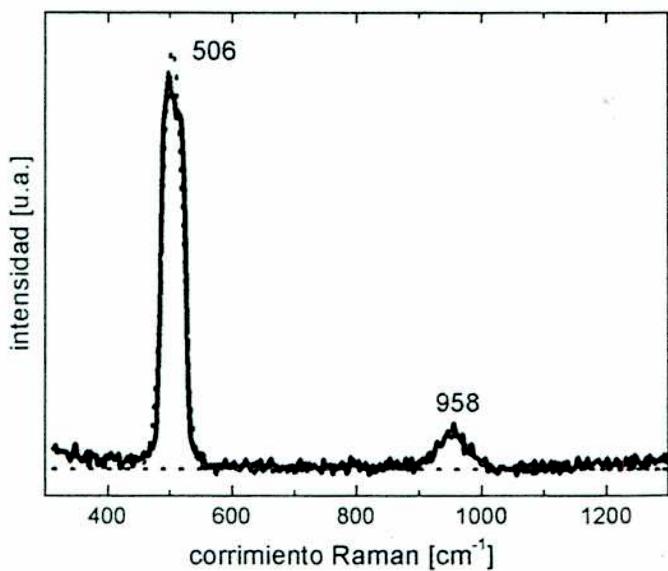


Figura 6.3: espectro Raman del Silicio cristalino utilizado como sustrato

### 6.3.2 Carbono cristalino

A continuación se presentarán en primer lugar los resultados correspondientes al análisis de las formas cristalinas del Carbono (diamante y grafito microcristalino) y luego los obtenidos para películas de a-C de  $1\mu\text{m}$  de espesor, depositadas a partir de un haz de iones de alta energía.

En la Figura 6.4-a se muestra un espectro correspondiente a un diamante monocristalino. Este espectro presenta un solo pico (consistente con la simetría de la estructura) en  $1320\text{ cm}^{-1}$ , y de  $15\text{ cm}^{-1}$  ancho. Los valores esperados para la posición y el ancho son  $1332$  y  $2\text{ cm}^{-1}$  respectivamente. Estas diferencias, al igual que en el caso anterior, se relacionan con el tamaño de la ranura de entrada del especlímetro.

La Figura 6.4-b muestra un espectro correspondiente a una muestra de grafito microcristalino ( $\mu\text{-grafito}$ ) obtenido a partir de a-C grafitizado. Dicho espectro ha sido ajustado por dos curvas gaussianas correspondientes a los picos D y G, hallándose valores consistentes con la literatura considerando el

corrimiento atribuido a las condiciones de adquisición. De acuerdo a los ajustes realizados para el espectro del  $\mu$ c-grafito, la posición de los picos D y G es 1338 y  $1584\text{ cm}^{-1}$  respectivamente y la intensidad relativa de ambos ( $I_D/I_G$ ) es 0,78.

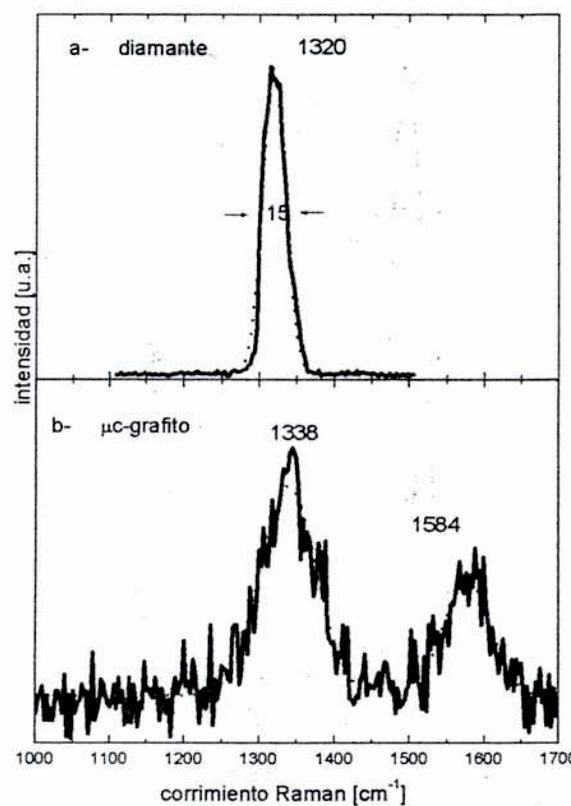


Figura 6.4: espectros Raman: a- diamante; b- grafito microcristalino.

El espectro Raman del grafito monocristalino presenta un pico en  $1580\text{ cm}^{-1}$  (consistente con la simetría  $E_{2g}$  del cristal) originado por vibraciones de C-C dentro del plano unidas por ligaduras  $sp^2$  y conocido como modo G. Otro pico de muy baja intensidad debería esperarse en  $42\text{ cm}^{-1}$ , por las vibraciones entre distintos planos, que no se encuentra dentro del rango de frecuencias analizadas por su cercanía a la frecuencia excitadora. Cuando la red de grafito se desordena, como en el grafito microcristalino ( $\mu$ c-grafito), la línea G se corre ligeramente a frecuencias más altas y una línea adicional aparece alrededor de  $1355\text{ cm}^{-1}$  cuya intensidad aumenta con el desorden. Esta línea es llamada línea D y se debe a la pérdida de la simetría translacional de largo alcance, por lo que fonones con vector de onda distinto de cero, contribuyen al espectro; el modo del

desorden corresponde a un pico en la densidad de estados vibracionales. Este modo no aparece en el grafito monocristalino y fue en un principio atribuido al modo  $A_{1g}$ . Sin embargo, las interpretaciones acerca del origen de la banda D se han ido perfeccionando a lo largo de los últimos años con las contribuciones de distintos autores: Tuinstra y Koenig [41] encontraron que la intensidad relativa de las bandas D y G es inversamente proporcional al tamaño de los microcristales. Mattheus et al. [42] atribuyen la intensidad de la banda D a un efecto de Raman resonante con la energía excitadora. Por otra parte, uno de los últimos y más completos estudios al respecto que pertenece a Ferrari y Robertson [13], señala que la relación de intensidades tiene diferente interpretación si el grafito microcristalino proviene de cristales de mayor tamaño sometidos a algún proceso (en cuyo caso su interpretación coincide con la de Tuinstra) o si se consigue a partir de Carbono amorfo; en este caso la razón  $I_D/I_G$  es proporcional al cuadrado del tamaño de los cristales. Esta interpretación se resume en el gráfico que se reproduce en la Figura 6.5.

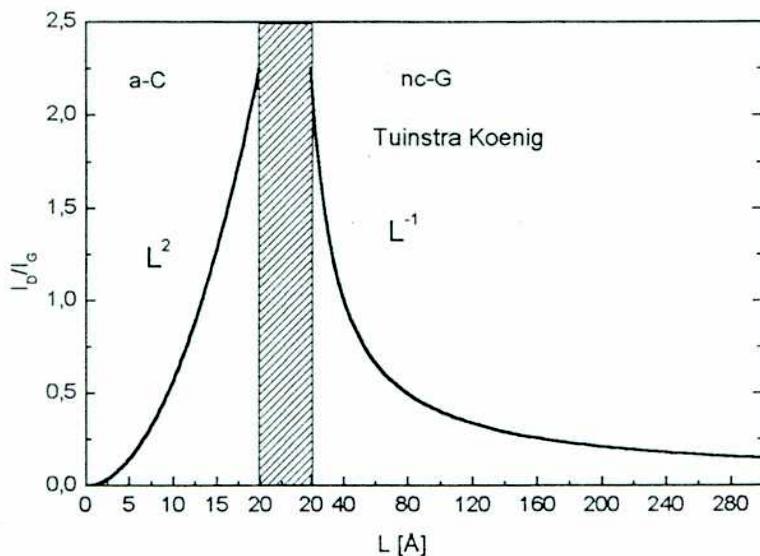


Figura 6.5: relación entre el valor  $I_D/I_G$  en el espectro Raman del grafito microcristalino y el tamaño de los microcristales [13]

### 6.3.3 Carbono amorfo

El espectro Raman del Carbono amorfo consiste en una banda ancha, alrededor de  $1530\text{ cm}^{-1}$  llamada banda G y un hombro ubicado en  $1350\text{ cm}^{-1}$ ,

conocido como banda D. La relación de intensidades entre ambas, está vinculada a la estructura del material. Algunos años atrás, se solía relacionar la banda D al contenido de enlaces tipo diamante ( $sp^3$ ) y la banda G a los enlaces  $sp^2$  (grafito), desde esta perspectiva se evaluaba el contenido de enlaces  $sp^3$  y  $sp^2$  del material mediante el cociente de intensidades  $I_D/I_G$ . Esta afirmación hoy sigue generando controversias: se ha probado que la espectroscopía Raman con luz visible es entre 50 y 200 veces más sensible a los enlaces  $sp^2$  que a los  $sp^3$  y para estimar el contenido de enlaces  $sp^3$  es necesario obtener espectros Raman con fuentes de emisión en el rango del ultravioleta.

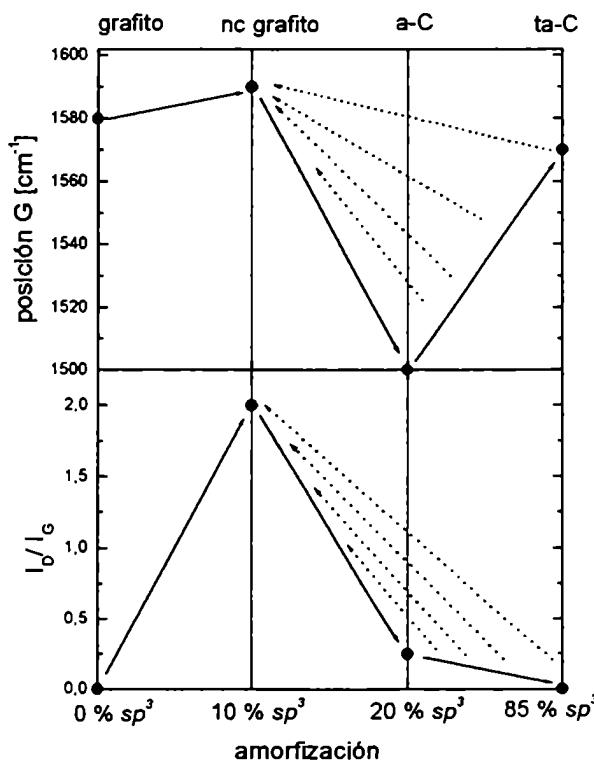


Figura 6.6: valores típicos para la posición del pico G y para la relación de intensidades  $I_D/I_G$ , en distintos materiales carbonáceos de acuerdo al contenido de enlaces tipo  $sp^3$  [13].

En el estudio antes citado, Ferrari *et al.* [13] establece que el espectro Raman depende de las agrupaciones de enlaces  $sp^2$ , del desorden de las ligaduras, de la presencia de cadenas de enlaces  $sp^2$  y de la relación entre la cantidad de enlaces  $sp^3/sp^2$ . En esta línea de trabajo proponen un modelo de tres etapas en el cual los materiales generados pueden presentar distintos valores para  $I_D/I_G$  y para

la posición de la banda G. Allí se resumen los valores más típicos encontrados para grafito, grafito nanocristalino (nc-grafito), a-C y carbono amorfo tetraédrico (ta-C) como se reproduce en el esquema de la Figura 6.6 [13].

En la Figura 6.7, se muestra el espectro Raman de una muestra de a-C de 1  $\mu\text{m}$  de espesor obtenido por el método de haces de iones de alta energía. La curva fue ajustada por la suma de dos funciones gaussianas (D y G), cuyos gráficos se incluyen en la misma Figura. Las posiciones de los picos D y G fueron 1346 y 1521  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente y la intensidad relativa ( $I_D/I_G$ ): 0,53.

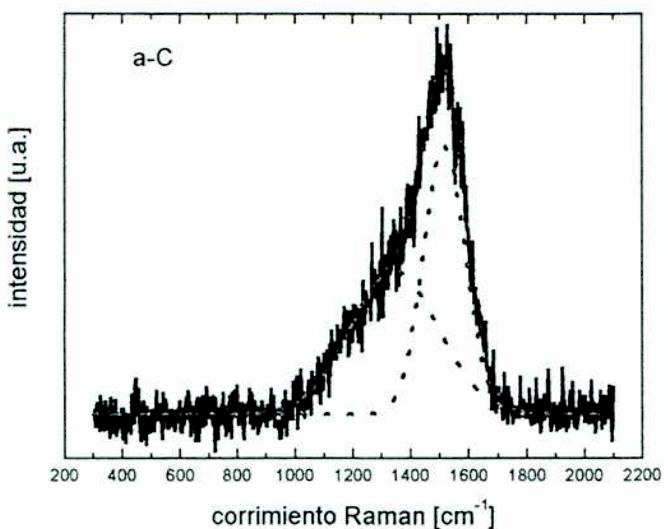


Figura 6.7: espectro Raman de una película de a-C depositada mediante un haz de iones de 30 keV

### 6.3.4 Interfase Carbono-Silicio (*thin-a-C*)

Se obtuvieron espectros Raman de las películas delgadas de Carbono amorfo sobre Silicio con espesores de 0,08 - 0,10 y 0,12  $\mu\text{m}$ . Luego del análisis de la composición de este material que constituye la interfase entre el depósito de C y el sustrato de Si, nos referimos a estas muestras como *thin-a-Si<sub>0,45</sub>C<sub>0,55</sub>* (0,08  $\mu\text{m}$ ), *thin-a-Si<sub>0,4</sub>C<sub>0,6</sub>* (0,10  $\mu\text{m}$ ) y *thin-a-Si<sub>0,3</sub>C<sub>0,7</sub>* (0,12  $\mu\text{m}$ ). Los espectros adquiridos pueden verse en la Figura 6.8 junto a los ajustes correspondientes.

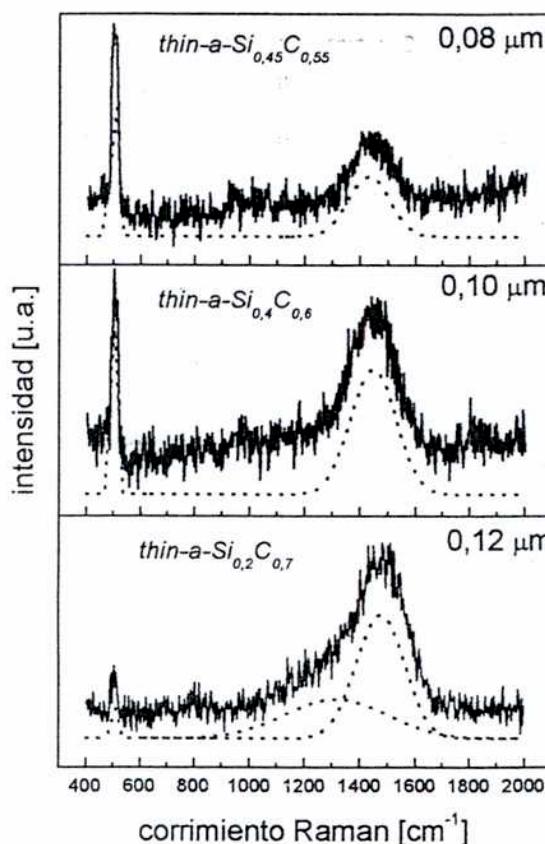


Figura 6.8: espectros Raman de películas delgadas de a-C, enriquecidas con Si proveniente del sustrato.

En estas muestras es particularmente intenso el pico angosto alrededor de  $510\text{ cm}^{-1}$  correspondiente al modo de vibración del Silicio monocristalino y su intensidad disminuye al aumentar el espesor de la película. No se observan bandas asociadas con los enlaces Si-C que deberían aparecer en la región de  $600 - 900\text{ cm}^{-1}$ , esto se ha atribuido a la baja eficiencia Raman de estos enlaces en relación a los correspondientes  $sp^2$  de C-C.

Sólo en la muestra de *thin-a-Si<sub>0.3</sub>C<sub>0.7</sub>* ( $0,12\text{ }\mu\text{m}$ ) se pueden distinguir dos bandas: una centrada en  $1485\text{ cm}^{-1}$  (G) y otra  $1364\text{ cm}^{-1}$  (D). Conforme disminuye el espesor, y consecuentemente aumenta la relación Si/C en la película, la posición de la banda G se corre hacia frecuencias más bajas, ubicándose en  $1454\text{ cm}^{-1}$  para la película de  $100\text{ nm}$  y en  $1435\text{ cm}^{-1}$  para *thin-a-Si<sub>0.45</sub>C<sub>0.55</sub>*. ( $0,08\text{ }\mu\text{m}$ ). Al mismo tiempo, la banda D desaparece, por lo que el espectro se simetriza en la región de  $1500\text{ cm}^{-1}$ . Resultados similares fueron encontrados por

M. Ramsteiner et al. para películas delgadas de Carbono amorfo hidrogenado (a-C:H) [43].

De los espectros presentados debe destacarse que la intensidad de la banda correspondiente a las vibraciones C-C, decrece conforme disminuye el espesor de la película. Como ya se ha mencionado la eficiencia de esta técnica es entre 50 y 200 veces superior para las ligaduras  $sp^2$  que para las  $sp^3$ , por lo tanto toda la señal detectada se atribuye a enlaces del tipo  $sp^2$  entre átomos de C. En función de la naturaleza de los enlaces en el material, puede interpretarse que en las películas de menor espesor, la mayoría de los átomos de carbono se unen con átomos de Silicio, por enlaces  $sp^3$ , y no son detectados por la baja eficiencia, mientras que aquellos unidos por ligaduras  $sp^2$  sólo pueden ser del tipo C-C, pero no llegan a formar clusters grafíticos debido a la baja concentración de este tipo de enlaces.

### 6.3.5 a-Si<sub>x</sub>C<sub>1-x</sub>

Se obtuvieron espectros de películas de carbono con incorporación de Silicio en distintos porcentajes. De acuerdo a los resultados de los análisis de composición, nos referiremos a estas muestras como a-Si<sub>0,1</sub>C<sub>0,9</sub>, a-Si<sub>0,2</sub>C<sub>0,8</sub>, a-Si<sub>0,3</sub>C<sub>0,7</sub>, a-Si<sub>0,4</sub>C<sub>0,6</sub>, a-Si<sub>0,5</sub>C<sub>0,5</sub>. Los espectros adquiridos se muestran en la Figura 6.9.

Puede verse en todos los casos una banda en la región de 1300-1600 cm<sup>-1</sup> asignada a las vibraciones C-C. La posición de la banda G, según los ajustes realizados, se corre hacia frecuencias más bajas: desde 1516 cm<sup>-1</sup>, para la película a-Si<sub>0,1</sub>C<sub>0,9</sub>, hasta 1499 cm<sup>-1</sup> para a-Si<sub>0,4</sub>C<sub>0,6</sub> mientras que la banda D permanece casi en el mismo lugar. La relación de intensidades entre ambas bandas disminuye levemente con la incorporación de Silicio. Es notable un fondo de fluorescencia que aumenta con el contenido de Silicio en la película, de modo que en la muestra a-Si<sub>0,5</sub>C<sub>0,5</sub> prácticamente no se distinguen las bandas correspondientes al C-C: en este caso no fue posible ajustar el espectro obtenido. No se observa ninguna señal en la región de 600-900 cm<sup>-1</sup>, correspondiente a las ligaduras Si-C, lo que se atribuye a la baja eficiencia de la técnica para las vibraciones  $sp^3$  frente a las  $sp^2$  entre átomos de Carbono.

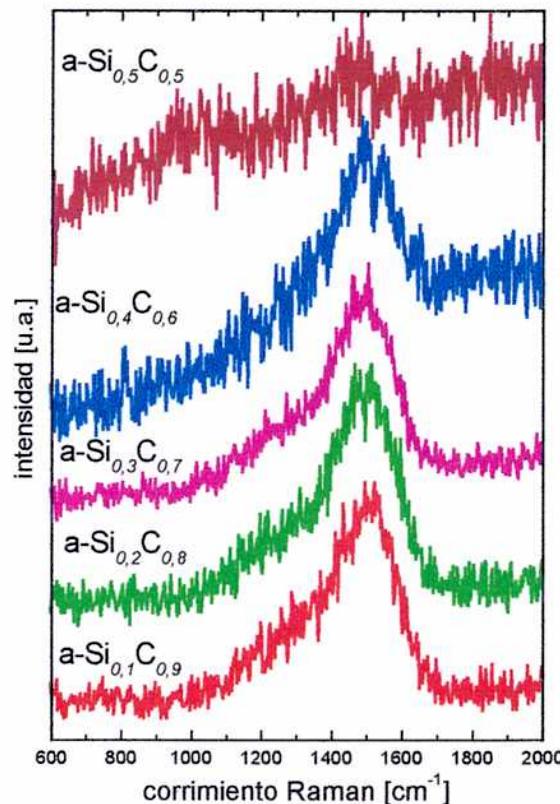


Figura 6.9: espectros Raman de películas de a-Si<sub>x</sub>C<sub>1-x</sub>.

La región del espectro correspondiente a las vibraciones Si-Si de las muestras a-Si<sub>0.3</sub>C<sub>0.7</sub>, a-Si<sub>0.4</sub>C<sub>0.6</sub>, a-Si<sub>0.5</sub>C<sub>0.5</sub>, se muestran en la Figura 6.10 para su mejor apreciación, debido a que su intensidad es mucho menor. En los tres casos, se observa un pico alrededor de 500 cm<sup>-1</sup> cuya intensidad aumenta con el contenido de Silicio en el material; sin embargo, debido al espesor de las películas no es razonable atribuirlo al Si del sustrato. Además, una banda más ancha ubicada alrededor de 450 cm<sup>-1</sup>, empieza a insinuarse en la muestra a-Si<sub>40</sub>C<sub>60</sub>, y se hace más notoria en la a-Si<sub>0.5</sub>C<sub>0.5</sub>. Trabajos previos reportaban espectros Raman de Silicio microcristalino ( $\mu$ c-Si) y Silicio amorfo (a-Si) [44]: el a-Si presenta una banda ancha alrededor de 480 cm<sup>-1</sup>, mientras que el  $\mu$ c-Si muestra un pico angosto en 510 cm<sup>-1</sup>. Estos resultados motivaron estudios más detallados en la región: se realizaron analizadas muestras de a-Si utilizando el espectrómetro Raman del Laboratorio de Óptica (CAB-CNEA).

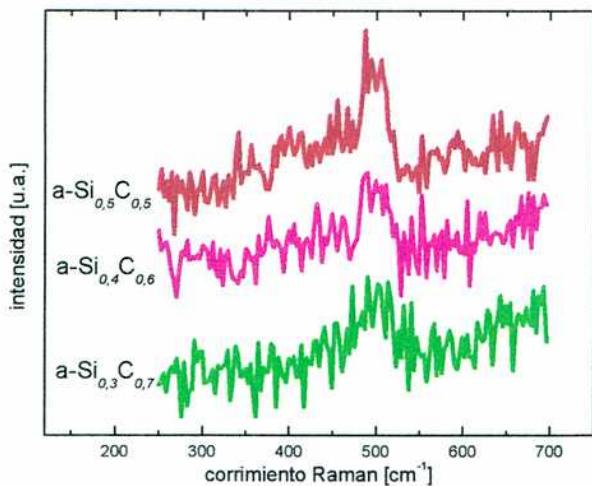


Figura 6.10: región del espectro Raman de películas a-Si<sub>x</sub>C<sub>1-x</sub> correspondiente al Silicio.

Se utilizaron dos métodos diferentes para obtener a-Si: se bombardeó una oblea de Silicio cristalino (del mismo tipo de las utilizadas como sustrato de los depósitos), con un haz de iones de Hidrógeno de 30 keV (muestra A). Por otra parte, se realizó un depósito utilizando Silano como gas precursor sobre sustrato de acero (muestra B). Los espectros obtenidos se presentan en la Figura 6.11. Cabe aclarar que las condiciones de adquisición son diferentes, por lo tanto el ancho de los picos cristalinos y su posición se hallan corridos respecto a los presentados en la Figura 6.10 y son más fieles a los valores propuestos por la teoría.

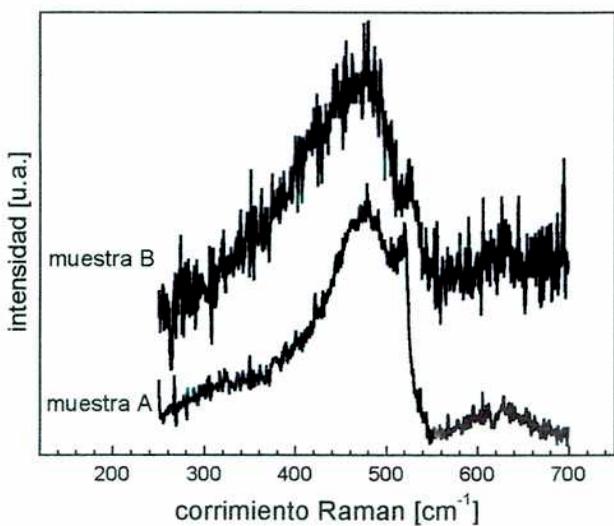


Figura 6.11: espectros Raman de muestras de a-Si. Muestra A obtenida mediante un bombardeo de Hidrógeno sobre Si cristalino. Muestra B: depositada sobre acero mediante un haz de iones de Si.

En la muestra A se puede observar un pico angosto en  $517\text{ cm}^{-1}$ , que corresponde a las vibraciones Si-Si cristalino del sustrato y una banda ancha centrada en  $480\text{ cm}^{-1}$ , con un hombro en  $420\text{ cm}^{-1}$ , que son atribuidas a la amorfización provocada. Estos resultados coinciden con los recientemente publicados por Baratta *et al.* [45] obtenidos sobre Silicio cristalino bombardeados con iones  $\text{He}^+$ .

El espectro obtenido en la muestra B, puede apreciarse una banda ancha en  $475\text{ cm}^{-1}$  con un hombro en  $430\text{ cm}^{-1}$ . Además un pico angosto se insinúa en la región  $520\text{ cm}^{-1}$ . Esto indica que el Silicio depositado a partir de un haz de iones puede organizarse formando cristales, cuando la abundancia del elemento es suficiente.

Tabla III. Parámetros de ajuste para los espectros Raman de las Figs. 6.4-b, 6.7, 6.8 y 6.9.

Muestra	$\omega_D [\text{cm}^{-1}]$	$\Delta\omega_D [\text{cm}^{-1}]$	$\omega_G [\text{cm}^{-1}]$	$\Delta\omega_G [\text{cm}^{-1}]$	$I_D/I_G$
$\mu\text{c-grafito}$	1338	34	1584	39	$0,8 \pm 0,1$
a-C	1346	153	1521	71	$1,2 \pm 0,2$
<i>thin-a-Si<sub>0,45</sub>C<sub>0,55</sub></i>	-	-	1435	99	-
<i>thin-a-Si<sub>0,4</sub>C<sub>0,6</sub></i>		-	1452	80	
<i>thin-a-Si<sub>0,3</sub>C<sub>0,7</sub></i>	1318	138	1479	77	$0,3 \pm 0,1$
a-Si <sub>0,1</sub> C <sub>0,9</sub>	1380	159	1516	69	$1,5 \pm 0,2$
a-Si <sub>0,2</sub> C <sub>0,8</sub>	1382	168	1507	71	$1,3 \pm 0,2$
a-Si <sub>0,3</sub> C <sub>0,7</sub>	1382	167	1498	66	$0,6 \pm 0,1$
a-Si <sub>0,4</sub> C <sub>0,6</sub>	1385	158	1495	70	$0,4 \pm 0,6$

#### 6.4 Conclusiones

Los resultados de los ajustes de los espectros más relevantes se resumen en la Tabla III, para facilitar la comparación.

Mediante espectroscopia Raman se ha determinado que la estructura de las películas delgadas de Carbono depositadas sobre Silicio es diferente que las películas de a-Si<sub>x</sub>C<sub>1-x</sub>, aún cuando la relación Si/C es similar. Además, se ha

verificado que en las películas a-Si<sub>x</sub>C<sub>1-x</sub> con baja incorporación de Silicio ( $x < 0,3$ ) este elemento se liga principalmente a los átomos de C, pero al aumentar el contenido ( $x > 0,3$ ), aparecen ligaduras Si-Si, en estructuras amorfas y cristalinas.

## **Capítulo 7 - Espectroscopia por Aniquilación de Positrones (PAS)**

En los últimos tiempos la técnica de espectroscopia por aniquilación de positrones (PAS: *Positron Annihilation Spectroscopy*) ha ganado un lugar entre los métodos de caracterización estructural en materia condensada.

Los positrones, inyectados en un sólido con energía del orden de los keV, alcanzan energías térmicas en pocos picosegundos. Luego de la termalización, los positrones se difunden y son atrapados en los huecos del material, donde se aniquilan con electrones. Los rayos y emitidos proporcionan información acerca del momento del par electrón-positrón. Este método de análisis se ha convertido en una herramienta útil para determinar el perfil de defectos de un material de forma no destructiva, y puede brindar información de las capas más próximas a la superficie.

Esta técnica es novedosa para el análisis de estas películas y la interpretación de los resultados es aún discutida debido a la complejidad de los sistemas amorfos. PAS ha sido utilizada recientemente para analizar la distribución de defectos inducidos por implantación de Nitrógeno en películas a-C:H [46] y huecos en películas a-CN:H [47] y a-SiC:H [48, 49].

A diferencia de las técnicas mencionadas anteriormente, no se encuentra entre los métodos tradicionales de caracterización para estos materiales y por eso sus principios básicos merecen una explicación más extensa.

### 7.1 Principios Básicos de PAS

La interacción electromagnética entre electrones ( $e^-$ ) y positrones ( $e^+$ ) -su antipartícula- da lugar a la aniquilación del par  $e^+ - e^-$  transfiriendo la energía a cuantos de campo electromagnético (fotones  $\gamma$ ). La principal vía de esta reacción es la aniquilación por dos fotones:



Visto desde el sistema de referencia del centro de masa del par  $e^+ - e^-$ , la energía de aniquilación para ambos fotones es igual: la energía en reposo del electrón o positrón ( $E_0 = m_0 c^2$ ) y los dos fotones son emitidos en direcciones opuestas (el ángulo entre ellas es  $\pi$ ). Desde el sistema de referencia del laboratorio, el positrón se encuentra en reposo (el proceso ocurre cuando se ha termalizado) y la energía de aniquilación de los fotones se halla corrida con respecto a  $E_0$  en un factor  $\Delta E$ ,

$$\Delta E = \pm \frac{cp_L}{2}$$

donde  $p_L$  es la componente longitudinal del momento del electrón. El ángulo entre las direcciones de emisión de los fotones se aparta de  $\pi$  en un factor  $\Delta\theta$

$$\Delta\theta = \frac{p_T}{m_0 c}$$

donde  $p_T$  es la componente transversal del momento del electrón. Otro de los parámetros representativos del proceso es la tasa de aniquilación ( $\lambda$ ), que se relaciona directamente con la densidad de electrones que ven los positrones. La tasa de aniquilación es la inversa del tiempo de vida de los positrones ( $\tau$ ):  $\tau = \lambda^{-1}$ . De esta forma, el valor de  $\tau$  da indicios acerca del tamaño de los huecos que encontramos en el material. Un  $\tau$  grande corresponde a una tasa de aniquilación pequeña y, por lo tanto, a una baja densidad de electrones: nos encontramos en una zona con defectos o huecos.

Este método de análisis nos brinda información de las primeras capas del material a estudiar debido a que la energía del haz se encuentra en el rango de

10 eV a 100 keV: para materia condensada, la profundidad de implantación (*stopping depth*) de los positrones es entre 1 nm y 1  $\mu\text{m}$ .

Como resultado de un experimento de aniquilación de positrones pueden medirse varios parámetros que aportan información sobre la muestra a estudiar: el tiempo de vida de los positrones, la correlación angular de la radiación de aniquilación ( $\Delta\theta$ ) o el ensanchamiento Doppler de la línea de aniquilación, que es el estudiado en este trabajo.

El ensanchamiento Doppler de la línea de aniquilación se caracteriza con el parámetro S. Éste se calcula como la razón entre la cantidad de cuentas en el centro del pico y el área total. Se considera la zona del centro del pico como la correspondiente a una energía de aniquilación del rayo gama ( $E_\gamma$ ) que dista de la energía de aniquilación en reposo ( $E_0 = 511 \text{ keV}$ ) en menos de 0,85 keV ( $|511 - E_\gamma| \leq 0,85 \text{ keV}$ ). El área total del pico se considera donde  $E_\gamma$  difiere de  $E_0$  en menos de 4,25 keV ( $|511 - E_\gamma| \leq 4,25 \text{ keV}$ ).

El ensanchamiento de la línea  $\Delta E_\gamma$  se relaciona con la componente del momento del par electrón-positrón aniquilado en la dirección del detector. Dicha relación es:

$$\Delta E_\gamma = \frac{p_e c}{2}$$

donde c es la velocidad de la luz. El valor de S puede reportarse tanto en función de la energía de implantación como de la profundidad media de implantación.

Comparando la muestra a estudiar con un patrón sin defectos, un aumento en el parámetro S indica la aniquilación de positrones en un defecto en volumen. En las condiciones de saturación, el valor de S se relaciona directamente con el tamaño del defecto.

## 7.2 Desarrollo experimental

Las mediciones de PAS se llevaron a cabo en los laboratorios del *Istituto Nazionale per la Fisica della Materia*, (Departamento de Física - Universidad de Trento) utilizando un haz electrostático lento de positrones asociado a un detector de Germanio de alta pureza. Se midió el ensanchamiento Doppler de la línea de

aniquilación de 511 keV, en función de la energía de implantación de los iones en un rango de 0,06 - 18 keV. Como se ha mencionado, el parámetro S puede reportarse en función de la energía de implantación (E) o de la profundidad media de implantación ( $\bar{z}$ ). Los resultados que aquí se presentan se reportan en función de  $\bar{z}$ . Los valores fueron obtenidos de la siguiente relación:

$$\bar{z} = \frac{AE^n}{\rho}$$

donde  $A = 3,5 (\mu\text{g cm}^{-2} \text{keV}^n)$ ,  $\rho$  es la densidad del material ( $2,1-2,2 \text{ g cm}^{-3}$ ),  $n = 1,7$  y la energía de implantación se expresa en keV.

### 7.3 Resultados

A continuación se presentan los análisis de PAS realizados en películas amorfas de Carbono y de Carbono-Silicio depositadas a partir de mezclas de Silano-Metano 10-90, 20-80, 30-70 y 40-60 % en volumen (muestras a-Si<sub>0,1</sub>C<sub>0,9</sub>, a-Si<sub>0,2</sub>C<sub>0,8</sub>, a-Si<sub>0,3</sub>C<sub>0,7</sub>, a-Si<sub>0,4</sub>C<sub>0,6</sub>). Además se analizaron muestras patrón de carbono vidrioso (*glassy carbon*), grafito microcristalino ( $\mu\text{c-grafito}$ ) y grafito pirolítico fuertemente orientado (HOPG: *highly oriented pyrolytic graphite*).

El parámetro S ha sido normalizado al valor correspondiente al Silicio y se grafica en función de la profundidad media de implantación de los positrones ( $\bar{z}$ ).

En el modelo utilizado para el análisis de los datos, se define un único parámetro S para la película que sea la combinación lineal de los correspondientes a la superficie ( $S_s$ ) y al volumen del material ( $S_b$  o  $S_{bulk}$ ):  $S = p_s S_s + p_b S_b$ ; donde  $p_s$  y  $p_b$  miden la fracción de positrones aniquilados en la superficie y en el centro del material, respectivamente. El cambio desde  $S_s$  a  $S_b$  se debe a que la fracción de positrones que se difunden en sentido contrario al de implantación después de la termalización disminuye al aumentar la energía.

Se estima el valor de la longitud de difusión ( $L_+$ ), como la que corresponde a igual probabilidad de aniquilación en la superficie o el *bulk* ( $p_s = p_b = 0,5$ ). Conociendo la vida media de los positrones en el material, se puede estimar la constante de difusión ( $D_+$ ) como:

$$D_+ = L_+ \tau^{-1}$$

### 7.3.1 Carbono cristalino y Carbono amorfo

En la Figura 7.1 se muestran los resultados de las mediciones para el HOPG,  $\mu$ c-grafito y *glassy carbon*, junto a los obtenidos en una película de a-C de 1  $\mu\text{m}$  depositada por el método aquí presentado (Capítulo 3). El parámetro S se presenta en función de la energía de implantación. Las líneas punteadas del gráfico corresponden a los ajustes realizados a fin de estimar la longitud de difusión del material. En todos los casos el valor superficial de S es similar ( $S_s \sim 0,92$ ), por el contrario el valor de S en la película así como su comportamiento, varían de un material a otro.

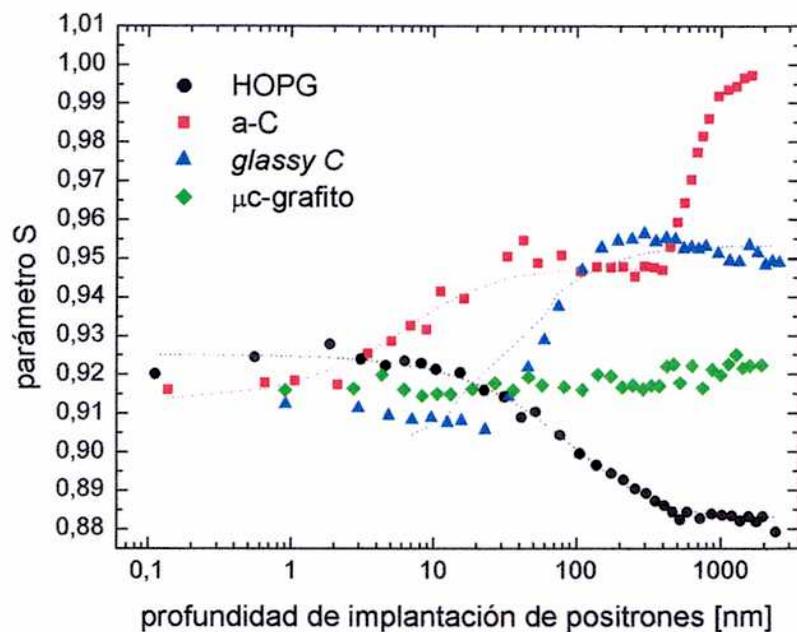


Figura 7.1: parámetro S (resultados de PAS) para distintas estructuras de Carbono.

En el caso de HOPG el valor de S en el centro de la muestra es bajo ( $S_b \sim 0,88$ ) y la curva es suave. Este tipo de materiales ha sido previamente estudiado [50] y se ha determinado que los positrones se localizan entre los planos del grafito: el bajo valor de S se atribuye a la aniquilación con electrones  $\pi$ . La estimación de la longitud de difusión en este material es  $L_+ \sim (102 \pm 6)$  nm y considerando que la vida media de los positrones en el grafito en  $\tau = 212$  ps, de acuerdo a Schaefer *et al.* se obtiene una constante de difusión de  $D_+ \sim 0,49 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ .

El valor de  $S_s$  hallado es más alto que el habitualmente reportado para este material. Esta diferencia fue atribuida a imperfecciones en la superficie de la muestra utilizada como patrón. En esas condiciones, según ha sido comprobado por otros autores [51], los positrones quedan atrapados en los defectos superficiales.

Puede verse en la Figura 7.1 que la curva correspondiente al grafito microcristalino presenta un valor de  $S$  casi constante:  $S \sim 0,92$ . En este caso los positrones son atrapados en huecos distribuidos en todo el material. Como no se distingue entre  $S_s$  y  $S_b$ , no ha podido estimarse la longitud de difusión en esta muestra.

Las mediciones realizadas sobre *glassy carbon*, muestran un valor superficial de  $S$  ( $S_s \sim 0,91$ ) que se mantiene casi constante (tras una pequeña disminución en los primeros 20 nm), mientras que el valor en volumen es mucho mayor:  $S_b \sim 0,95$ . La densidad de este material ( $\sim 1,5 \text{ g cm}^{-3}$ ) es más baja que la correspondiente al grafito y se caracteriza por encerrar huecos que se han estimado en 1-4 nm de diámetro [51]. Considerando esto, puede atribuirse el alto valor de  $S_b$  a la aniquilación de los positrones en estos huecos. Los resultados del ajuste para esta muestra fueron poco satisfactorios (como puede verse en la Figura 7.1), pese a lo cual se estimó una longitud de difusión entre 50 y 60 nm.

Los resultados correspondientes al a-C muestran que el parámetro  $S$  aumenta desde un valor  $S_s \sim 0,917$  hasta el valor de  $S_b \sim 0,948$  que podemos considerar el característico del volumen de la película. Este valor se mantiene casi constante hasta la región de interfase con el Silicio del sustrato. El valor estimado para la película es  $L_d \sim (7,5 \pm 1,5) \text{ nm}$ , mucho menor al correspondiente al Silicio cristalino, estimado en 250 nm. Esta diferencia implica que los positrones son atrapados con mayor eficacia en la película de a-C que en el sustrato.

### 7.3.2 a-Si<sub>x</sub>C<sub>1-x</sub>

En la Figura 7.2 se muestran los resultados de las mediciones realizadas en las películas de Carbono-Silicio amorfo. De acuerdo al contenido de silano/metano de las mezclas utilizadas para el depósito de las películas y habiéndose determinado (mediante XPS) que dicho contenido se relaciona

directamente con la composición final, llamamos a las muestras analizadas: a-Si<sub>0,1</sub>C<sub>0,9</sub>, a-Si<sub>0,2</sub>C<sub>0,8</sub>, a-Si<sub>0,3</sub>C<sub>0,7</sub> y a-Si<sub>0,4</sub>C<sub>0,6</sub>. En la misma figura se incluyen los resultados de una muestra de a-C (sin incorporación de Silicio), para una mejor comparación.

La muestra a-Si<sub>0,1</sub>C<sub>0,9</sub> presenta un valor para el parámetro S próximo a 0,93 en la región superficial ( $S_s$ ), mientras que en el centro de la película aumenta paulatinamente hasta la región de interfase con el sustrato ( $S_b$ ), donde alcanza un valor de 0,96. La película a-Si<sub>0,2</sub>C<sub>0,8</sub> se comporta de manera muy similar, con un  $S_s \sim 0,92$  y un  $S_b \sim 0,96$ . La diferencia en el valor inicial puede atribuirse a imperfecciones en la superficie. Para ambos materiales, el perfil es muy parecido al correspondiente al a-C.

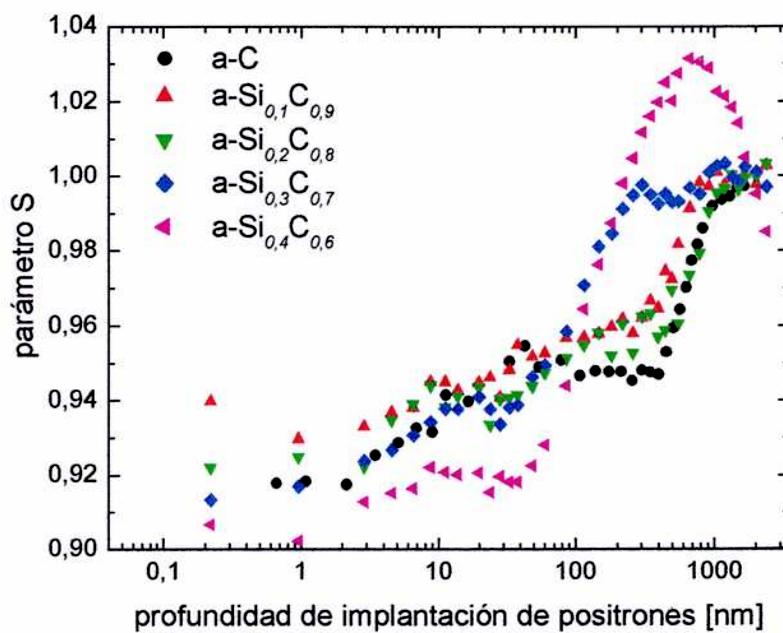


Figura 7.2: resultados de las mediciones de PAS para las películas de a-Si<sub>x</sub>C<sub>1-x</sub>.

Un cambio notable se puede observar en el gráfico de la Figura 7.2 para los resultados de las muestras a-Si<sub>0,3</sub>C<sub>0,7</sub> y a-Si<sub>0,4</sub>C<sub>0,6</sub>. Para la primera el valor de  $S_s$  es apenas menor que los anteriores ( $S_s \sim 0,92$ ), sin embargo un cambio aumento abrupto se produce alrededor de 100 nm. El valor de S en el material es  $S_b \sim 0,99$  y presenta un pico en 250 nm, aproximadamente. La muestra a-Si<sub>0,4</sub>C<sub>0,6</sub> presenta

un valor inicial aún más bajo que la anterior ( $S_s \sim 0,91$ ) y un máximo mucho más pronunciado en la región de la interfase. Esto indica un aumento considerable de la cantidad de huecos en el material.

Se realizó una estimación del tamaño de los defectos utilizando trabajos previos de Brauer *et al.* y Dannefaer *et al.* acerca de la vida media ( $\tau$ ) de los positrones en cristales de SiC [48, 52-56], ya que  $\tau$  es proporcional a la densidad de electrones en los defectos.

El valor reportado para  $\tau$  es próximo a 150 ps, para monocrstales de SiC (se han detectado diferencias del orden de 2 % en distintas variedades de cristales). Dannefaer *et al.* midieron muestras de 6H-SiC irradiadas con electrones, encontrando valores de  $\tau$  cercanos a 260 ps, que se correspondían con diferencias del orden de 12 % con respecto a la muestra sin irradiar en el parámetro S. Brauer *et al.* estudiaron muestras de 6H-SiC, implantado con iones de Germanio y observaron que incrementos del 6 y 9 % en S, con respecto al material original se correspondían con valores de  $\tau$  de 235 y 305 ps respectivamente. En ambos casos las diferencias fueron atribuidas a los defectos generados en el material. Por otra parte, se realizaron cálculos teóricos mediante Primeros Principios, donde valores de  $\tau$  de 216 ps se asignan a di-vacancias Silicio y Carbono ( $V_{Si}V_C$ ) y valores de  $\tau$  entre 254 y 321 ps a grupos de 2 a 4  $V_{Si}V_C$ . A partir de esto, las variaciones en el parámetro S pueden relacionarse con el tamaño de las vacancias. Aumentos del 5 % en S corresponderían a vacancias  $V_{Si}V_C$  pequeñas, un 9 % de incremento ( $\tau \sim 350$  ps) se atribuye al menos a conjuntos de 4 o 6 vacancia y aumentos del 12 y 15 % a grupos de 7 vacancias [52, 55].

A la luz de estos resultados, analizamos los valores obtenidos para las películas de  $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}$ . Tomamos como valor de referencia el S promedio en la región 70 - 400 nm, correspondiente al a-C ( $S_{ref} = 0,955$ ) que no presenta cambios en las muestras  $a\text{-Si}_{0,1}\text{C}_{0,9}$  y  $a\text{-Si}_{0,2}\text{C}_{0,8}$ . Como es de esperarse debido al carácter amorfo del material, este valor es superior al correspondiente al SiC cristalino. Para las muestras  $a\text{-Si}_{0,3}\text{C}_{0,7}$ ,  $a\text{-Si}_{0,4}\text{C}_{0,6}$  el parámetro S presenta resultados superiores al valor de referencia en un 5 a 11 %. Esto implicaría un tamaño de

huecos correspondientes a pequeñas di-vacancias en la muestra a-Si<sub>0,3</sub>C<sub>0,7</sub> y huecos del tamaño de cuatro divacancias en la a-Si<sub>0,4</sub>C<sub>0,6</sub>.

#### ***7.4 Conclusiones***

La película de a-C presenta una distribución homogénea de huecos. La incorporación de Silicio en el material conlleva un aumento en la cantidad de éstos que se refleja en el mayor valor del parámetro S. Los resultados de PAS muestran que el agregado de Silicio en porcentajes menores al 30 % no conduce a cambios significativos en la microestructura del material, mientras que mayores porcentajes redundan en una película menos compacta.



## Capítulo 8 - Resistividad Eléctrica

Los valores de resistividad eléctrica en las formas cristalinas del Carbono, son absolutamente diferentes: el diamante es un material aislante ( $\sim 10^{16} \Omega \text{ cm}$ ), mientras que es grafito es un excelente conductor ( $\sim 10^{-2} \Omega \text{ cm}$ ). Para el Carbono amorfo los análisis muestran que el valor varía con el método y las condiciones de depósito. Sin embargo, el material es aislante: se han reportado valores entre  $10^5$  y  $10^{10} \Omega \text{ cm}$  [57, 58]. Estos valores disminuyen cuando la estructura empieza a organizarse en microcristales de grafito. Es debido a esto que la resistividad eléctrica es una característica que nos permite evaluar el grado de grafitización en películas de Carbono amorfo (a-C).

A continuación se describe el método utilizado para estimar la resistividad eléctrica de las películas depositadas, así como los resultados obtenidos.

### *8.1 Desarrollo experimental*

La resistividad eléctrica de las películas fue estimada a través de mediciones de la resistencia eléctrica del material, que fueron llevadas a cabo con un electrómetro Keithley 619, que permite medir valores entre  $10^{-2}$  y  $2 \cdot 10^{12} \Omega$ .

Debido al espesor de las películas, las mediciones deben ser cuidadosas y contemplar la influencia del sustrato. De acuerdo al modelo propuesto, la

resistencia eléctrica medida corresponde a la combinación de la resistividad del material depositado y la del sustrato utilizado, como se muestra en el esquema de la Figura 8.1. De este modo, sobre un sustrato aislante, el valor medido correspondería a la resistencia  $R_L + 2R_T$ ; en cambio, sobre un material conductor la resistencia medida sería debida a  $2R_L$ . Para realizar estas mediciones es necesario conocer la resistencia del sustrato y el espesor de la película depositada el cual debe ser homogéneo. Por esto, las mediciones se realizaron sobre obleas de Si pulidas a espejo. Como la resistencia del sustrato es del orden de  $10^5 \Omega \text{ cm}$ , todas las resistencias deben ser consideradas en el cálculo.

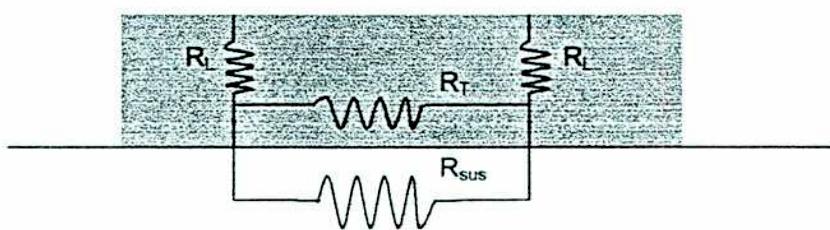


Figura 8.1: esquema del circuito que modela la resistencia de las películas depositadas.

La resistencia se midió con contactos eléctricos sobre puntos de pintura de plata de 0,2 cm de diámetro, ubicados a 0,7 cm de distancia entre centro y centro, a fin optimizar el contacto con las puntas de medición. La resistencia del sustrato de Silicio ( $R_{sus}$ ) fue medida con la misma geometría. La conducción a través de la película se realiza en forma longitudinal ( $R_L$ ) y transversal ( $R_T$ ).

La relación entre la resistencia ( $R$ ) y la resistividad del material ( $\rho$ ) es  $R = \frac{\rho L}{S}$  donde  $L$  y  $S$  son la longitud y la sección de conducción respectivamente.

Para  $R_L$  se ha estimado la sección de conducción como la superficie del contacto de pintura de plata ( $\sim 3 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2$ ) y la longitud de conducción como el espesor de la película. Para  $R_T$ , se consideró el producto del espesor y el diámetro del punto de contacto como sección de conducción y la distancia entre los puntos de pintura de plata como la longitud correspondiente. La resistencia del sustrato ( $R_{sus}$ ) fue medida sobre Silicio no recubierto, el cual fue pulido instantes antes de la medición para evitar la formación superficial de Óxido de Silicio.

## 8.2 Resultados y Discusión

Los valores de resistividad eléctrica obtenidos para las películas de a-C y para películas depositadas con incorporación de Silicio ( $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}$ , con  $x = 0,1 - 0,2 - 0,3 - 0,4$  y  $0,5$ ) se muestran en el gráfico de la Figura 8.2. Los detalles de los valores medidos se encuentran en la Tabla IV. La resistividad eléctrica del Silicio cristalino es del orden de  $10^5 \Omega \text{ cm}$ .

Debe destacarse que las películas depositadas por el método de haces de iones generalmente presentan una resistividad eléctrica más alta que las obtenidas por CVD.

Todas las películas son aislantes eléctricamente y la resistividad aumenta con el contenido de Silicio en el material.

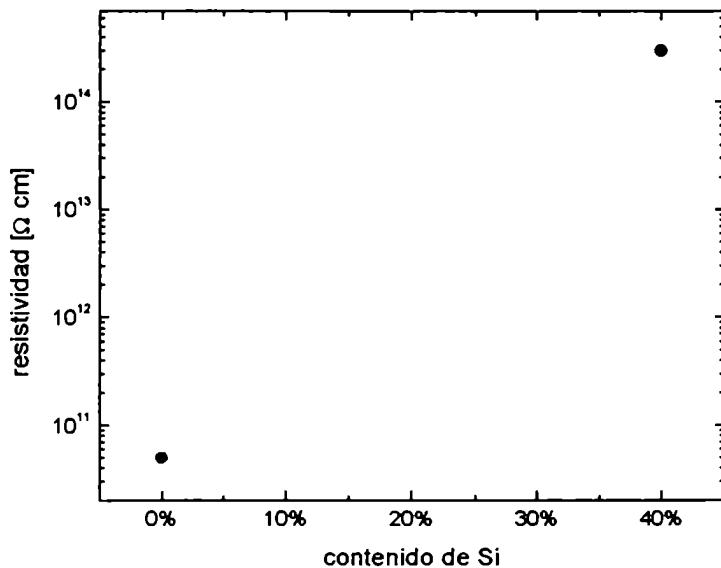


Figura 8.2: resistividad eléctrica en función del contenido de Silicio.

Tabla IV. Valores de espesor y resistividad eléctrica para las películas  $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}$  y a-C.

	Espesor [nm]	Resistividad [Ωcm]
a-C	800	$\sim 5 \times 10^{10}$
$a\text{-Si}_{0,1}\text{C}_{0,9}$	970	$\sim 2 \times 10^{11}$
$a\text{-Si}_{0,2}\text{C}_{0,8}$	1300	$\sim 1 \times 10^{13}$
$a\text{-Si}_{0,3}\text{C}_{0,7}$	1020	$\sim 2 \times 10^{13}$
$a\text{-Si}_{0,4}\text{C}_{0,6}$	1500	$\sim 3 \times 10^{14}$

La resistividad eléctrica, es un parámetro que se modifica sensiblemente cuando el material es sometido a altas temperaturas y comienza el proceso de grafitización. A lo largo de este proceso la resistividad eléctrica disminuye y finalmente el material se vuelve conductor. Para poder apreciar estas variaciones es sumamente importante conocer la resistividad eléctrica de nuestras películas.

## **Capítulo 9 - Dureza, Adherencia y Resistencia al Desgaste**

Se define la dureza como la resistencia que opone un material a ser rayado, labrado, comprimido, desfigurado o penetrado por otro. Históricamente, la primera clasificación de dureza de los materiales, realizada por Friedrich Mohs (1773 - 1839) a principios del siglo XIX, se basó en la comparación: si un material puede rayar a otro, entonces es más duro. Así se confeccionó una lista de diez elementos (Tabla V) que está encabezada por el diamante (dureza 10: el más duro de los materiales conocidos) y termina con el talco (dureza 1). Esta escala de dureza fue ampliamente utilizada en mineralogía. Sin embargo, en distintas ramas de la ciencia y la tecnología se hizo necesario implementar un método preciso que permitiera una escala más amplia y sutil que la propuesta por Mohs. Se estableció que los materiales oponen distinta resistencia a diferentes tipos de agresiones. En la actualidad, la dureza de un material se clasifica de acuerdo al método empleado para medirla: resistencia a la penetración (o indentación), resistencia al corte o a la abrasión (desgaste), resistencia elástica, etc. En este trabajo nos ceñiremos a la dureza por indentación o la resistencia del material a ser penetrado y a la resistencia al desgaste o resistencia por abrasión. Así mismo se analizará la adherencia del material al sustrato, que es una característica particularmente importante en películas de espesores pequeños (del orden del micrón), como se comentará al final del capítulo.

Tabla V. Escala de Mohs para calificar la dureza de los materiales.

Dureza Mohs	Material característico
10	diamante
9	corindón
8	topacio
7	cuarzo
6	feldespatio
5	apatita
4	flúor
3	calcita
2	yeso
1	talco

### 9.1 Dureza por indentación

A fines del siglo XIX, Johan August Brinell (1849-1925), propuso el primer método de medición de la dureza por indentación, que hoy lleva su nombre. El método Brinell, calcula la dureza midiendo el área de la impronta causada por la aplicación una carga fija ( $P$ ) mediante una punta esférica sobre el material, como se muestra en la Figura 9.1. De esta forma, se calcula la dureza ( $H_B$ ) como:

$$H_B = \frac{2P}{\pi D(D - \sqrt{D^2 - d^2})}$$

donde  $P$  es la carga aplicada,  $D$  es el diámetro del intentador y  $d$  el diámetro de la impronta. Este método no es utilizado en materiales más duros que los aceros que constituyen el intentador.

Algunos años después, se impuso el método ideado por Stanley P. Rockwell (-1939). El método Rockwell trabaja sobre el mismo principio que el propuesto por Brinell, pero calcula la dureza en función de la profundidad de la impronta producida ( $t$  en la Figura 9.1) y utiliza, generalmente un intentador

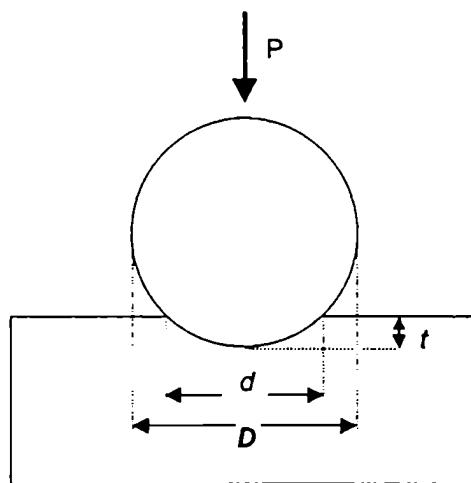


Figura 9.1: esquema de los métodos Brinell y Rockwell para mediciones de dureza.

cónico de diamante, aunque para materiales más blandos puede utilizarse una esfera de acero.

Sin embargo para mediciones realizadas sobre materiales muy duros, los métodos más difundidos son los que utilizan una punta de diamante como indentador: el método de Koops y el método de Vicker (que se diferencian entre sí en la geometría del indentador utilizado). El método Vicker utiliza un indentador piramidal de base cuadrada como se muestra en la Figura 9.2 y obtiene la dureza del material a partir de la medición de las diagonales de la impronta:

$$H_V = \frac{2P \operatorname{sen}(\frac{136^\circ}{2})}{l^2} = 1,854 \frac{P}{l^2}$$

donde  $P$  es la carga aplicada y  $l$  es la longitud promedio de las diagonales medidas  $d_1$  y  $d_2$  (Figura 9.2). No obstante, en el caso de medición de películas delgadas, como el que nos ocupa, este método es poco práctico. Para que la indentación nos

proporcione información de la película y para que la influencia del material que actúa como sustrato pueda ser despreciada, se requiere que la penetración sea, como máximo, del orden del 20 % del espesor total a

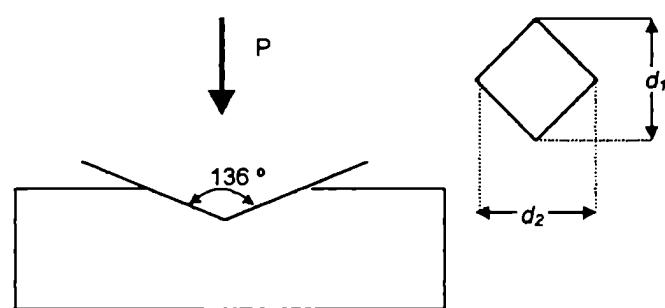


Figura 9.2: esquema del método Vicker para la medición de dureza.

analizar. Para ello, se requieren cargas del orden del mN y la diagonal de impronta producida es del orden de la décima de micrómetro. En estos casos, los equipos durómetros comerciales registran la penetración del indentador conforme la carga va aumentando hasta un valor prefijado. El análisis de dichas curvas permite obtener el valor de la dureza del material. El método de análisis más aceptado es el propuesto por Oliver y Pharr [59], que utiliza los gráficos de carga aplicada en función de profundidad de penetración para un ciclo completo de carga y descarga. El gráfico obtenido es de la forma del presentado en la Figura 9.3 y el valor de la dureza ( $H$ ) se calcula en función de la penetración máxima ( $h_{\max}$ ), la

penetración de contacto ( $h_c$ ) y del parámetro S (resultado del ajuste correspondiente):

$$H = \frac{(h_{\max} - h_c)S}{17.81h_c^2}$$

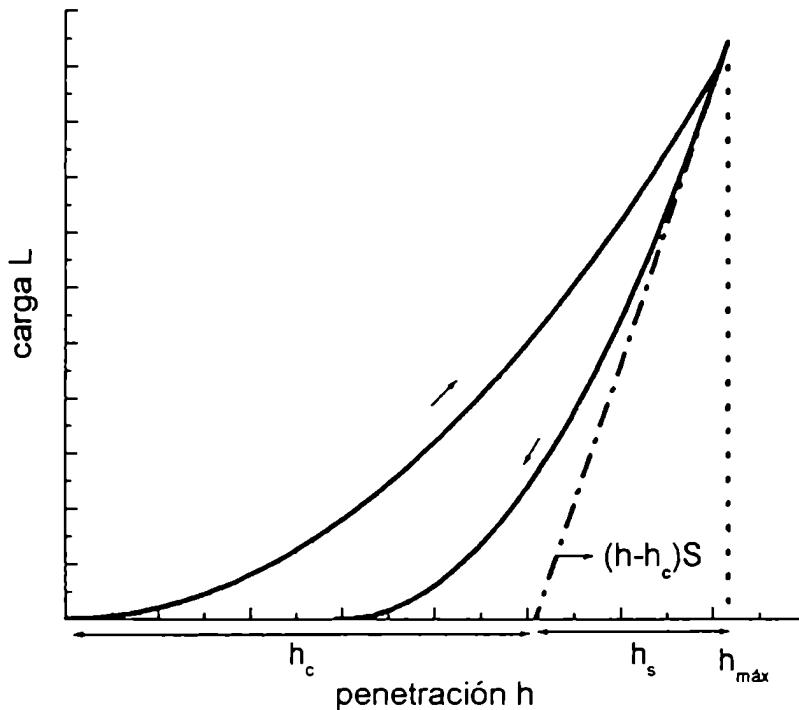


Figura 9.3: gráfico de carga en función de la penetración que permite el cálculo de la dureza por el método de Oliver&Pharr [59].

## 9.2 Desarrollo experimental

Se analizaron películas de Carbono amorfo (a-C) y de Carbono amorfo con incorporación de Silicio (a-Si<sub>x</sub>C<sub>1-x</sub>, con  $x$  entre 0,1 y 0,4) para determinar la dureza del material, utilizando métodos de indentación. La resistencia al desgaste fue estimada sometiendo las muestras a procesos de pulido con abrasivos. El sustrato de Silicio fue analizado mediante las mismas técnicas. La adherencia fue evaluada mediante el método de rayado (*scratch*). Estas mediciones se realizaron en colaboración con el Departamento de Física Aplicada y Óptica de la Universidad de Barcelona.

### **9.2.1 Adherencia**

La adherencia de la película al sustrato fue evaluada mediante la técnica de microrayado, utilizando un indentador de diamante con forma cónica y punta esférica con radio 100  $\mu\text{m}$ . La carga sobre el indentador fue variándose de 0 a 18 N, con una velocidad de 150  $\text{mN s}^{-1}$ . Se ha determinado la carga crítica como la máxima soportada por la película antes de mostrar una falla a la observación en el microscopio electrónico.

### **9.2.2 Dureza**

La dureza de las películas fue medida mediante la técnica de indentación dinámica, utilizando un equipo comercial (NanoTest 550, MicroMaterials, Ltd., UK), con una resolución en profundidad de 1 nm y en carga de 1 mN. Se analizaron curvas de carga en función de la penetración, de acuerdo al método de Oliver y Pharr. Las cargas de prueba fueron seleccionadas de modo que la penetración máxima no fuese superior al 20 % del espesor de la película, de modo de evitar la influencia del sustrato.

### **9.2.3 Resistencia al desgaste**

La resistencia al desgaste del material fue analizada mediante dos métodos diferentes. El primero ha permitido comparar la resistencia al desgaste de la película y el sustrato de Silicio.

Para ello, la mitad de la superficie de una oblea de Silicio fue recubierta con una película del material a analizar, cuyo espesor ( $e_0$ ) fue medido utilizando el interferómetro del microscopio óptico. Luego se sometió a la oblea, tanto en la parte virgen como la recubierta, a un proceso de un pulido con pasta de diamante de 3  $\mu\text{m}$ , sobre paño. Finalmente, se volvió a medir el espesor de la película ( $e_1$ ), que se muestra en el esquema de la Figura 9.4.

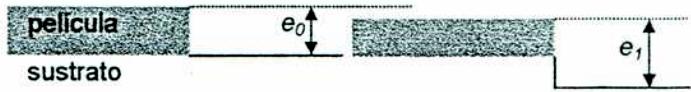


Figura 9.4: esquema del método utilizado para estimar, comparativamente, la resistencia al desgaste del material.

En el segundo método de desgaste, cada película fue sometida a la erosión causada por una esfera, con una carga constante de 0,1 N y un tiempo de desgaste desde 30 s a 1 h. La rotación de la esfera sobre el material, en presencia de un abrasivo genera en la película cráteres con la simetría de la esfera proyectada en el plano. Asumiendo que el material es homogéneo, el diámetro de la impronta se relaciona con el coeficiente de desgaste del material ( $\kappa$ ), mediante la ecuación de Archard [60, 61]:

$$\kappa \cdot S \cdot N = V \approx \frac{\pi b^4}{64R} \quad \text{con } b \ll R$$

donde  $S$  es la distancia recorrida por la esfera,  $N$  es la fuerza normal aplicada,  $V$  es el volumen desgastado,  $R$  es el radio de la esfera y  $b$  el diámetro externo del cráter producido (Figura 9.5). Un coeficiente de desgaste menor indica que el material es más resistente al desgaste.

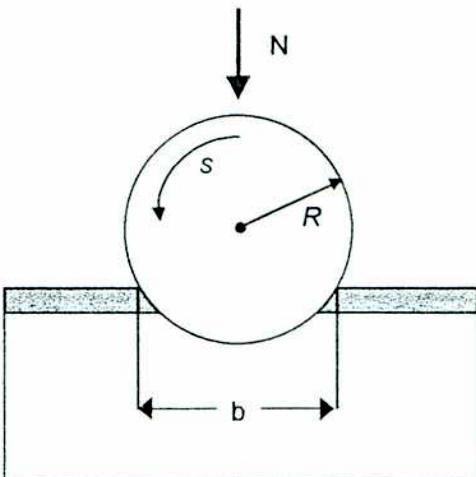


Figura 9.5: esquema del método utilizado para medir resistencia al desgaste mediante la ecuación de Archard.

### 9.3 Resultados

A continuación se presentan los resultados de los ensayos de adherencia de las películas de a-C y a-Si<sub>x</sub>C<sub>1-x</sub> sobre sustrato de Silicio cristalino, la dureza de estas películas medidas por indentación y la resistencia al desgaste.

### 9.3.1 Adherencia

Una imagen de la raya producida sobre a-C, tomada en el microscopio se encuentra en la Figura 9.6. Puede verse que la película no se desprende en los bordes. El gráfico de carga en función de profundidad resultó igual para la película de a-C y para las a-Si<sub>x</sub>C<sub>1-x</sub>.

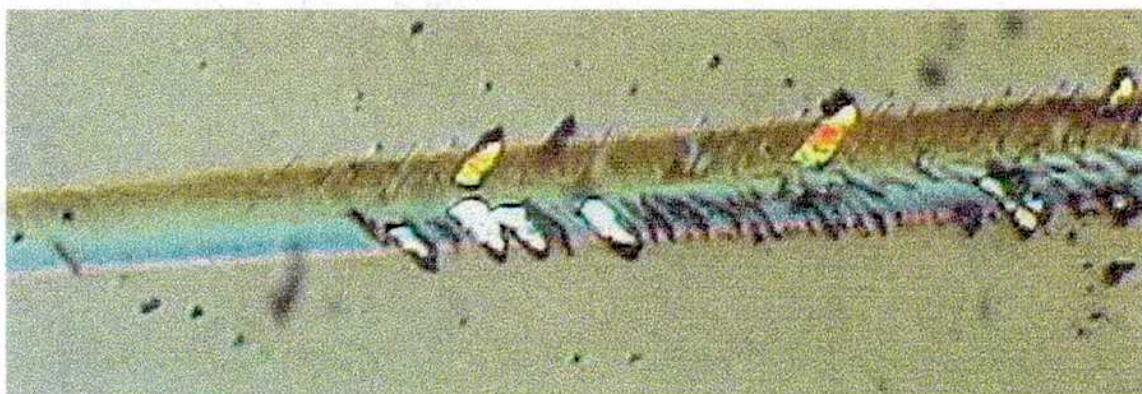


Figura 9.6: fotografía al microscopio una película de a-C sometida al proceso de rayado.

En la Figura 9.7a se presenta el correspondiente al a-C, donde se puede observar que el valor de carga crítica es 12 N. Este valor fue repetido en todas las muestras y coincide con el medido sobre el sustrato de Silicio. Esto indica que la fractura se produce en el sustrato antes que en la película. El resultado fue verificado a través de observaciones en el microscopio SEM: la imagen obtenida en muestra de a-C se presenta en la Figura 9.7-b. Puede observarse la falla sobre el sustrato de Silicio y una transición suave entre el sustrato y la película que no presenta delaminación en la interfase; resultados similares de interfase gradual fueron encontrados por Bhushan [15] en películas de a-C depositadas por haces de iones de alta energía. Además, la película presenta una superficie suave, sin estructura.

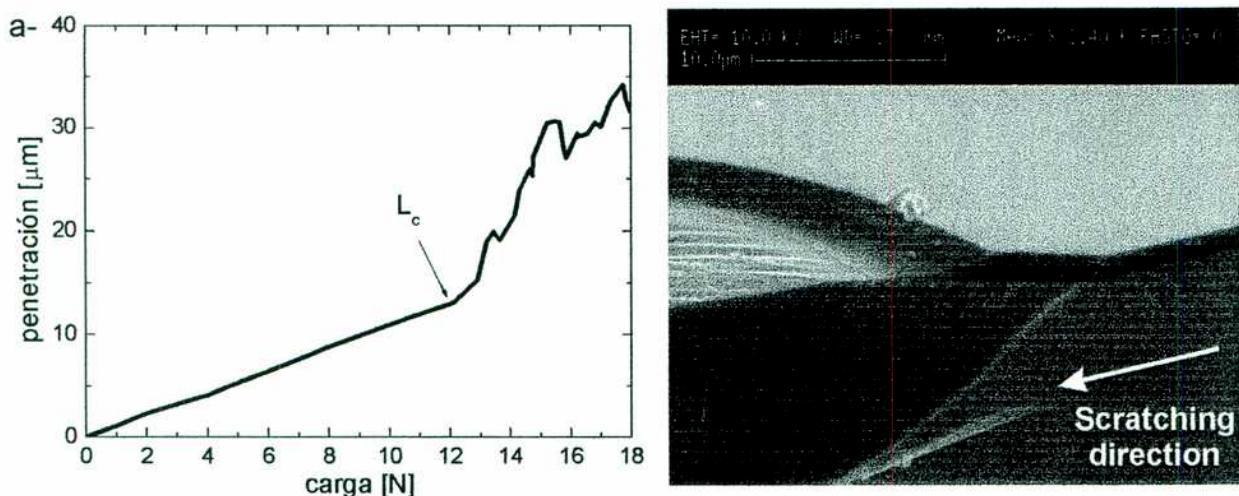


Figura 9.7: a-gráfico de carga en función de la profundidad; se señala la carga crítica (12N)  
b- fotografía SEM de la falla para la carga crítica.

### 9.3.2 Dureza

La dureza medida para el sustrato de Silicio es de 12 GPa. Los valores obtenidos para la película de a-C y las de a-Si<sub>x</sub>C<sub>1-x</sub>, se presentan en el gráfico de la Figura 9.8, en función del contenido de Silicio en el material ( $x$ ), el valor  $x = 0$  corresponde a la película a-C.

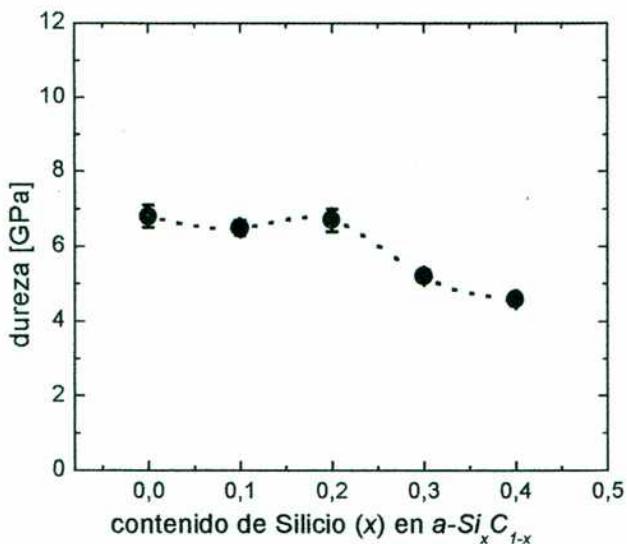


Figura 9.8: dureza de las películas a-Si<sub>x</sub>C<sub>1-x</sub> en función del contenido de Si.

En la Figura 9.8 puede observarse que la dureza de la película disminuye conforme aumenta el contenido de Silicio. El valor medido para la película de a-C ( $6,8 \pm 0,3$  GPa) se encuentra considerablemente por debajo de resultados presentados para este tipo de materiales obtenidos por diferentes métodos: hasta 30 GPa [15]. Todas las películas analizadas mostraron ser menos duras que el Silicio cristalino utilizado como sustrato.

### 9.3.3 Resistencia al desgaste

El proceso de desgaste sobre paño de pulir utilizando pasta de diamante como abrasivo, fue mucho menos agresivo para el material que para el sustrato de Silicio. Luego de 6 hs de desgaste, el espesor del Silicio disminuyó en 20  $\mu\text{m}$ , mientras que las películas sólo perdieron el 10 % del espesor original ( $\sim 0,1 \mu\text{m}$ ). No ha sido posible cuantificar las diferencias entre los distintos materiales, debido a la resolución del método óptico utilizado para determinar el espesor de la película.

En los resultados del proceso de desgaste mediante la esfera rotante, se observaron cráteres bien definidos en todas las películas analizadas. El diámetro de los mismos depende de la composición del material, sin embargo, en todos los casos, las marcas producidas son menores a las provocadas sobre el Silicio. En la Figura 9.9 se presentan imágenes de las superficies de la película de a-C y del Silicio, luego de 120 s de este proceso de desgaste. En el primero (Figura 9.9a) puede verse una zona central donde el desgaste producido por la esfera ha atravesado la película y ha dañado el Silicio del sustrato. Como puede verse, el diámetro del cráter es 1,7 veces menor al del provocado en el Silicio. En la Figura 9.9b, se presentan los resultados obtenidos para los coeficientes de desgaste de los materiales analizados, en función del contenido de Silicio de las películas ( $x$ ); el valor  $x = 0$  se refiere a la película de a-C. La línea horizontal corresponde al coeficiente calculado para el Silicio cristalino. Puede verse que el valor obtenido sobre a-C ( $0,63 \text{ TPa}^{-1}$ ) es mucho menor a aquel. Se nota también que  $\kappa$  se mantiene prácticamente constante para  $x = 0,1$  y  $0,2$  y incrementándose luego con el contenido de Silicio, pero siempre se mantiene por debajo del valor medido para el Silicio.

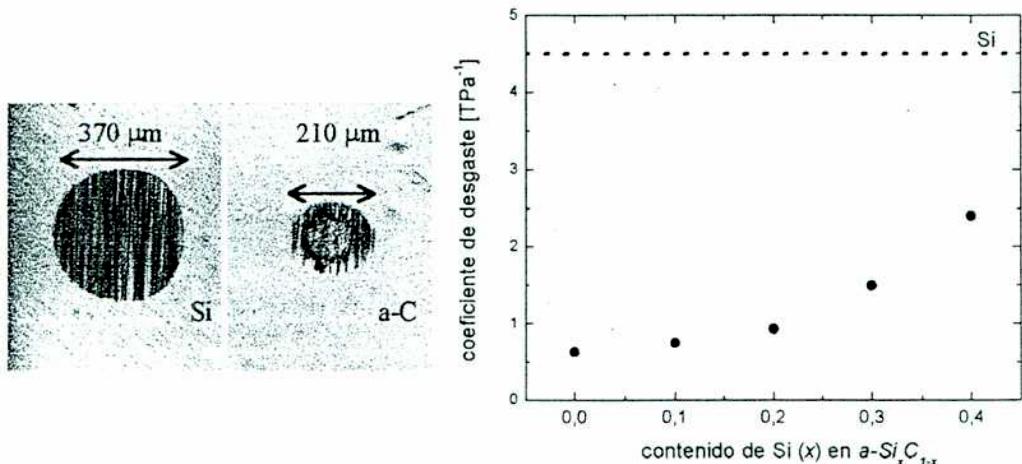


Figura 9.9: a- fotografía al microscopio de una película de a-C (der.) y una oblea de Si (izq.) tras el proceso de desgaste; b-gráfico del coeficiente de desgaste en función del contenido de Si en las películas a-Si<sub>x</sub>C<sub>1-x</sub>.

#### 9.4 Discusión

Todas las películas depositadas mostraron una excelente adherencia al sustrato: el método de depósito que utiliza un haz de iones de alta energía permite un enriquecimiento del sustrato que genera una interfase sobre la cual la adherencia del material es óptima. Dicha interfase no es afectada por las pruebas de rayado. Aunque todas las mediciones aquí presentadas fueron realizadas en películas depositadas sobre obleas de Silicio, iguales propiedades de adherencia fueron observados sobre diversos aceros y vidrio.

Las mediciones de dureza del a-C arrojaron resultados más bajos que los usualmente reportados (~ 15 GPa). La incorporación de Silicio en porcentajes mayores al 20 % en volumen, disminuye la dureza del material en forma apreciable. Sin embargo el punto destacable es que estos materiales, cuya dureza medida por indentación es un 60 % de la correspondiente al Silicio, han mostrado ser mucho más resistentes que éste al desgaste por abrasión. Esta discrepancia motiva un replanteo de la definición de dureza usualmente conocida. Al menos en lo que a películas delgadas se refiere, se ha mostrado que la resistencia del material a distintas acciones (como ser la indentación y la abrasión) puede diferir

considerablemente. Eso se atribuye a que en la acción del pulido (o abrasión) la adherencia al sustrato juega un papel fundamental.

Discrepancias similares entre los valores de dureza y resistencia al desgaste han sido observadas también en ta-C, por Hivonen [62], quien obtiene un material cuya dureza por indentación es similar a la del diamante y que es menos resistente al desgaste que la alúmina.

La explicación que surge de los resultados obtenidos es que en las películas delgadas la buena adherencia al sustrato es tan importante como la dureza; esta propiedad acompaña a la buena resistencia al desgaste aunque no siempre se condice con altos valores de dureza.



## Capítulo 10 - Estabilidad Térmica

Se ha mencionado que la estabilidad térmica es una de las limitaciones más fuertes para muchas aplicaciones de las películas de Carbono amorfo (a-C). Este material se compone de una intrincada red de átomos de Carbono que al ser sometidos a alta temperatura se disponen de forma de minimizar la energía del sistema. La fase más estable es, entonces, la del grafito y los átomos empiezan a organizarse en pequeños cristales dando lugar al grafito microcristalino ( $\mu$ -grafito) o carbono vidrioso (*glassy carbon*). La película, se vuelve entonces blanda, perdiendo una de las propiedades que la hace interesante desde el punto de vista de sus aplicaciones tecnológicas.

El análisis de la interfase C-Si en películas de a-C depositadas sobre Si mostró que ese material es más estable térmicamente que el propio a-C. Este estudio fue la génesis de las investigaciones que se presentan en este trabajo. El objetivo, al incorporar Silicio en películas de a-C, es obtener un material que conserve sus propiedades, aún tras ser sometido a alta temperatura y que pueda depositarse de diferentes espesores y sobre cualquier sustrato.

En este capítulo analizaremos la forma en que se modifica la microestructura de las películas tras someterlas a un proceso de recocido. En primer lugar se presentarán los mismos análisis realizados en películas de a-C ( $\sim 1 \mu\text{m}$  de

espesor); a continuación, se mostrarán los resultados en la región de la interfase C-Si, (películas delgadas de a-C: *thin-a-C*), pues fueron la motivación principal de este trabajo. Finalmente, se presentan los análisis realizados en películas a-Si<sub>x</sub>C<sub>1-x</sub>, para valores de  $x$  entre 0,1 y 0,5.

### 10.1 Desarrollo experimental

Fueron analizadas películas de a-C de 1  $\mu\text{m}$  de espesor, películas delgadas de a-C, cuya composición fue establecida en el Capítulo 5 (rotuladas como *thin-a-Si<sub>0,45</sub>C<sub>0,55</sub>*, *thin-a-Si<sub>0,4</sub>C<sub>0,6</sub>* y *thin-a-Si<sub>0,3</sub>C<sub>0,7</sub>*) y películas amorfas de Carbono-Silicio (a-Si<sub>x</sub>C<sub>1-x</sub>), a fin de establecer cuales de las propiedades conocidas se modifican con la temperatura. Las películas fueron sometidas a procesos de recocido en vacío ( $10^{-4}$  mbar) durante 60 minutos aproximadamente. Se realizaron recocidos a temperaturas entre 300 y 900 °C, utilizando un horno comercial, marca Lindberg, cuyo esquema se muestra en la Figura 10.1. La temperatura deseada era alcanzada al cabo de 15 min. y se mantenía constante durante 60 min., porque la experiencia mostró que procesos más largos arrojaban iguales resultados. Terminado el proceso, las muestras alcanzaban temperatura ambiente en el horno, a la misma presión ( $10^{-4}$  mbar).

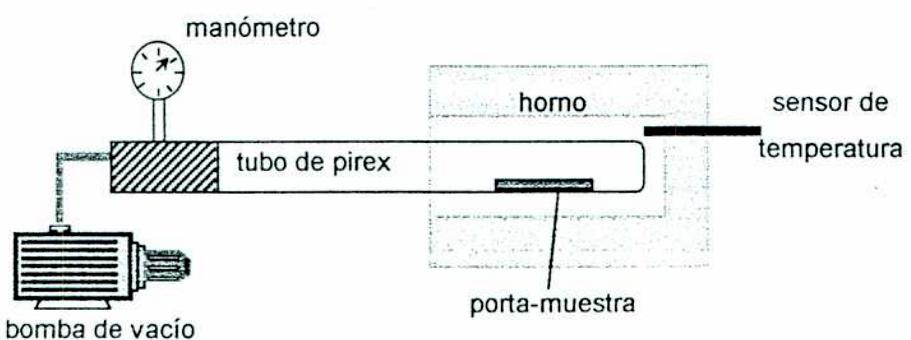


Figura 10.1: esquema del horno utilizado para el proceso de recocido.

Todas las películas fueron caracterizadas mediante Espectroscopía Raman después del proceso de recocido. Se realizaron, además, mediciones de resistividad eléctrica y análisis de espectroscopía por Aniquilación de Positrones

en las películas de a-C y a-Si<sub>x</sub>C<sub>1-x</sub>. Los detalles de métodos de análisis fueron los explicados en los Capítulos 6 al 9.

## **10.2 Resultados y Discusión**

Se presentarán en primer lugar los resultados obtenidos para películas de a-C de 1 µm de espesor, depositadas mediante un haz de iones de alta energía. A continuación los análisis realizados a las películas delgadas de a-C y finalmente a las a-Si<sub>x</sub>C<sub>1-x</sub>.

### **10.2.1 Carbono amorfo**

Las películas de a-C fueron analizadas por espectroscopía Raman y por espectroscopía por aniquilación de positrones (PAS). También se realizaron mediciones de la resistividad eléctrica del material.

#### *Espectroscopía Raman*

Los espectros Raman de películas de a-C sometidas a procesos de recocido a temperaturas entre 300 y 600 °C se muestran en la Figura 10.2. Se ha incluido también el espectro de un a-C sin ningún proceso posterior para facilitar la comparación. El espectro Raman de este material, como se había mencionado en el Capítulo 6, presenta dos bandas anchas centradas una alrededor de 1530 cm<sup>-1</sup> (banda G) y otra en 1350 cm<sup>-1</sup> (banda D), lo que puede verse en el gráfico de la Figura 6.7.

Los resultados se han separado en dos gráficos para facilitar la comparación. Se puede observar que en la muestra recocida a 300 °C empiezan a notarse diferencias con respecto a la original: la banda G se corre hacia frecuencias más altas y ambas (D y G) se vuelven más angostas. Estas características se acentúan conforme aumenta la temperatura de recocido. Los parámetros obtenidos para la posición de ambas bandas y la relación de

intensidades ( $I_D/I_G$ ) ajustando los espectros con curvas gaussianas, se detallan en la Tabla VI.

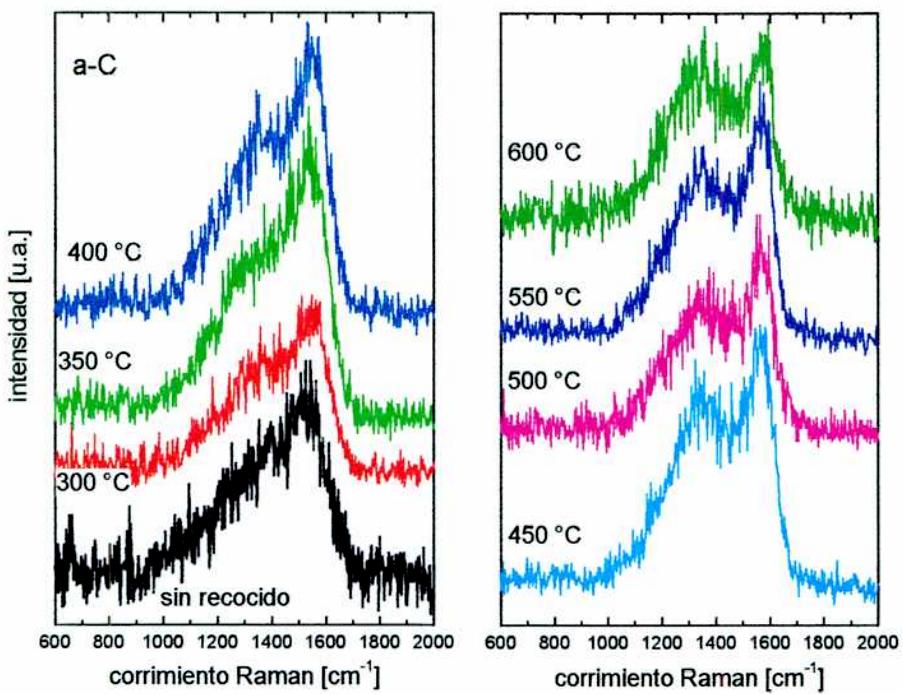


Figura 10.2: espectros Raman de una película de a-C sometida a procesos de recocido a diferentes temperaturas.

Tabla VI. Parámetros de ajuste para los espectros Raman de las Figs. 10.2

Muestra	$\omega_G$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\Delta\omega_G$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\omega_D$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\Delta\omega_D$ [cm <sup>-1</sup> ]	$I_D/I_G$
sin recocido	1531	116	1355	311	2,5
300 °C	1563	114	1364	295	2,3
350 °C	1557	112	1360	288	2,3
400 °C	1556	103	1363	287	2,5
450 °C	1575	89	1364	273	3,1
500 °C	1573	79	1366	294	3,3
550 °C	1569	82	1358	277	3,2
600 °C	1573	80	1351	282	3,9

Para temperaturas menores o iguales a 400 °C, la relación  $I_D/I_G$  se mantiene próxima al valor inicial. Al aumentar la temperatura de recocido, la

banda G se vuelve más angosta y se corre hacia frecuencias más altas, por lo tanto las bandas se resuelven más claramente y el valle entre ellas resulta más pronunciado. Así mismo, el cociente  $I_D/I_G$  aumenta abruptamente para temperaturas mayores a 400 °C. Todas estas características contribuyen a que el espectro sea más parecido al del *μc-grafito* o del *glassy carbon*.

#### *Espectroscopia por aniquilación de positrones (PAS)*

En la Figura 10.3 se presentan los resultados obtenidos de PAS para las mismas muestras. Se grafica el valor del parámetro S, normalizado al correspondiente en el Silicio ( $S_{b, Si}$ ), en función de la profundidad media de implantación ( $\bar{z}$ ). La relación entre la profundidad y la energía de depósito la mencionada en el Capítulo 7:  $\bar{z} = \frac{AE^n}{\rho}$  ( $A = 3,5 \text{ } \mu\text{g cm}^{-2} \text{ keV}^n$ ,  $n = 1,7$ ,  $\rho$  es la densidad del material y E se expresa en keV).

Aunque la densidad del material se modifica con los procesos de recocido, las alteraciones en los valores de  $\bar{z}$  son del tamaño de los puntos graficados. Los resultados de PAS de una película de a-C sin procesos de recocido, se repite en el mismo gráfico para facilitar la comparación.

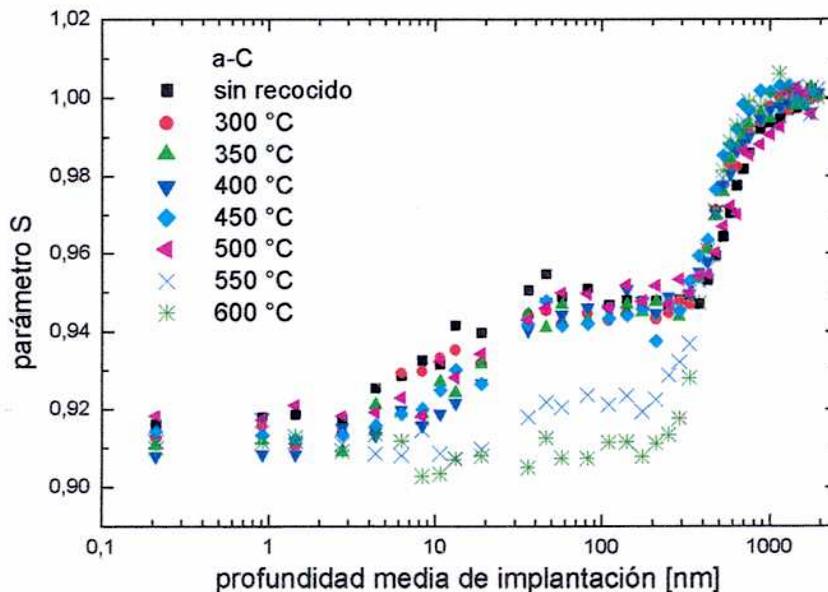


Figura 10.3: resultados de PAS para una película de a-C sometida a procesos de recocido a diferentes temperaturas.

Todas las muestras presentan similares valores superficiales de S ( $\sim 0,92$ ), pero el comportamiento de este parámetro en el cuerpo de cada material no es igual en todos los casos. A simple vista se distingue una marcada diferencia entre las películas sometidas a temperaturas mayores a  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  y las demás. Sin embargo, tras una inspección más cuidadosa, puede observarse que la película recocida a  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  presenta el mismo comportamiento que la original pero para aquellas sometidas a temperaturas entre  $350$  y  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  se aprecia una pequeña diferencia en los primeros  $20\text{ nm}$  de la película: el parámetro S es menor que el correspondiente al a-C original y se asemeja al valor de superficie ( $S_S$ ). Para la película sometida a temperatura de  $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ , la disminución en el valor de  $S_b$  es más abrupta: de  $0,948$  (el valor antes del recocido) cae a  $0,922$ . Para la película llevada a  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ , el valor de S es homogéneo en todo el material: no se distingue entre la superficie y el cuerpo. Su valor es aún más bajo que el anterior:  $S = 0,910$ . Los valores de  $S_b$  obtenidos se resumen en la Tabla VII.

Para poder analizar correctamente estos resultados será útil tener presente los valores medidos para otras formas de Carbono (cuyos gráficos fueron presentados en el Capítulo 7) que se incluyen en la Tabla VII. Puede verse que el valor final hallado en la muestra sometida a  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  es aún menor a la correspondiente al grafito microcristalino ( $\mu\text{-grafito}$ ). Este resultado sugiere que el proceso de grafitización se ha completado a esta temperatura. El valor más bajo corresponde al grafito hexagonal altamente ordenado (HOPG); esto se condice con el mayor orden de la estructura y, por lo tanto menor cantidad de huecos en el material: se ha mostrado que en estas estructuras, los positrones son aniquilados, principalmente, entre los planos.

El parámetro S hallado para el *glassy carbon*, es más alto que los demás y los estudios citados [51] indican que las imperfecciones son del orden de  $1\text{-}4\text{ nm}$ . Los valores hallados para las películas de a-C original y las tratadas hasta  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ , por ser un poco menores al correspondiente al *glassy carbon*, se pueden asociar a huecos del orden de  $1\text{ nm}$ .

Tabla VII. Valor de S en volumen (relativo al correspondiente a Si) obtenido por mediciones PAS para la muestra a-Si<sub>0,3</sub>C<sub>0,7</sub> sometida a distintos recocidos.

Muestra	S <sub>b</sub> /S <sub>b Si</sub>
sin recocido	0,948
300 °C	0,945
350 °C	0,946
400 °C	0,947
450 °C	0,945
500 °C	0,949
550 °C	0,923
600 °C	0,910
μc-grafito	0,919
glassy carbon	0,952
HPOG	0,883

Tabla VIII. Resistividad eléctrica para la muestra a-Si<sub>0,3</sub>C<sub>0,7</sub> sometida a distintos recocidos.

Muestra	ρ (Ω cm)
sin recocido	~ 5 × 10 <sup>10</sup>
300 °C	~ 9 × 10 <sup>9</sup>
350 °C	~ 9 × 10 <sup>9</sup>
400 °C	~ 9 × 10 <sup>9</sup>
450 °C	~ 2 × 10 <sup>9</sup>
500 °C	~ 8 × 10 <sup>8</sup>
550 °C	~20
600 °C	~1,5

### Resistividad Eléctrica

Los valores de resistividad obtenidos para las películas de a-C sometidas a procesos de recocido se muestran en la Tabla VIII. El material original es aislante y la resistividad disminuye al aumentar la temperatura de recocido, poniendo en evidencia la grafitización del material.

### Resistencia al desgaste

Las pruebas de resistencia al desgaste se llevaron a cabo según el proceso de pulido descripto en el Capítulo 9. Los resultados mostraron que la resistencia al desgaste del material disminuye tras el recocido a 500 °C.

### Análisis de los resultados

La imagen que surge del análisis de los resultados aportados por las distintas técnicas utilizadas, nos indica que la intrincada red de átomos de Carbono que forma el a-C, empiezan a ordenarse cuando el material es sometido a alta temperatura. Este proceso de ordenamiento es gradual y los átomos tienden a disponerse en pequeños dominios que siguen la estructura del grafito. Las distintas técnicas aplicadas nos dan información complementaria al respecto.

Para el a-C sin ningún tratamiento posterior, la resistividad eléctrica es el orden de  $\sim 10^{10} \Omega \text{ cm}$  y el parámetro S en el cuerpo de la película muestra que la distribución de huecos es homogénea. El espectro Raman es el característico de estos materiales con una banda G alrededor de  $1540 \text{ cm}^{-1}$  y un hombro en  $1350 \text{ cm}^{-1}$ .

Para las películas recocidas hasta  $400^\circ\text{C}$ , los cambios en los valores de resistividad eléctrica no son significativos, así como el valor del parámetro S no reporta importantes modificaciones. Algo similar ocurre con los espectros Raman, aunque la banda G se corre hacia frecuencias más altas.

Para la película recocida a  $400^\circ\text{C}$  un cambio empieza a ser visible mediante la técnica de PAS, en la región de la superficie de la película.

Para temperaturas de recocido entre  $400$  y  $450^\circ\text{C}$ , los espectros Raman muestran un cambio abrupto en la relación entre las intensidades de los picos D y G. Este último, además, se posiciona en la frecuencia característica del grafito. Para las mismas muestras, las mediciones de resistividad eléctrica disminuyen en un 80 %. Todo esto da cuenta de que el proceso de grafitización ha comenzado. Sin embargo, en todos los casos, el material aún es claramente diferente de cualquier variante del grafito (*glassy carbon*,  $\mu\text{-grafito}$ ). Podemos pensar que los enlaces  $sp^2$  comienzan a organizarse, pero los enlaces  $sp^3$  no sufren modificaciones importantes.

Conforme va aumentando la temperatura de recocido, este comportamiento se acentúa, siendo particularmente notable la abrupta disminución en el valor de la resistividad eléctrica para temperaturas de recocido entre  $500$  y  $550^\circ\text{C}$ . En este punto se observa también una diferencia en el valor del parámetro S de PAS, indicando una disminución en el tamaño de los defectos,

lo que se condice con un mayor orden en la estructura. Por otra parte el material se vuelve menos resistente al desgaste por pulido.

Cuando el material ha sido sometido a una temperatura de 600 °C, la resistividad eléctrica ( $1.5 \Omega \text{ cm}$ ) es apenas mayor que las del  $\mu\text{c}$ -grafito (con un tamaño de cristal de 7 nm):  $0.2 \Omega \text{ cm}$ . El espectro Raman también se corresponde con el del  $\mu\text{c}$ -grafito y el tamaño de los microcristales estimados. Esta evidencia indica que los átomos de carbono unidos por enlaces  $sp^3$  se organizan en clusters de carbonos ligados por enlaces  $sp^2$ , dando lugar a un material más ordenado y, por lo tanto, con menos huecos, según indica el bajo valor del parámetro S de PAS.

### 10.2.2 Interfase Carbono-Silicio (*thin-a-C*)

Se analizó la estabilidad térmica de una película de a-C depositada sobre Silicio mediante la técnica de haces de iones de alta energía, cuyo espesor era 100 nm. Su composición, de acuerdo a los resultados de XPS, era: *thin-a-Si<sub>0.4</sub>C<sub>0.6</sub>*. El material fue sometido a procesos de recocido a hasta 900 °C, en las condiciones que fueron detalladas previamente.

#### *Espectroscopia Raman*

El espectro Raman de la muestra original y los adquiridos luego de procesos de recocido a 600, 700 y 900 °C se presentan en la Figura 10.4.

Debido al espesor de la película, es notable un pico angosto en la región de  $520 \text{ cm}^{-1}$  que corresponde al Silicio cristalino del sustrato.

Puede verse que la película ha sido recocida hasta 600 °C sin que sea posible resolver las bandas D y G, que empiezan a separarse a 700 °C. Los parámetros de ajuste obtenidos se detallan en la Tabla IX.

Aún tras el proceso de recocido a 900 °C, la banda G no ha alcanzado el valor característico del  $\mu\text{c}$ -grafito. La relación  $I_D/I_G$  aumenta con la temperatura de recocido.

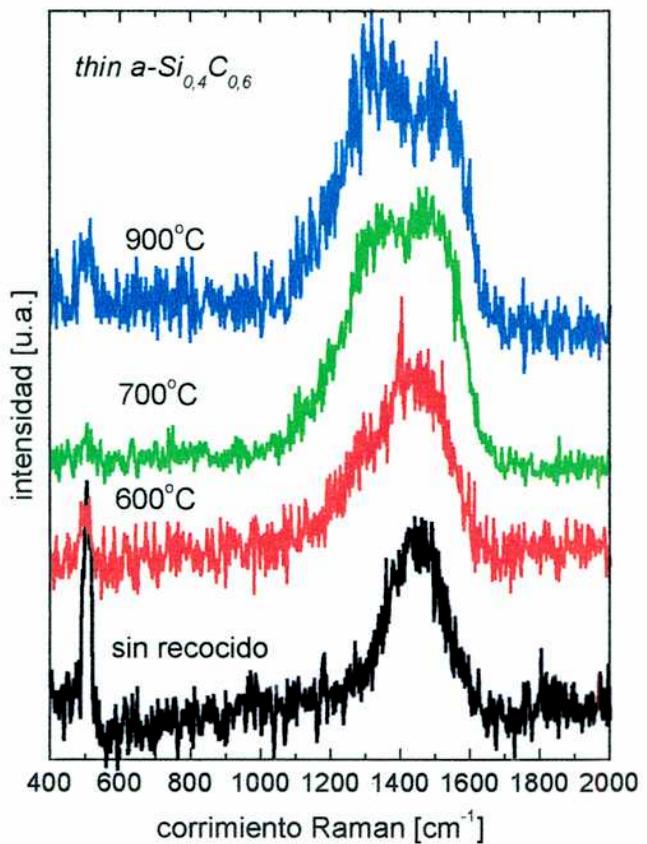


Figura 10.4: espectros Raman de la película  $thin\ a\text{-}Si_{0,4}C_{0,6}$  original y tras ser sometida a procesos de recocido a diferentes temperaturas.

Tabla IX. Parámetros de ajuste para los espectros Raman de las Fig. 10.4

Muestra	$\omega_G$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\Delta\omega_G$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\omega_D$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\Delta\omega_D$ [cm <sup>-1</sup> ]	$I_D/I_G$
<i>thin-a-Si<sub>0,4</sub>C<sub>0,6</sub></i>	1441	80	-	-	-
600 °C	1417	117	-	-	-
700 °C	1522	56	1350	123	3,6
900 °C	1540	50	1342	118	3,7

### Análisis de los resultados

Los resultados de espectroscopia Raman indican que las películas delgadas de Carbono Amorfo sometidas a procesos de recocido son más estables térmicamente. El análisis de su composición (Capítulo 4) determina que se trata de un material Enriquecido con el Silicio del sustrato. Como el Silicio sólo se une

mediante enlaces tipo  $sp^3$ , se deduce que la cantidad de átomos de Carbono con estos enlaces aumenta. Un átomo de C solamente podrá unirse por enlaces  $sp^2$  a otro C, mientras que aquellos que unan con átomo de Si, permanecerán en sitios  $sp^3$ . Como consecuencia de esto, el proceso de grafitización se produce a temperaturas más altas de lo habitual para el a-C.

### 10.2.3 a-Si<sub>x</sub>C<sub>1-x</sub>

Se realizaron procesos de recocido a películas de Carbono con incorporación de Silicio, cuya composición fue determinada por XPS como: a-Si<sub>0,3</sub>C<sub>0,7</sub>, a-Si<sub>0,4</sub>C<sub>0,6</sub>, a-Si<sub>0,5</sub>C<sub>0,5</sub>. Las películas fueron analizadas por espectroscopía Raman tras recocidos a 500, 600, 700, 800 y 900 °C. Tras analizar los resultados obtenidos se decidió realizar un estudio más exhaustivo en la película a-Si<sub>0,3</sub>C<sub>0,7</sub> y se realizaron análisis mediante espectroscopia por aniquilación de positrones (PAS). También se realizaron mediciones de la resistividad eléctrica del material.

#### *Espectroscopía Raman*

A la luz de los resultados obtenidos para las películas *thin-* a-C, se analizó otra con similar contenido de Silicio, pero depositada por el método de haces de iones a partir de una mezcla de 40 % SiH<sub>4</sub> y 60 % CH<sub>4</sub>. La composición fue determinada como a-Si<sub>0,4</sub>C<sub>0,6</sub>. Los espectros Raman obtenidos luego de los procesos de recocido se presentan en la Figura 10.5.

El espectro de la muestra original (sin proceso de recocido), no se ha incluido en la figura porque no presenta diferencias apreciables con respecto a la recocida a 600 °C. Los parámetros que ajustan los espectros presentados se detallan en la Tabla X.

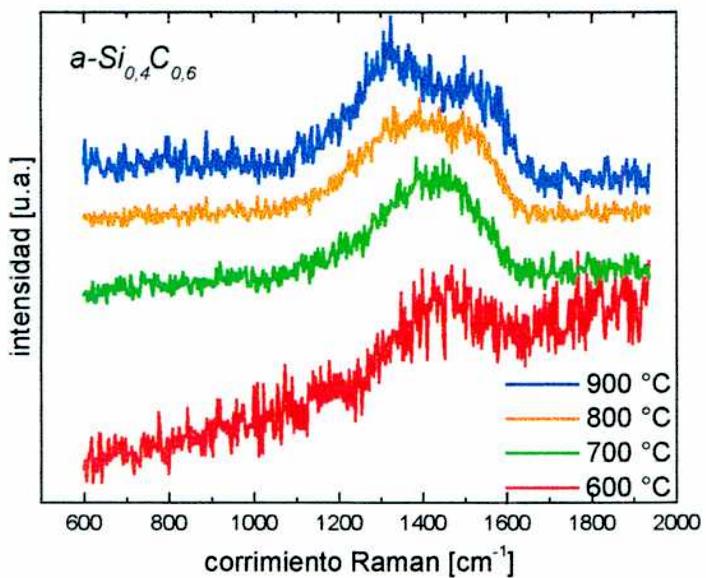
Figura 10.5: espectro Raman de la muestra  $a\text{-Si}_{0.4}\text{C}_{0.6}$  sometida a distintos procesos de recocido.

Tabla X. Parámetros de ajuste para los espectros Raman de las Fig. 10.5

Muestra $a\text{-Si}_{0.4}\text{C}_{0.6}$	$\omega_G$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\Delta\omega_G$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\omega_D$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\Delta\omega_D$ [cm <sup>-1</sup> ]	$I_D/I_G$
600°C	1429	87			-
700°C	1451	83	1320	119	0,9
800°C	1546	51	1350	121	3,9
900°C	1538	50	1339	108	3,9

Al comparar los resultados con los correspondientes a la película *thin-a-Si<sub>0.4</sub>C<sub>0.6</sub>*, que se muestran en la Figura 10.4, se observa que tras el recocido a 700 °C la película delgada denota diferencias con respecto a la original en el ancho y posición de los picos y las bandas D y G empiezan a resolverse. Por el contrario en la película depositada a partir de SiH<sub>4</sub> (40 %) y CH<sub>4</sub> (60 %), permanece estable hasta 800 °C y recién en para temperaturas superiores, se empiezan a resolver ambas bandas. Es destacable que el fondo de fluorescencia disminuye al someter el material a altas temperaturas y desaparece antes de comenzar el proceso de grafitización.

Esta película ha mostrado ser más estable térmicamente que el material obtenido en la interfase C-Si de las películas *thin a-C*, a pesar de que su composición es muy semejante.

A continuación se observará el comportamiento de películas con mayor y menor contenido de Silicio.

Los espectros obtenidos para la película  $a\text{-Si}_{0,5}\text{C}_{0,5}$ , sometida a distintos procesos de recocido se presentan en la Figura 10.6. Puede observarse que el comportamiento no se diferencia del observado para la película  $a\text{-Si}_{0,4}\text{C}_{0,6}$ , como se puede verificar analizando los parámetros de ajuste que me muestran en la Tabla XI. Otra vez, resulta destacable la desaparición del fondo de fluorescencia antes del comienzo de la grafitización.

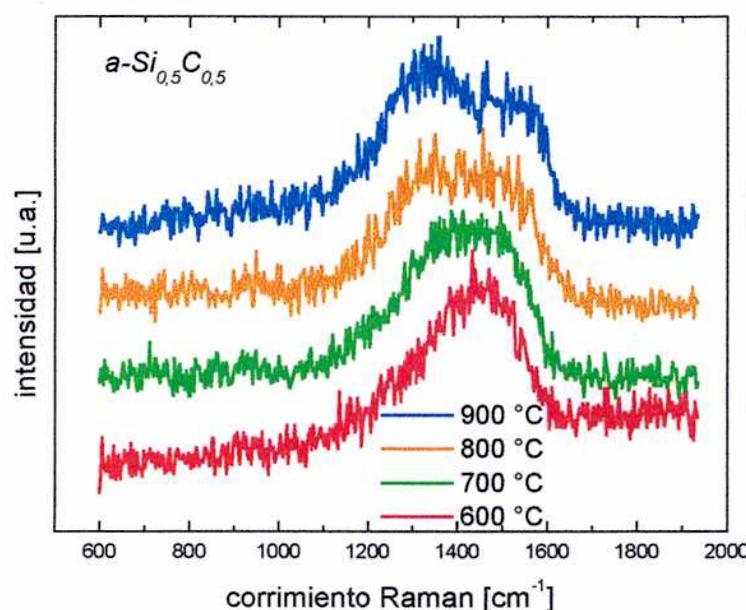


Figura 10.6: espectro Raman de la muestra  $a\text{-Si}_{0,5}\text{C}_{0,5}$  sometida a distintos procesos de recocido.

Tabla XI. Parámetros de ajuste para los espectros Raman de las Fig. 10.6

Muestra $a\text{-Si}_{0,5}\text{C}_{0,5}$	$\omega_G$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\Delta\omega_G$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\omega_D$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\Delta\omega_D$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$I_D/I_G$
600°C	1427	103,3			-
700°C	1443	99,3	1291	51	0,3
800°C	1526	55,9	1354	111,1	3,5
900°C	1547	49,6	1346	120,5	4,5

Los resultados observados para la película a-Si<sub>0,3</sub>C<sub>0,7</sub> mostraron alguna diferencia con respecto a los anteriores. Los espectros obtenidos para dicha muestra, sometida a distintos procesos de recocido se presentan en la Figura 10.7.

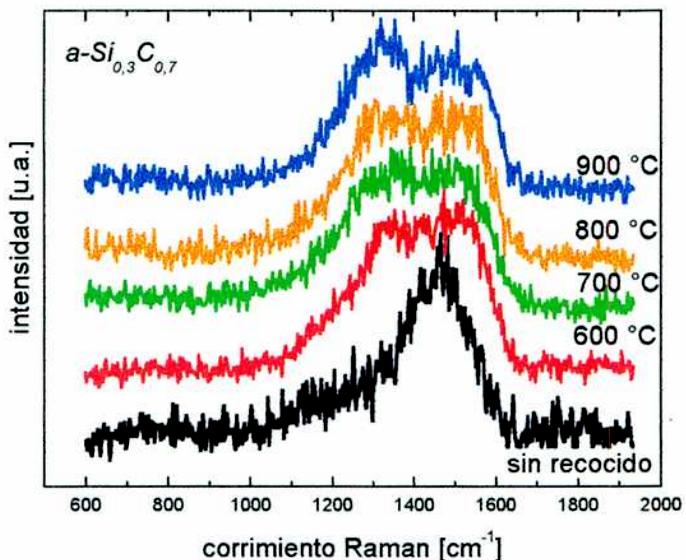


Figura 10.7: espectro Raman de la muestra a-Si<sub>0,3</sub>C<sub>0,7</sub> sometida a distintos procesos de recocido.

En todos los casos puede observarse que las bandas se ensanchan y la banda G se corre hacia frecuencias más altas, tal y como sucedía con las muestras anteriores. Estos cambios son distinguibles recién a temperaturas del orden de 600 °C. Los procesos de recocido a menor temperatura que las reportadas no producen cambios notables en el espectro original. Aun el material recocido a 900 °C no ha llegado a convertirse en un  $\mu$ c-grafito, de acuerdo a lo observado por espectroscopia Raman. Los parámetros de ajuste obtenidos se muestran en la Tabla XII.

Tabla XII. Parámetros de ajuste para los espectros Raman de las Fig. 10.7

Muestra a-Si <sub>0,3</sub> C <sub>0,7</sub>	$\omega_G$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\Delta\omega_G$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\omega_D$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\Delta\omega_D$ [cm <sup>-1</sup> ]	I <sub>D</sub> /I <sub>G</sub>
sin recocido	1467	60,6	1368	165,4	1,6
600 °C	1532	51,3	1370	126,2	3,8
700 °C	1530	53,8	1346	127,6	3,7
800 °C	1534	53,8	1346	122,5	3,4
900 °C	1536	59,9	1331	106,8	2,5

Se ha observado que la estabilidad térmica aumenta con el contenido de Silicio en el material. Es necesaria una incorporación del 30 % de Si para obtener mayor estabilidad térmica que la observada en el a-C.

#### *Espectroscopia por aniquilación de positrones (PAS)*

La película a-Si<sub>0,3</sub>C<sub>0,7</sub> es la que combina buenas condiciones de estabilidad térmica analizada por Espectroscopia Raman y alta resistencia al desgaste (Cap. 9). Su estructura fue analizada mediante PAS tras someter la misma muestra a procesos sucesivos de recocido. Los resultados obtenidos para el parámetro S (normalizado al valor del Si) se representan en la Figura 10.8.

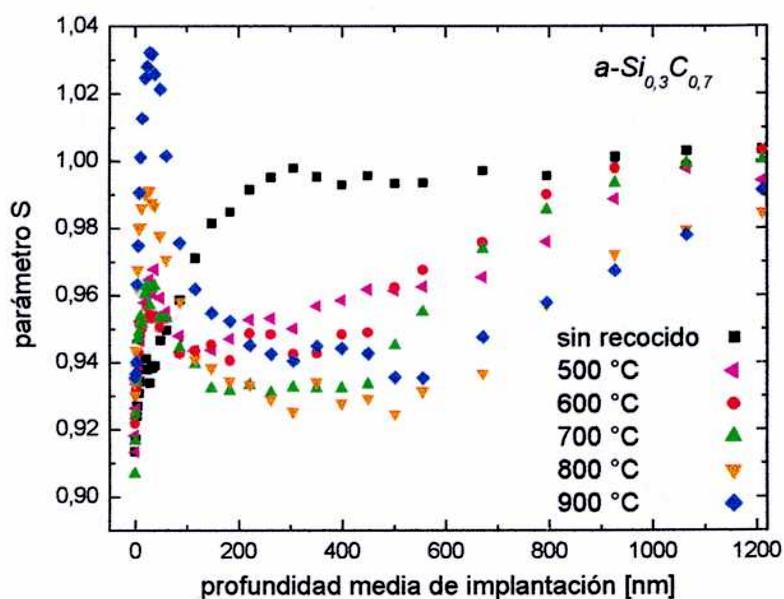


Figura 10.8: resultados de PAS para película a-Si<sub>0,3</sub>C<sub>0,7</sub> sometida a procesos de recocido a diferentes temperaturas.

Para una mejor visualización de los resultados en la región más profunda del material se ha utilizado una escala lineal para la profundidad de implantación. Se observa, en la región entre 100 nm y la interfase, que el proceso de recocido provoca una disminución en el valor de S con respecto al original, tal y como sucedía con la película de a-C, aún para valores para los cuales la espectroscopia Raman no reportaba cambios notables (500 y 600 °C). El comportamiento del parámetro S es particularmente extraño para la temperatura de 900 °C cuando aumenta levemente con respecto a las recocidas a 700 y 800 °C. Sin embargo,

todos los valores son superiores a los correspondientes al  $\mu$ c-grafito o al *glassy carbon* (0,92 y 0,91 respectivamente). En las capas más cercanas a la superficie, se observa un comportamiento inesperado: el valor de S muestra un pico con un máximo en 30 nm, aproximadamente. El valor de ese máximo es similar para las muestras recocidas a 500, 600 y 700 °C, se vuelve más marcado para la de 800 °C y alcanza el máximo valor para la muestra sometida a 900 °C ( $S \sim 1,03$ ).

La disminución del valor de S en el interior del material, se condice con los resultados obtenidos para a-C (aunque a diferentes temperaturas) y se atribuye a la densificación del material ocasionada por el comienzo del proceso de grafitización. Por otra parte, en las capas superficiales, el valor de S aumenta, indicando un incremento en la cantidad de huecos en el material. La formación de estos defectos podría ligarse a las modificaciones sufridas en el interior de la película: los huecos de las capas más internas se difunden hacia la superficie durante el proceso de recocido.

### *Resistencia al desgaste*

Las pruebas de resistencia al desgaste, según un proceso de pulido descripto en el Capítulo 9, mostraron que el material sometido a procesos de recocido de 500, 600 y 700° C, mantiene una alta resistencia al desgaste.

### *Análisis de los resultados*

El análisis de los resultados obtenidos mediante los distintos métodos, muestra que el proceso de grafitización es detectable con todas las técnicas utilizadas. Conforme aumenta la temperatura a la que el material es sometido, su estructura y sus propiedades se asemejan a las del grafito: el espectro Raman se separa en dos bandas coincidentes con las del  $\mu$ c-grafito, la resistencia eléctrica disminuye al igual que la resistencia al desgaste y el material se vuelva más denso y con menor cantidad de huecos, según se aprecia por PAS.

Todas los estudios indican que la estabilidad térmica de las películas depositadas aumenta con el contenido de Silicio en el material, retrasándose en

proceso de grafitización. Esto se atribuye a que los átomos de Silicio sólo se unen mediante enlaces del tipo  $sp^3$ , de modo que los enlaces C-Si serán de este tipo, impidiendo la formación de islas grafíticas.

El aumento de la estabilidad térmica es particularmente notable cuando el porcentaje de Si incorporado en la mezcla de gases para el depósito de las muestras supera el 30 %.

### 10.3 Conclusiones

Comparando los resultados obtenidos para las películas de a-C y las de a-Si<sub>x</sub>C<sub>1-x</sub> se ha observado, por todas las técnicas utilizadas, un aumento en la estabilidad térmica del material depositado. Las películas con mayor incorporación de Silicio preservan sus propiedades originales hasta temperaturas más altas, tanto en lo que se refiere a su estructura (según se deduce de los análisis de espectroscopia Raman y PAS) como a sus propiedades de resistividad eléctrica y resistencia al desgaste. Este aumento en la estabilidad térmica permite que este material sea un excelente candidato para aplicaciones tecnológicas en procesos en los que el material sea sometido a temperaturas en el rango de 400 a 600 °C, donde el a-C no podría utilizarse.

Por otra parte, se ha observado mediante la técnica de espectroscopia Raman que películas con igual contenido de Si presentan leves diferencias, en cuanto a su estabilidad térmica, si el Silicio es incorporado durante el proceso de depósito (a-Si<sub>x</sub>C<sub>1-x</sub>) o si proviene del sustrato (*thin a-C*).



## **Capítulo 11 - Simulaciones Numéricas**

Con el objeto de lograr una mejor compresión de la estructura de las películas de Carbono amorfo, en particular en las primeras instancias del depósito sobre Silicio cristalino (interfase), se realizaron simulaciones numéricas mediante dinámica molecular. Las altas energías con las que se trabaja experimentalmente no son reproducibles mediante simulaciones realizables en corto tiempo, de modo que se han simulado depósitos a baja energía, analizando como se modifican las propiedades del material con el incremento de ésta.

A continuación se explicará con detalle el método de cálculo y los parámetros utilizados. Posteriormente se presentarán los resultados obtenidos y los comentarios de los mismos.

### ***11.1 Método de cálculo***

Se realizaron simulaciones numéricas mediante el método de Dinámica Molecular porque permite observar la evolución temporal del sistema a estudiar. Se ha utilizado el potencial semi-empírico de Tersoff [63] para representar las interacciones C-C, Si-Si y C-Si, debido a que considera la interacción entre tres partículas y esto permite que represente correctamente enlaces covalentes muy

direccionales. Se consideran despreciables los procesos inelásticos causados por excitaciones electrónicas, debido al rango de energías que se analizan.

Para estudiar la evolución del sistema se ha utilizado el algoritmo de Verlet, según el cual se calculan velocidades y posiciones de la siguiente manera:

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = 2\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t - \Delta t) + \frac{\mathbf{F}(t)}{m} \Delta t^2 \quad \text{y} \quad \mathbf{v}(t + \Delta t) = \frac{\mathbf{r}(t + \Delta t) - \mathbf{r}(t - \Delta t)}{2\Delta t}$$

El intervalo de tiempo ( $\Delta t$ ) utilizado fue elegido para que los desplazamientos atómicos fueran, en todos los casos, menores a 0,01 Å: se utilizaron valores entre 0,1 y 0,5 fs.

El valor de la fuerza ( $\mathbf{F}$ ) se obtiene como gradiente del potencial de Tersoff que se explicará luego con mayor detalle.

Se utilizaron como sustratos diamante y Silicio monocristalino (100) cuyos espesores (medido en número de capas atómicas) fueron determinados en relación a la penetración de los átomos incidentes. En todos los casos, las dos capas inferiores se consideraron fijas en sus posiciones de equilibrio para representar un cristal semi-infinito; las capas restantes fueron analizadas con la misma dinámica que el depósito. En el plano normal a la dirección de incidencia, se aplicaron condiciones periódicas de contorno. Antes de iniciar el depósito se permitió la relajación del sustrato durante 1000 fs a una temperatura de 300 K.

En primer lugar se realizaron simulaciones del impacto de átomos individuales de C, con velocidad normal a la superficie, para determinar la penetración media de los mismos.

Posteriormente se realizaron simulaciones del crecimiento de películas, depositando aproximadamente 1000 átomos de C. A fin de evitar la interacción entre átomos incidentes antes de su incorporación al sustrato, dichos átomos fueron depositados a intervalos de 250 fs.

Durante el depósito, es necesario implementar un método para disipar la energía entregada al sustrato por los iones depositados (de la misma forma que el sustrato puede disipar temperatura por contacto con el porta-muestras, en los depósitos reales). En este trabajo, se utilizó el algoritmo propuesto por Berendsen *et al.* [64] para simular un baño térmico que cumpla esta función, cuyos detalles se explicarán luego.

Luego de finalizado el depósito y antes de realizar los análisis del mismo, se permitió la relajación de la estructura durante 10 ps.

### 11.1.1 Potencial de Tersoff

La expresión del potencial de Tersoff para la interacción entre los átomos  $i$  y  $j$  es la siguiente:

$$V(r_{ij}) = f_c(r_{ij}) \cdot V_R(r_{ij}) - f_c(r_{ij}) \cdot b_{ij}^s V_A(r_{ij}) \quad (11.1)$$

donde  $f_c$  es la función de corte (definida en la ecs. 11.2),  $V_R$  es la parte repulsiva del potencial y tiene simetría esférica (definida por ecs. 11.3),  $V_A$  es la parte atractiva del potencial (ecs. 11.4) y  $b_{ij}^s$  es la parte (simetrizada) que contiene la información sobre los átomos restantes (ecs. 11.5)

$$f_c(r_{ij}) = \begin{cases} 1 & r_{ij} < R_{ij} \\ \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \cos\left(\frac{\pi(r_{ij} - R_0)}{R_1 - R_0}\right) & R_{ij} \leq r_{ij} \leq S_{ij} \\ 0 & r_{ij} > S_{ij} \end{cases} \quad \text{con } R_{ij} = \sqrt{R_i R_j} \quad \text{y}$$

$$S_{ij} = \sqrt{S_i S_j} \quad (11.2)$$

$$V_R(r_{ij}) = A_{ij} e^{-\lambda_{ij} r_{ij}} \quad \text{con } A_{ij} = \sqrt{A_i A_j} \quad \text{y } \lambda_{ij} = \frac{\lambda_i + \lambda_j}{2} \quad (11.3)$$

$$V_A(r_{ij}) = -B_{ij} e^{-\mu_{ij} r_{ij}} \quad \text{con } B_{ij} = \sqrt{B_i B_j} \quad \text{y } \mu_{ij} = \frac{\mu_i + \mu_j}{2} \quad (11.4)$$

$$b_{ij}^s = \frac{b_i + b_j}{2} \quad \text{con} \quad b_{ij} = \chi_{ij} [1 + \beta_{ij}^n \zeta_{ij}^n]^{\frac{1}{n}} \quad \text{donde}$$

$$\zeta_{ij} = \sum_{k \neq i,j} f_c(r_{ik}) \left( 1 + \frac{c_i^2}{d_i^2} - \frac{c_i^2}{d_i^2 + (h_i - \cos \theta_{ijk})^2} \right) \quad (11.5)$$

$\theta_{ijk}$  es el ángulo formado entre los vectores  $r_{ij}$  y  $r_{ik}$ . Aquí puede verse que aunque el potencial mantiene la forma de aquellos utilizados para dos cuerpos, también depende de la posición de terceros, considerados en  $r_{ik}$  y  $\theta_{ijk}$ .

Los parámetros de este potencial dependen de tipo de átomo (en nuestro caso C y Si), son conocidos y se obtuvieron ajustando la energía de cohesión, la constante de red y el módulo de bulk para politipos de Carbono, de Carburo de

silicio y de Silicio cristalino [63]. Los valores utilizados se presentan en la Tabla XIII

Tabla XIII. Valores utilizados para los parámetros del potencial de Tersoff (ecs. 11.2 a 11.5)[63].

parámetro	C	Si
A [eV]	$1,3936 \cdot 10^3$	$1,8308 \cdot 10^3$
B [eV]	$3,467 \cdot 10^2$	$4,1923 \cdot 10^2$
$\lambda [\text{\AA}^{-1}]$	3,4879	2,4451
$\mu [\text{\AA}^{-1}]$	2,2119	1,7047
$\beta$	$1,5724 \cdot 10^{-7}$	$9,0166 \cdot 10^{-7}$
n	$7,2751 \cdot 10^{-1}$	$7,5627 \cdot 10^{-1}$
c	$3,8049 \cdot 10^4$	$1,0643 \cdot 10^{-5}$
d	4,384	$1,5652 \cdot 10^1$
h	$-5,7058 \cdot 10^{-1}$	$-4,3884 \cdot 10^{-1}$
R [Å]	1,8	2,8
S [Å]	2,1	3,1
$\chi_{\text{C-Si}}$	0,9776	

### 11.1.2 Baño térmico

El sustrato de Si fue sometido a un baño térmico simulado mediante el algoritmo propuesto por Berendsen, que mantiene la temperatura en un valor indicado ( $T_0$ ). Las velocidades obtenidas fueron corregidas cada  $4\Delta t$  con una factor  $\lambda$  definido por:

$$\lambda = \sqrt{1 + \frac{2\Delta t}{\tau} \left( \frac{T_0}{T} - 1 \right)}$$

donde  $T_0$  es la temperatura del baño térmico; el valor utilizado fue 300 K ,  $T$  es la temperatura del sistema y  $\tau$  es la constante de tiempo del acople al baño; el valor utilizado fue  $\tau = 50 \Delta t$ .

En este proceso de relajación, no son considerados los últimos 10 átomos depositados para poder asegurar que ha finalizado el proceso de transferencia de energía al sustrato.

## 11.2 Resultados

Se presentaran a continuación, en primer lugar los resultados obtenidos de las simulaciones del impacto de átomos individuales sobre Si y posteriormente el crecimiento de películas de Carbono en Silicio y diamante.

### 11.2.1 Átomos de C en Si

La penetración para átomos de C inyectados en el sustrato de Si se analizó dejando transcurrir 2,5 ps desde el momento del depósito, para energías de depósito ( $E_{dep}$ ) entre 1 y 100 eV. Los resultados obtenidos se presentan en la Figura 11.1, en función de la energía de depósito y de la velocidad de los átomos depositados. Puede verse que la profundidad media alcanzada es proporcional a la velocidad de los iones.

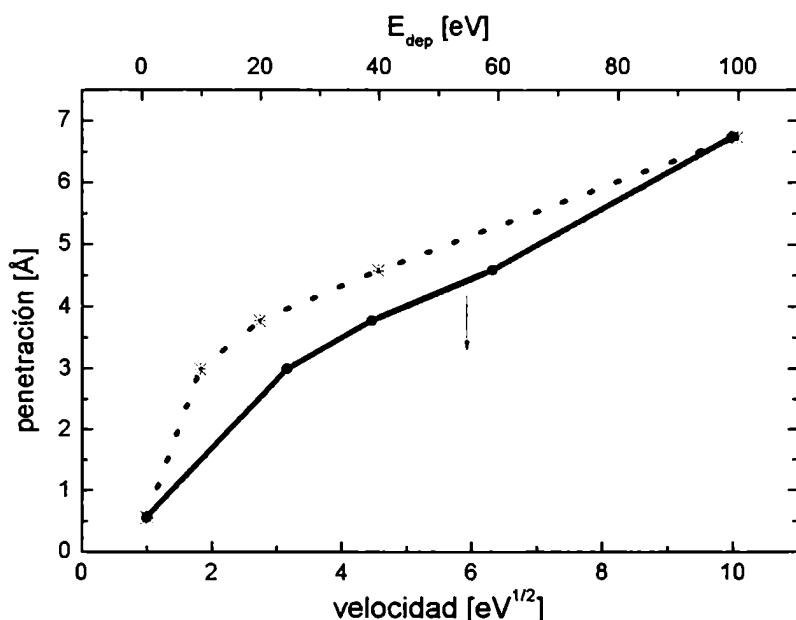


Figura 11.1: cálculo de profundidad de penetración en función de la velocidad (abajo) y la energía de depósito (arriba) para átomos de C sobre Si.

Estos resultados fueron imprescindibles para estimar el número de planos atómicos (espesor) que era necesario considerar en el sustrato de Si para las simulaciones del crecimiento de películas que se presentan a continuación. Cabe destacar que la dispersión observada en los datos aumenta con la energía de

depósito: la penetración media para energías de 100 eV es 7 Å, sin embargo, algunos átomos pueden penetrar hasta 15 Å. De modo que el espesor del sustrato fue establecido considerando la máxima penetración observada: se utilizaron 16 capas atómicas de espesor para sustrato de Si ( $\sim 38$  Å).

### 11.2.2 Películas de Carbono sobre Silicio

Las simulaciones del crecimiento de películas fueron realizadas depositando 1000 átomos de C. Los resultados obtenidos para energías de depósito ( $E_{dep}$ ) de 1 - 40 y 100 eV se presentan en la Figura 11.2

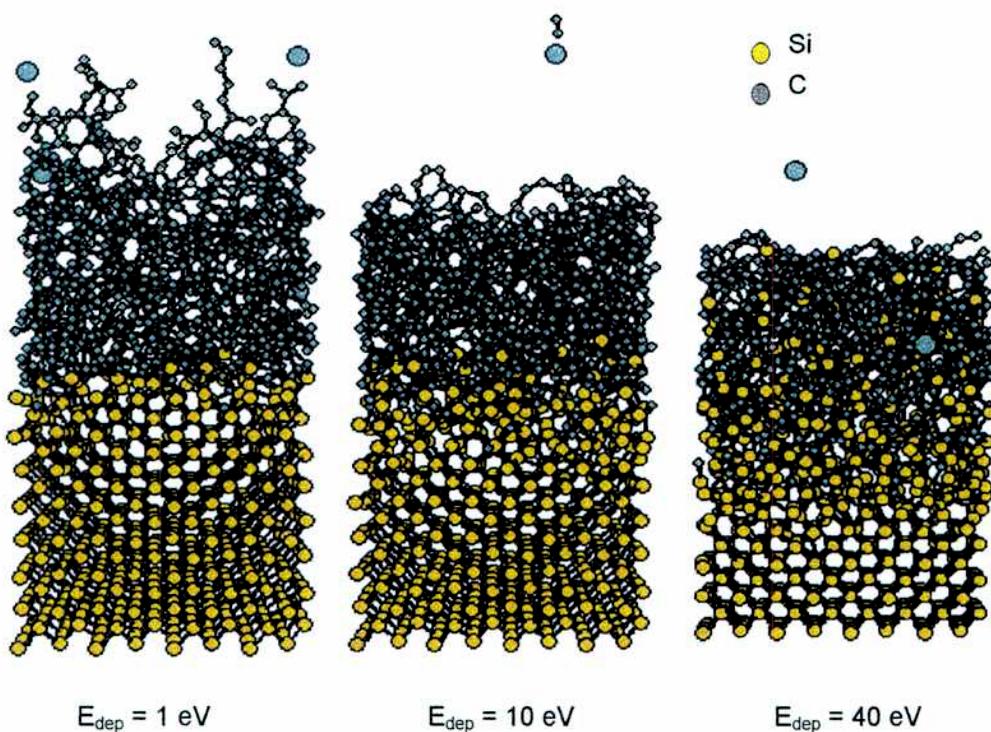


Figura 11.2: simulaciones del depósito de películas de C sobre Si a diferentes energías.

Se calculó la densidad media de las películas; los perfiles hallados para energías de depósito 1 y 40 eV, se presentan en la Figura 11.3, donde puede observarse que el espesor de la interfase aumenta con la energía de depósito.

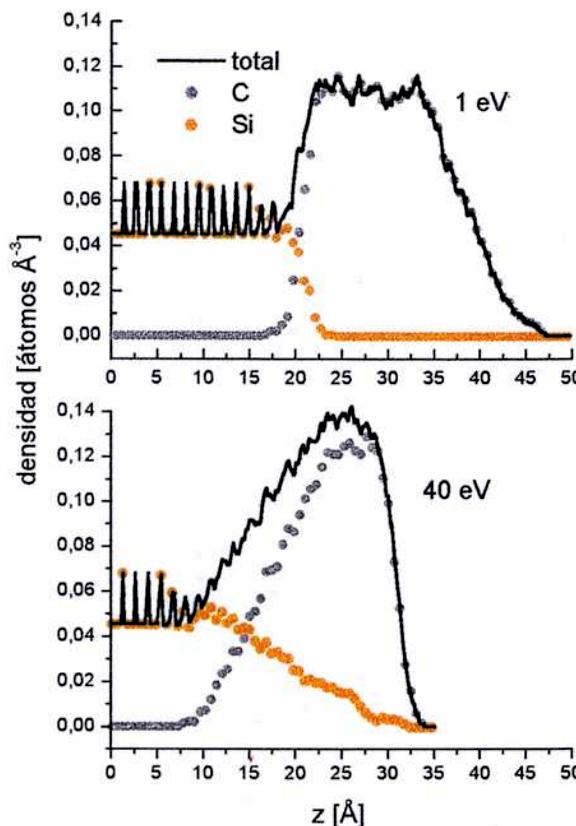


Figura 11.3: perfiles de densidad para películas de C depositadas a 1 y 40 eV.

### 11.2.3 Películas de C en diamante

Tras analizar la penetración de átomos de C sobre diamante para diferentes energías de depósito se simularon crecimientos de películas utilizando com12 capas atómicas de diamante como sustrato. Las energías de depósito estudiadas fueron 1, 40 y 100 eV. Tras realizar depósitos de 1000 átomos, las películas fueron sometidas a procesos de recocido a temperaturas entre 1400 y 2200 K. En cada proceso se registró la cantidad de átomos en sitios  $sp^3$  (número de coordinación 4) y  $sp^2$  (número de coordinación 3)

En la Figura 11.4 se presentan imágenes de los depósitos obtenidos y las modificaciones sufridas tras dos procesos de recocido (1400 y 2200 K). Se han distinguido los átomos de C pertenecientes al sustrato (azul) de los depositados, entre los que se diferencian aquellos que se encuentran en sitios  $sp^2$  (rojo) de los demás (gris).

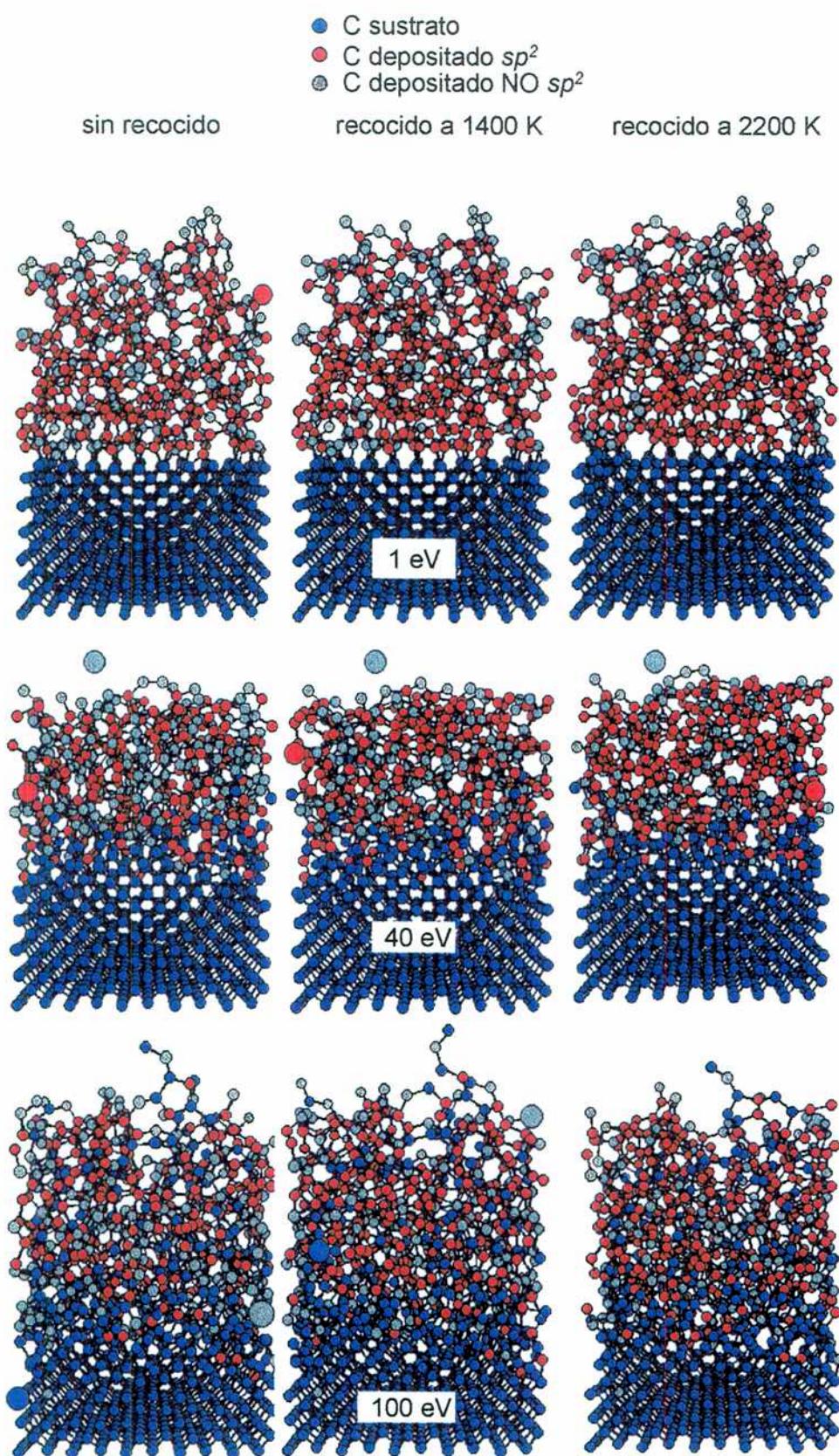


Figura 11.4: depósitos de C sobre diamante a 1 - 40 y 100 eV. Iniciales y recocidos a 1400 y 2200 K, diferenciando los átomos se encuentran en sitios  $sp^2$ .

En las imágenes de la Figura 11.4 puede observarse el aumento del número de átomos en sitios  $sp^2$ . Este comportamiento se ha repetido en todos los procesos de recocido, como se resume en el gráfico de la Figura 11.5. Allí puede apreciarse que la cantidad final de átomos en sitios  $sp^2$  es aumenta con la temperatura de recocido.

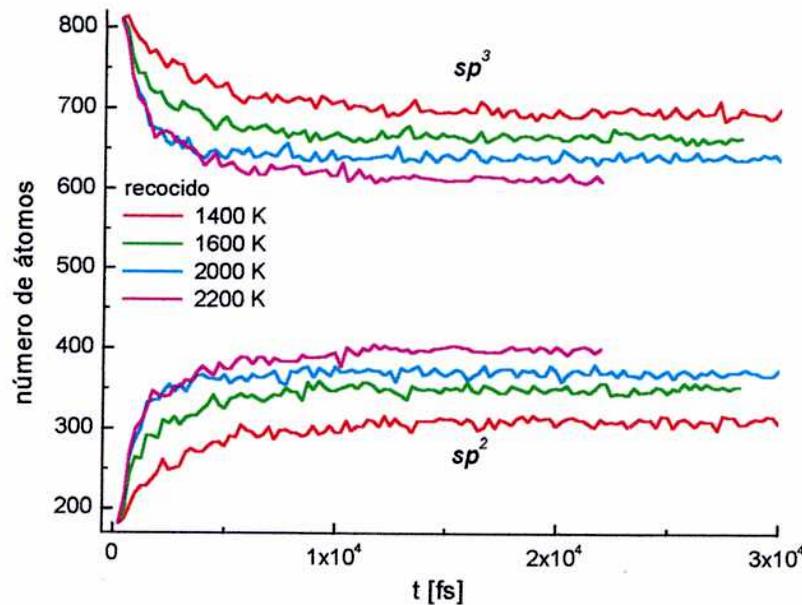


Figura 11.5: cantidad de átomos en sitios  $sp^2$  y  $sp^3$ , a medida que pasa el tiempo en procesos de recocido para películas de C depositadas sobre diamante.

### 11.3 Conclusiones

Aunque los procesos simulados no se corresponden con los valores de energía de depósito que se trabajaron en el laboratorio, los resultados obtenidos son consistentes.

En los depósitos de Carbono sobre Si que se han analizado, se observó que el espesor de la interfase C-Si aumenta con la energía  $E_{dep}$ . Es debido a esto que en los depósitos de alta energía sobre sustrato de Si, obtenemos un material cuyas propiedades difieren tanto del a-C como del Si. Fue el análisis de esta región lo que motivó el trabajo que aquí se presenta, cuyo objetivo es conseguir un material con las cualidades de la interfase C-Si que pueda ser depositado sobre cualquier sustrato.

La evolución de la estructura de las películas con la temperatura, se desarrolló de acuerdo a lo observado experimentalmente: cuando el material es sometido a un proceso de recocido la cantidad de átomos en sitios  $sp^2$  aumenta y las propiedades del material se asemejan a las del grafito (grafitiza).

## **Capítulo 12 - Conclusiones**

El propósito de este trabajo es lograr un material con mejores propiedades que el Carbono amorfo que se produce actualmente, en particular, desde el punto de vista de su estabilidad térmica, ya que esto constituye una seria limitación para muchas de las potenciales aplicaciones tecnológicas de estas películas como recubrimientos protectores contra el desgaste mecánico.

Los objetivos se han dividido en tres puntos diferentes. En primer lugar, se propuso depositar películas de  $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}$  de un modo sistemático y eficiente, mediante el método de haz de iones de alta energía. Este proceso se llevó a cabo realizando ajustes y adaptaciones sobre el equipamiento utilizado para el depósito de a-C por este método.

Luego se aspiró a caracterizar el material obtenido, a fin de conocer su estructura y propiedades, así como las variaciones de ambas, conforme aumenta la cantidad de Silicio incorporado. Se pretendió poner énfasis en las propiedades mecánicas de adherencia, dureza y resistencia al desgaste, teniendo en cuenta las posibles aplicaciones tecnológicas de este material como recubrimiento protector. Desde este punto de vista, se destaca la importancia de la estabilidad térmica. Finalmente, se realizaron simulaciones numéricas por Dinámica Molecular, del depósito de películas de C sobre diamante y Si a baja energía, a fin de analizar las variaciones en la densidad del material y la evolución térmica.

## 12.1 Depósito de a-Si<sub>x</sub>C<sub>1-x</sub>

Este trabajo ha implementado un método novedoso para incorporar Silicio de una manera controlada en películas de a-C. Los métodos conocidos, realizaban depósitos por PECVD, incorporando SiH<sub>4</sub> en la mezcla de gases inicial. De esta forma se obtienen películas de a-SiC:H; el alto contenido de Hidrógeno es una característica no desdeñable para algunas aplicaciones ópticas [65], pero se ha observado en estudios de Carbono amorfio que las películas hidrogenadas presentan menores valores de dureza. Resultados comparables a los presentados en este trabajo fueron obtenidos recientemente por Maruyama *et al.* [66] mediante el método de *sputtering* sobre Si cristalino y grafito. También se ha obtenido Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub> implantando iones C<sup>+</sup> de diferentes energías (entre 5 y 30 keV) sobre un sustrato de Silicio [67], sin embargo este método, al utilizar Si proveniente de sustrato, no es aplicable sobre otros materiales. Algunos de esos resultados han sido reproducidos en el contexto de este trabajo, ya que el análisis de películas delgadas de a-C sobre Si fueron una parte importante de la motivación de esta tesis.

Por el método aquí presentado, en cambio, se ha logrado el depósito de películas a-Si<sub>x</sub>C<sub>1-x</sub>, con bajo contenido de Hidrógeno (menor al 10% según análisis ERDA), en las cuales el contenido de Si es determinado por la mezcla de gases precursores. Estas películas pueden depositarse sobre una variedad de sustratos, sin importar que sean eléctricamente aislantes o conductores.

Se ha estudiado el perfil de la composición en profundidad mediante XPS y se ha establecido que el depósito obtenido es homogéneo en volumen. El porcentaje de Si en el material se relaciona en forma directa con el porcentaje de SiH<sub>4</sub> en volumen incluido en la mezcla de gases utilizada en el depósito, como se muestra en la Figura 12.1. De esta manera es posible incorporar el porcentaje deseado de Si para obtener cualquier a-Si<sub>x</sub>C<sub>1-x</sub> con  $x \leq 0,5$  según lo analizado en el presente trabajo. Aunque contenidos mayores de Si escapan al interés de este trabajo, no hay razones que nos induzcan a pensar que no sería posible incorporar mayores cantidades de Si por este método.

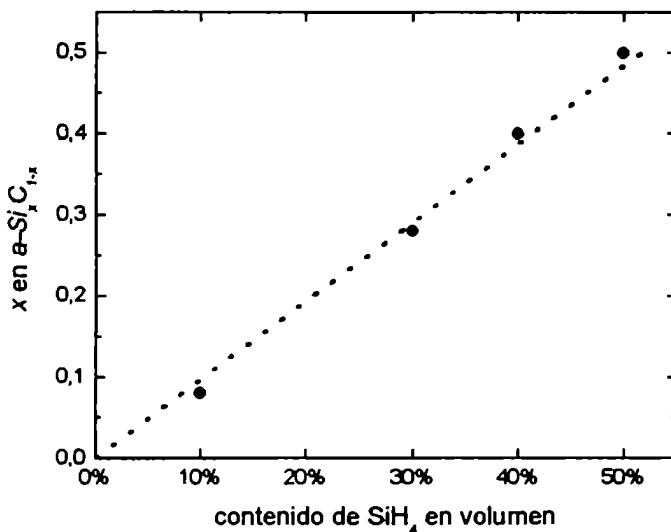


Figura 12.1: contenido de Si en la película obtenida en función del porcentaje de SiH<sub>4</sub> en volumen utilizado en la mezcla de gases precursores para el depósito.

El bajo contenido de Hidrógeno es una característica del método de depósito por haces de iones de alta energía, porque aunque los iones acelerados pueden ser CH<sub>n</sub><sup>+</sup> o SiH<sub>n</sub><sup>+</sup> la penetración sobre el sustrato es mucho mayor para el C (o Si), de esta forma la mayoría de los iones de Hidrógeno permanecen en la superficie y son removidos por los iones siguientes, de modo que se produce una “limpieza” permanente del Hidrógeno depositado.

Se ha observado que la velocidad de depósito es independiente de la composición del gas precursor (mezcla SiH<sub>4</sub>-CH<sub>4</sub>) y el valor estimado es cercano a 60 nm hr<sup>-1</sup> cm<sup>-2</sup> en todos los casos. A fin de aumentar dicha velocidad, se realizaron las modificaciones en el diseño de la fuente de iones que han sido detalladas en el Capítulo 3. Luego de la incorporación de los imanes en la fuente de iones, se duplicó la velocidad de depósito.

Aunque la espectroscopia óptica no distingue diferencias de aspecto entre los diferentes materiales depositados, todos ellos se caracterizan por presentar una superficie lisa, libre de impurezas y contaminaciones.

Lo expuesto nos permite afirmar que el primer objetivo de este trabajo: el depósito de películas de Carbono amorfo con incorporación de Silicio de una manera sistemática y eficiente, se ha alcanzado exitosamente.

## 12.2 Caracterización de a-Si<sub>x</sub>C<sub>1-x</sub>

El segundo objetivo propuesto era lograr una completa caracterización de los materiales depositados a fin de poder decidir el contenido de Silicio que sería conveniente incorporar para obtener la mejor combinación de propiedades mecánicas y estabilidad térmica.

A fin de lograr este objetivo se utilizaron diversas técnicas de caracterización. Algunas son las más tradicionales en el análisis de estos materiales, como la espectroscopía Raman. Además, a fin de lograr una noción más completa de la micro-estructura, se ha incursionado en técnicas no habitualmente aplicadas en este tipo de películas, como la espectroscopía por aniquilación de positrones. Todo esto, nos ha permitido perfeccionar la imagen de la estructura del Carbono amorfó depositado por haces de iones de alta energía, que ya había sido estudiada en parte y analizar los cambios del material, conforme se incorpora Silicio en la matriz amorfá. A continuación se resumirán los resultados obtenidos a fin de explicitar la forma en que se complementan los mismos y se compraran las características del a-Si<sub>x</sub>C<sub>1-x</sub> con las del a-C y posteriormente con las películas delgadas de a-C (*thin-a-C*) depositadas sobre Si.

### 12.2.1 a-C y a-Si<sub>x</sub>C<sub>1-x</sub>

La estructura del a-C es la de una intrincada red de átomos unidos entre si, principalmente, mediante enlaces  $sp^2$  y  $sp^3$ . Al incorporar Si en la mezcla de gases precursores estos se incorporan a dicha red distribuyéndose en forma homogénea de acuerdo a los resultados de XPS.

Se ha observado que las características del a-Si<sub>x</sub>C<sub>1-x</sub>, varían con la cantidad de Si incorporado, pero en todos los casos difieren de las del a-C como también de las del SiC cristalino, aún para alto contenido de Si ( $x \sim 0,5$ ).

Como se ha mencionado, todas las propiedades del material se modifican con el contenido de Si, sin embargo, podemos marcar una diferencia en las características analizadas por los distintos métodos para  $x < 0,3$  y para  $x \geq 0,3$ . En

los primeros casos ( $x < 0,3$ ), las propiedades del material son muy similares a las del a-C y empiezan a diferenciarse al aumentar la cantidad de Si incorporada.

Por medio de la espectroscopia Raman, se han observado variaciones en la posición del pico G y en la relación de sus intensidades ( $I_D/I_G$ ), que se grafican en función del contenido de Si ( $x$ ) en las muestras a-Si<sub>x</sub>C<sub>1-x</sub>, en la Figura 12.2. La banda G se corre en forma continua hacia frecuencias más bajas, de modo que al aumentar la cantidad de Si ambas bandas se confunden en una. La relación de intensidades entre ellas presenta un cambio abrupto para  $x \geq 0,3$ , disminuyendo notablemente. Todo esto coincide con lo observado en los espectros presentados en el Capítulo 6: la banda D va “desapareciendo” al aumentar el contenido de Si en el material. Las incertezas de los valores ajustados, en particular para alto contenido de Si, se deben al fondo de fluorescencia que se obtuvo en los espectros.

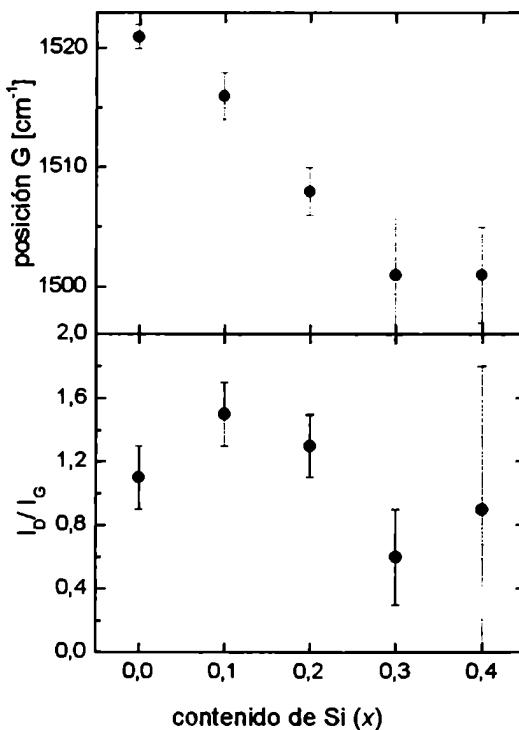


Figura 12.2: gráfico de la posición de la banda G de los espectros Raman y de sus intensidades relativas  $I_D/I_G$ , en función del contenido de Si en las películas a-Si<sub>x</sub>C<sub>1-x</sub>.

De acuerdo al trabajo de Ferrari et al [13], según el cual el contenido de enlaces  $sp^2$  y  $sp^3$  en el material se relaciona con la posición del pico G y la

relación  $I_D/I_G$ , los valores obtenidos muestran que el contenido de enlaces  $sp^3$  aumenta con el contenido de Si, ya que ambos parámetros analizados disminuyen. Este resultado está en completo acuerdo con la estructura electrónica del Si que sólo puede ligarse mediante enlaces tipo  $sp^3$ . De este modo, al reemplazar átomos de C que son aptos para ambos tipos de ligadura, por otros de Si que sólo se unen por enlaces  $sp^3$ , se incrementa la presencia de estos enlaces en el material.

Es destacable la presencia de ligaduras Si-Si en la región baja del espectro, para las películas con  $x = 0,3$  y  $0,4$ . Cuando el porcentaje de Si incorporado es bajo (menor al 30%), estos átomos se unen a los átomos de C de la matriz y no se observan ligaduras tipo Si-Si. Por otra parte, la ausencia de las bandas de vibración Si-C, había sido prevista y se debe a la baja intensidad de éstas en relación a las bandas C-C vistas por espectroscopia Raman.

La evolución de la estructura del material con el proceso de recocido, analizada mediante espectroscopia Raman, completa la imagen descripta anteriormente.

En las películas de a-C, la estructura empieza a ordenarse paulatinamente al ser sometida temperaturas superiores a  $400\text{ }^\circ\text{C}$ . La estructura se relaja y los átomos empiezan a organizarse formando pequeñas islas grafíticas. En los espectros Raman eso se traduce en una separación de las bandas D y G que se corren hacia las frecuencias características del  $\mu$ -grafito ( $1350$  y  $1580\text{ cm}^{-1}$ ) y en el aumento de la relación  $I_D/I_G$ . La incorporación de Si en la matriz de Carbono amorfó inhibe el ordenamiento en islas grafíticas debido a que éstas se forman con enlaces  $sp^2$  y el Si, como se ha explicado, “no puede” enlazarse de esta forma. El proceso de grafitización se demora de modo que las películas a- $\text{Si}_{0,5}\text{C}_{0,5}$  mantienen su estructura inalterada hasta los  $700\text{ }^\circ\text{C}$  y aún a los  $900\text{ }^\circ\text{C}$  no se han grafitizado completamente.

La evolución de los mencionados parámetros con la temperatura de recocido para las muestras a- $\text{Si}_{0,3}\text{C}_{0,7}$ , a- $\text{Si}_{0,4}\text{C}_{0,6}$  y a- $\text{Si}_{0,5}\text{C}_{0,5}$ , junto con los correspondientes a a-C, para facilitar la comparación, se presentan en la Figura 12.3.

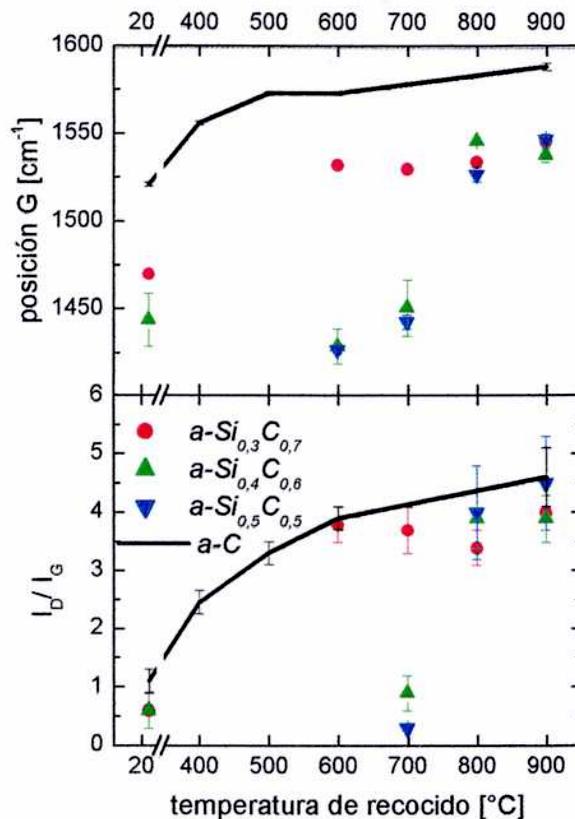


Figura 12.3: posición del pico G (arriba) y relación  $I_D/I_G$  (abajo) de los espectros Raman de las películas a-Si<sub>0.3</sub>C<sub>0.7</sub>, a-Si<sub>0.4</sub>C<sub>0.6</sub>, a-Si<sub>0.5</sub>C<sub>0.5</sub> y a-C en función de la temperatura de recocido.

En dicha figura es claramente notable el incremento de la estabilidad térmica con el contenido de Si en la película. La película a-Si<sub>0.3</sub>C<sub>0.7</sub>, comienza su proceso de reordenamiento para Temperaturas más bajas ( $\sim 600$  °C), pero no se grafitiza completamente aun a 900 °C. Las películas de a-Si<sub>0.4</sub>C<sub>0.6</sub> y a-Si<sub>0.5</sub>C<sub>0.5</sub>, casi no muestran alteraciones hasta los 700 °C.

Además, los análisis de espectroscopía por aniquilación de positrones muestran que en las películas a-Si<sub>0.4</sub>C<sub>0.6</sub> y a-Si<sub>0.5</sub>C<sub>0.5</sub>, hay una mayor cantidad de huecos y vacancias. La evolución de éstos con los procesos de recocido, respalda la imagen presentada anteriormente: al someter al material a altas temperaturas los átomos sufren, previo al proceso de grafitización, una relajación que motiva la migración de huecos a la superficie como paso previo a la densificación causada por el ordenamiento. Para la película a-Si<sub>0.3</sub>C<sub>0.7</sub> la distribución de huecos no presentó diferencias notables con respecto al a-C. Sin embargo, la técnica de PAS confirmó que aquél presenta mayor estabilidad térmica, lo que resulta claro

analizando las diferencias en el parámetro S (relativo al valor correspondiente al Si cristalino), que se grafican en la Figura 12.4.

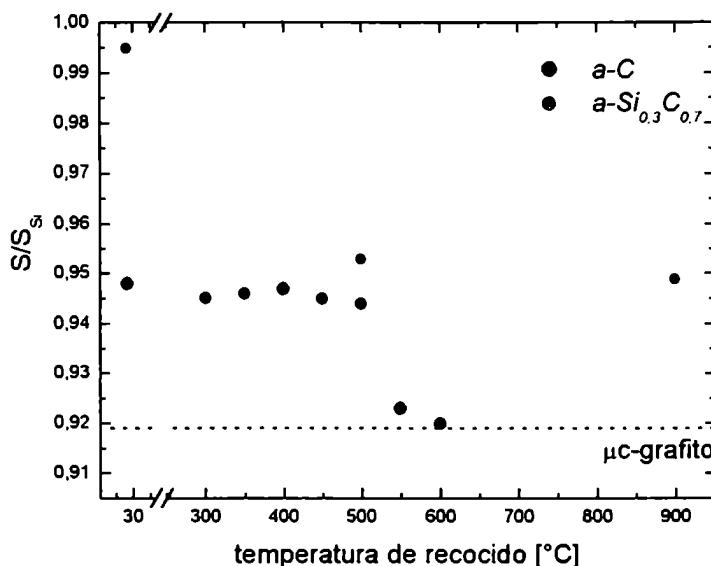


Figura 12.4: valores del parámetro S (normalizado al valor del Si cristalino) obtenido de PAS, en función de la temperatura de recocido.

Todos los resultados presentados indican que la incorporación de Si en la matriz de a-C aumenta la estabilidad térmica del material. Sin embargo, las pruebas indentación señalan que la dureza del material se degrada al incrementar el porcentaje de Si en la película. Esta disminución es menor al 5 % de los valores de a-C, para las películas que incorporan hasta un 20 % de Si. En cambio, cuando la incorporación de Si alcanza el 40 % ( $a\text{-Si}_{0.4}\text{C}_{0.6}$ ) la dureza medida es menor al 70 % del valor correspondiente al a-C. Como valor intermedio, la dureza de la película  $a\text{-Si}_{0.3}\text{C}_{0.7}$  es un 25 % menor a la del a-C. Este comportamiento concuerda con el modelo de estructura sugerido por los resultados de PAS: los materiales con más huecos o vacancias ofrecen menor resistencia a la indentación y por lo tanto presentan menor dureza.

No obstante, como se ha discutido oportunamente, quizás no sea la dureza por indentación el parámetro más relevante para ser considerado en películas delgadas que serán sometidas a desgaste por fricción. En estos casos predomina la adherencia del material sobre el sustrato, pues la agresión externa no se produce en sentido normal, sino tangencial al sustrato. Efectivamente, es visible a través

del microscopio óptico que el desgaste de las películas no es homogéneo en toda la superficie, sino que comienza en el borde de la película y se extiende desde allí. En este sentido todas las películas depositadas han mostrado una excelente adherencia al sustrato frente a las pruebas por microrayado. La resistencia al desgaste, aunque disminuye con la incorporación de Si es, en todos los casos superior a la del sustrato de Silicio cristalino utilizado, aún cuando su dureza por indentación es menor.

En resumen, se puede concluir que la incorporación de Si en la matriz de Carbono amorfo aumenta la estabilidad térmica del material y preserva la adherencia al sustrato, característica del método de depósito por haces de iones de alta energía. Al mismo tiempo, las propiedades de dureza y resistencia son degradadas. En la mayoría de las aplicaciones tecnológicas de estos nuevos materiales es imprescindible un compromiso entre las características mencionadas y cada una requerirá de un análisis que permita evaluar el porcentaje conveniente de Si para incorporar a fin de optimizar el rendimiento del material como recubrimiento protector. No obstante, es deducible de los resultados obtenidos a lo largo de este trabajo que una incorporación de hasta un 30 % de Silicio produce películas cuya estabilidad térmica es, al menos, en 200 °C superior al a-C y de alta resistencia al desgaste.

### 12.2.2 a-Si<sub>x</sub>C<sub>1-x</sub> y películas delgadas de a-C (*thin-a-C*)

Se ha mencionado anteriormente que la motivación del estudio de materiales de C con incorporación de Si surgió de análisis de la interfase C-Si en películas de a-C depositadas sobre sustrato de Si cristalino. Es por eso que la primera etapa de este trabajo se dedicó al estudio de películas delgadas de a-C sobre Si. Estos materiales mostraron propiedades de estabilidad térmica muy diferentes a los a-C de espesor superior al cuarto de micrómetro e impulsaron el estudio de materiales, con similar composición, que pudiesen depositarse sobre cualquier sustrato y del espesor deseado. La comparación de los espectros Raman, entre estas películas delgadas y las depositadas a partir de una mezcla de Silano/Metano (a-Si<sub>x</sub>C<sub>1-x</sub>) muestra que la estructura de las últimas se corresponde

con las primeras. En la Figura 12.5 se reproducen los espectros Raman de películas con similar composición ( $x \sim 0,4$ ) donde pueden verse las semejanzas entre ambos espectros. Luego del proceso de recocido a  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$  ninguno de los materiales se ha grafitizado. En particular, la película a-Si<sub>x</sub>C<sub>1-x</sub> permanece inalterada.

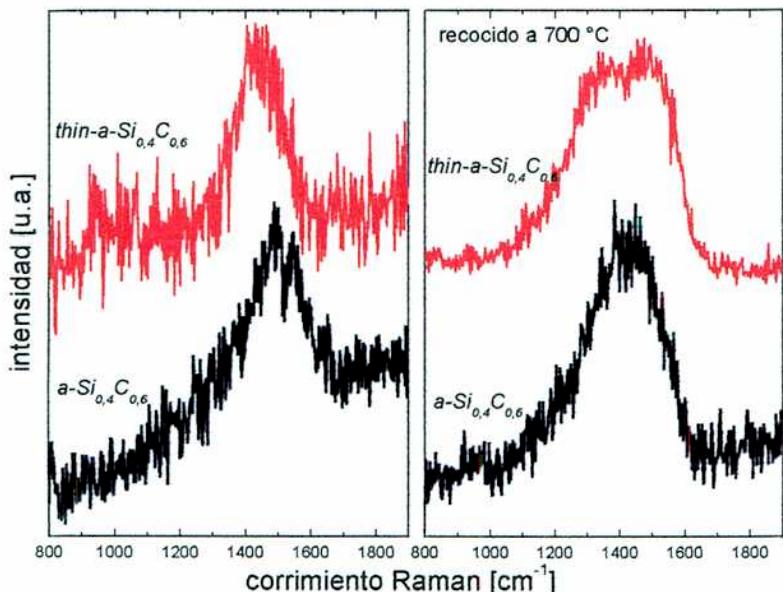


Figura 12.5: espectros Raman de una película delgada ( $0,1\text{ }\mu\text{m}$ ) y otra de a-Si<sub>x</sub>C<sub>1-x</sub> ( $1\text{ }\mu\text{m}$ ) de similar composición antes (izq.) y después (der.) de un proceso de recocido a  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Es decir, se ha logrado un material con similares (incluso mejores) características de estabilidad térmica que las *thin-a-C* que puede depositarse sobre cualquier sustrato y cuya composición no depende del espesor de la película.

### 12.3 Simulaciones numéricas

Las simulaciones del crecimiento de películas de Carbono sobre Si nos permitieron observar la región de la interfase C-Si y el paulatino enriquecimiento del sustrato de Si con el flujo de átomos depositados.

Los análisis de películas sometidas a procesos de recocido respaldan la observaciones experimentales, según las cuales, la cantidad de enlaces  $sp^2$  aumenta con la temperatura dando lugar a la grafitización del material.

#### ***12.4 Conclusiones generales***

Como evaluación final, considero que este trabajo ha resultado exitoso en los objetivos propuestos.

En primer lugar, se ha conseguido depositar películas amorfas de Carbono/Silico de una manera eficiente, independientemente del sustrato y del espesor requeridos. Además, por utilizarse el método de depósito por haz de iones, el material presenta una excelente adherencia sobre una amplia variedad de sustratos y el contenido de Hidrógeno en la película es bajo.

En cuanto a la caracterización del material, este trabajo ha realizado interesantes aportes en la descripción de la estructura y las propiedades de las películas amorfas de Carbono depositadas por el método de haz de iones de alta energía. En particular, en lo referente a las propiedades de resistencia al desgaste y dureza, se ha mostrado que ambas características no están necesariamente relacionadas en forma directa para películas delgadas (del orden del micrómetro), ya que en este caso no es posible independizar dichas propiedades de la adherencia y características del sustrato. Sobre este tema no hay, hasta el momento, una opinión consensuada. En lo relativo a las películas amorfas de Carbono/Silicio, se ha llevado a cabo un estudio completo de estructura y propiedades mecánicas en un campo inexplorado. Se ha adquirido una amplia experiencia en la interpretación de los resultados de espectroscopia Raman, que permite inferir propiedades que trascienden las características vibracionales o estructurales. Finalmente, se ha incursionado en la técnica espectroscópica por aniquilación de positrones, que es poco difundida en el estudio de estos materiales, concluyéndose que la información obtenida es un excelente complemento para los métodos de caracterización habituales, además de tratarse de un método no destructivo.

En lo referente a simulaciones numéricas, se pueden considerar los resultados como un complemento interesante para el análisis de este tipo de depósitos. Sin embargo se requeriría un análisis más profundo sobre el tema que escapa a los objetivos de este trabajo y deja abierto un camino para estudios más exhaustivos.

Todo el conocimiento adquirido en este tema ha dado por resultado la obtención de un material, de interesantes propiedades, con un basto campo de aplicación en el área de la industria y la tecnología.

## Referencias

- [1] **Ion-beam Deposition of Thin Films of Diamondlike Carbon.** S. Aisenberg, R. Chabot. *J. Appl. Phys.* 42 (1971) pp. 2953-2958.
- [2] **Helical microtubules of graphitic carbon.** S Iijima. *Nature* 354 (1991) pp. 56-58.
- [3] **Growth of large, high-quality diamond crystals at General Electric.** H.M. Strong, R.H. Wentorf. *Am. J. Phys.* 59 (1991) pp. 1005-1008.
- [4] **rf-plasma deposited amorphous hydrogenated hard carbon thin films: Preparation, properties, and applications.** A. Bubenzer, B. Dischler, G. Brandt, P. Koidl. *J. Appl. Phys.* 58 (1983) pp. 4590-4595.
- [5] **High-density plasma chemical vapor deposition of amorphous carbon films.** A.P. Mousinho, R.D Mansano, P. Verdonck. *Diamond Relat. Mater.* 13 (2004) pp.311-315.
- [6] **Optical constants and associated functions of metastable diamondlike amorphous carbon films in the energy range 0.5-7.3 eV.** N. Savvides. *J. Appl. Phys.* 59 (1986) pp 4133-4145.
- [7] **Preparation of amorphous diamond-like carbon by pulsed laser deposition: a critical review.** A.A. Voevodin, M.S. Donley. *Surf. and Coat. Tech.* 82 (1996) pp.199-213.
- [8] **Properties of filtered-ion-beam-deposited diamondlike carbon as a function of ion energy.** P.J. Fallon, V.S. Veerasamy, C.A. Davis, J. Robertson, G.A.J. Amaralunga, W.I. Milne, J. Koskinen. *Phys. Rev. B* 48 (1993) pp. 4777-4782.

- [9] **Growth mechanisms of DLC films from C<sup>+</sup> ions: experimental studies.** Y. Lifshitz, G.D. Lempert, E. Grossman, I. Avigal, C. Uzan-saguy, R. Kalish, J. Kulik, D. marton, J.W. Rabalais. *Diamond Relat. Mater.* 4 (1995) pp. 318-323.
- [10] **Preparation and stricture of carbon film deposited by a mass-separated C<sup>+</sup> ion beam.** T. Miyazawa, S. Misawa, S. Yoshida, S. Gonda. *J. Appl. Phys.* 55 (1984) pp. 188-193.
- [11] **Effect of substrate temperature on the structure and chemical bonds of carbon films deposited with a mass-separated carbon ion beam.** K. Yamamoto, T. Watanabe, K. Wazumi, Y. Koga, S. Iijima. *Diamond Relat. Mater.* 12 (2003) pp. 2088-2092.
- [12] **Substantiation of Subplantation Model for Diamondlike Film Growth by Atomic Force Microscopy.** Y. Lifshitz, G.D. Lempert, E. Grossman. *Phys. Rev. Lett.* 72 (1994) pp 2753 - 2756.
- [13] **Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon.** A.C. Ferrari, J. Robertson. *Phys. Rev. B* 61 (2000) pp. 14095-14107.
- [14] **Diamond-like carbon - present status.** Y. Lifshitz *Diamond Relat. Mater.* 8 (1999) pp. 1659-1676.
- [15] **Chemical, mechanical and tribological charactrization of ultra-thin and amorphous carbon coatings as thin as 3.5 nm: recent developments.** B. Bhushan. *Diamond Relat. Mater.* 8 (1999) pp. 1985-2015.
- [16] **Hard amorphous carbon films obtained from high energy ion-beams.** H. Huck, E.B. Halac, M. Reinoso, A.G. Dall'Asén. *Recent Res. Devel. Physics*, 5 (2004) pp. 217-249.
- [17] **Characterization of nitrogen-doped a-C:H films deposited by cathodic-arc activated deposition process.** Y. Chang, D. Wang, W. Wu. *Diamond Relat. Mater.* 12 (2003) pp. 2077-2082.
- [18] **Structure and thermal behavior of N containing a-C films obtained by high energy ion beam deposition.** E.B. Halac, H. Huck, G. Zampieri, R.G. Pregliasco, E. Alonso, M.A.R. de Benyacar. *Appl. Surf. Sci.* 120 (1997) pp. 139-148.
- [19] **Photovoltaic characteristics of boron-doped hydrogenated amorphous carbon on n-Si substrate prepared by r.f. plasma-enhanced CVD using**

- trimethylboron.** Y. Hayashi, S. Ishikawa, T. Soga, M. Umeno, T. Jimbo. *Diamond Relat. Mater.* 12 (2003) pp. 687-690.
- [20] **Field emission and Raman spectroscopy studies of atomic hydrogen etching on boron and nitrogen doped DLC films.** Y. -H. Wu, C. -M. Hsu, C. -T. Chia, I. -N. Lin, C. -L. Cheng. *Diamond Relat. Mater.* 11 (2002) pp 804-808.
- [21] **Phosphorus doping and defect studies of diamond-like carbon films by pulsed laser deposition using camphoric carbon target.** S.M. Mominuzzaman, H. Ebisu, T. Soga, T. Jimbo, M. Umeno. *Diamond Relat. Mater.* 10 (2001) pp. 984-988.
- [22] **Deposition of titanium oxide and titanium carbide containing thin carbon films in a plasma activated process.** A Stricker, W. Luithardt, C. Benndorf. *Diamond Relat. Mater.* 8 (1999) pp. 500-503.
- [23] **Diamond-like carbon: alteration of the biological acceptance due to Ca-O incorporation.** A. Dorner-Reiser, C. Schürer, C. Nischan, O. Saidel, E. Müller. *Thin Solid Film* 420-421 (2002) pp. 263-268.
- [24] **Improved-quality needles with a diamond-like coating (DLC) for stitching machines and their production technology.** I. Sh. Trakhtenberg, A.B. Vladimirov, A.P. Rubshtein. *Diamond Relat. Mat.* 8 (1999) pp. 1765-1769.
- [25] **DLC coating for video head.** I.Sh. Trakhtenberg, V.B. Vykodets, V.L. Arbuzov, S.A. Plotnikov, A.E. Davletshin, J.H. Lee, S.J. Kim, B.S. Chang. *Diamond Relat. Mat.* 8 (1999) pp. 1770-1775.
- [26] **Applications of Diamond-like Carbon Thin Films.** A.H. Lettington. *Carbon* 36 (1998) pp. 555-560.
- [27] **Diamond-like carbon coatings for biomedical applications.** S. Mitura, E. Mitura, P. Niedzielski, Z. Has, R. Wolowiec, A. Jakubowski, J. Szmidt, A. Sokolowski, P. Louda, J. Marciniak, B. Koczy. *Diam Relat Mater* 3 (1994) pp. 896-898.
- [28] **An overview on tailored tribological and biological behavior of diamond-like carbon.** R. Hauert, U. Müller. *Diamond Relat. Mater.* 12 (2003) pp. 171-177.
- [29] **DLC-based wear protection on magnetic storage media.** M. Schlatter. *Diamond Relat. Mater.* 11 (2002) pp. 1781-1787.

- [30] **Mechanical and tribological characterization of diamond-like carbon coatings on orthopedic materials.** D. Sheeja, B.K. Tay, X. Shi, S.P. Lau, C. Danial, S. M. Krishnan, L. N. Nung. *Diamond Relat. Mater.* 10 (2001) pp. 1043-1048.
- [31] **A study on the structural characterization of a-SiC:H films by the gas evolution method.** J.H. Park, J-B. Choi, H-Y. Kim, K-Y. Lee, J-Y. Lee. *Thin Sol. Films* 266 (1995) pp. 129-132.
- [32] **Development of an rf driven multicusp ion source for nuclear science experiments.** D. Wutte, S. Freedman, R. Gough, Y. Lee, M. Leitner, K.N. Leung, C. Lyneis, D.S. Pickard, M. D. Williams, Z.Q. Xie. *Nucl. Instr. and Meth. B* 142 (1998) pp. 409-416.
- [33] **Production of low energy spread ion beams with multicusp sources.** Y. Lee, L.T. Perkins, R.A. Gough, M. Hoffmann, W.B. Kunkel, K.N. Leung, M. Sarstedt, J. Vujic, M. Weber, M.D. Williams. *Nucl. Instr. and Meth. A* 374 (1996) pp. 1-6.
- [34] **Axial energy spread measurements of an accelerated positive ion beam.** Y. Lee, R.A. Gough, W.B. Kunkel, K.N. Leung, L.T. Perkins, D.S. Pickard, L. Sun, J. Vujic, M.D. Williams, D. Wutte, A.A. Mondelli, G. Stengl. *Nucl. Instr. and Meth. A* 385 (1997) pp. 204-208.
- [35] **Characterization of hard amorphous carbon films deposited with high-energy ion beams** R.G. Pregliasco, G. Zampieri, H. Huck, E.B. Halac, M.A.R. de Benyacar, R. Righini, *Appl. Surf. Sci.* 103 (1996) pp. 261-267.
- [36] **XPS and laser Raman analysis of hydrogenated amorphous carbon films.** J. Filik, P. W. May, S. R. J. Pearce, R. K. Wild, K. R. Hallam. *Diamond Relat. Mater.* 12 (2003) pp. 974-978.
- [37] **Determining hybridization differences for amorphous carbon from the XPS C 1s envelope.** Stuart T. Jackson, Ralph G. Nuzzo. *Appl. Surf. Sci.* 90 (1995) pp. 195-203.
- [38] **Direct evaluation of the  $sp^3$  content in diamond-like-carbon films by XPS.** P. Mérel, M. Tabbal, M. Chaker, S. Moisa, J. Margot. *Appl. Surf. Sci.* 136 (1998) pp. 105-110.

- [39] **Measurement of the relative abundance of  $sp^2$  and  $sp^3$  hybridised atoms in carbon based materials by XPS: a critical approach. Part I.** G. Speranza, N. Laidani. *Diamond Relat. Mater.* 13 (2004) pp. 445-450.
- [40] **Deposition and optical properties of amorphous hydrogenated Si<sub>x</sub>C<sub>y</sub>.** A.A. Chumakov, P.V. Bulkin, P.L. Swart, B.M. Lacquet, A.A. Scherbakov. *Mat. Sci. Eng B*29 (1995) pp.151-153.
- [41] **Raman Spectrum of Graphite.** F. Tuinstra, J.L. Koenig. *J. Chem. Phys.* 53 (1970) pp.1126-1130.
- [42] **Origin of dispersive effects of the Raman D band in carbon materials.** M.J. Matthews, M.A. Pimenta. *Phys. Rev. B* 59 (1999) pp. 6585-6588.
- [43] **Raman scattering from extremely thin hard amorphous carbon films.** M. Ramsteiner, J. Wagner, Ch. Wild, P. Koidl. *J. Appl. Phys.* 62 (1987) pp. 729-731.
- [44] **Direct evidence for the amorphous silicon phase in visible photoluminescent porous silicon.** J.M. Perez, J. Villalobos, P. McNeill, J. Prasad, R. Cheek, J. Kelber, J.P. Estrera, P.D. Stevens, R. Glosser. *Appl. Phys. Lett.* 61 (1992) pp. 563-565.
- [45] **Raman and photoluminescence study of ion beam irradiated porous silicon: a case for the astrophysical extended red emission?.** G.A. Baratta, G. Strazzulla, G. Compagnini, P. Longo. *Appl. Surf. Sci.* 226 (2204) pp. 57-61.
- [46] **Study of nitrogen implanted amorphous hydrogenated carbon thin films by variable-energy positron annihilation spectroscopy.** F.L. Freire Jr., D.F. Franceschini, R.S. Brusa, G.P. Karwasz G. Mariotto, A. Zecca, C.A. Achete. *J. Appl. Phys.* 81 (1997) pp. 2451-2454.
- [47] **Investigation of voids distribution in amorphous hydrogenated carbon nitride films by positron annihilation and thermal gas evolution experiments.** F.L. Freire Jr., C.A. Achete, R.S. Brusa, X.T. Meng, A. Zecca, G. Mariotto. *Solid State Comm.* 91 (1994) pp. 965-970.
- [48] **Defect structure of carbon rich a-SiC:H films and the influence of gas and heat treatments.** T. Friessnegg, M. Boudreau, P. Mascher, A. Knights, P.J. Simpson, W. Puff. *J. Appl. Phys.* 84 (1998) pp. 786-795.
- [49] **Post-implantation annealing of SiC studied by slow-positron spectroscopies.** G. Brauer, W. Anwand, P.G. Coleman, J. Störmer, F. Plazaola,

J.M. Campillo, Y. Pacaud, W. Skorupa. *J. Phys.: Condens. Matter.* 10 (1998) pp. 1147-1156.

[50] **Positrons as probes in C<sub>60</sub> fullerenes.** H.-E. Schaefer, M. Forster, R. Würschum, W. Krätschmer, D.R. Huffman. *Phys. Rev. B* 45 (1992) pp. 12164-12166.

[51] **Irradiation-induced defects in graphite and glassy carbon studied by positron annihilation.** M. Hasegawa, M. Kajino, H. Kuwahara, E. Kuramoto, M. Takenaka, S. Yamaguchi. *Mater. Sci. Forum* 105-110 (1992) pp. 1041-1046.

[52] **Positron studies of defects in ion-implanted SiC.** G. Brauer, W. Anwand, P.G. Coleman, A.P. Knights, F. Plazaola, Y. Pacaud, W. Skorupa, J. Stormer, P. Willutzki. *Phys. Rev. B* 54 (1996) pp. 3084-3092.

[53] **Effect of annealing on the defect structure in a-SiC:H films.** T. Friessnegg, M. Boudreau, J. Brown, P. Mascher, P.J. Simpson, W. Puff. *J. Appl. Phys.* 80 (1996) pp. 2216-2223.

[54] **Formation of vacancy clusters and cavities in He-implanted silicon studied by slow-positron annihilation spectroscopy.** R.S. Brusa, G.P. Karwasz, N. Tiengo, A.Zecca, F. Corni, G. Ottaviani, R. Tonini. *Phys Rev. B* 61 (2000) pp. 10154-10166.

[55] **Evaluation of some basic positron-related characteristics of SiC.** G. Brauer, W. Anwand, E.-M. Nicht, J. Kuriplach, M. Sob, N. Wagner, P.G. Coleman, M.J. Puska, T. Korhonen. *Phys. Rev. B* 54 (1996) pp. 2512-2517.

[56] **Carbon and silicon vacancies in electron-irradiated 6H-SiC.** S. Dannefaer, D. Craigen, D. Kerr. *Phys. Rev. B* 51 (1995) pp. 1928-1930.

[57] **Electrical and optical properties and structural changes of diamondlike carbon films during thermal annealing.** T. M. Wang, W. J. Wang, B. L. Chen, S. H. Zhang. *Phys. Rev. B* 50 (1994) pp. 5587-5589.

[58] **The insulating properties of aC:H on silicon and metal substrates.** P.D. Maguire, D.P. Magill, A.A. Ogwu, J.A. McLaughlin. *Diamond Relat. Mater.* 10 (2001) pp. 216-223.

- [59] An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. W.C. Oliver, G.M. Pharr. *J. Mater. Res.* 7 (1992) pp. 1564-1570.
- [60] Contact and Rubbing of Flat Surfaces. J.F. Archard. *J. Appl. Phys.* 24 (1953) pp. 981-988.
- [61] A micro-abrasive wear test, with particular application to coated systems. K.L. Rutherford, I.M. Hutchings. *Surf. Coat. Technol.* 79 (1996) pp. 231-239.
- [62] Preparation and properties of high density hydrogen free hard carbon films with direct ion beam or arc discharge deposition. P. Hivonen, J. Koskinen, R. Lappalainen, A. Antila. *Mater. Sci. Forum* 52-53 (1990) pp. 197-202.
- [63] Modeling solid-state chemistry: Interatomic potentials for multicomponent systems. J. Tersoff. *Phys. Rev. B* 39 (1989) pp. 5566-5568.
- [64] Molecular-dynamics with coupling to an external bath. H.J.C. Berensen, J.P.M. Postma, W.F. van Gunsteren, A. DiNolo, J.R. Haak. *J. Chem. Phys.* 81 (1994) pp. 3684-3690.
- [65] Relation between mechanical and structural properties of silicon incorporated hard a-C:H films. A.L. Baia Neto, R.A. Santos, F.L. Freire Jr., S.S. Camargo Jr. R. Carius, F. Finger, W. Beyer. *Thin Solids Films* 293 (1997) pp. 206-211.
- [66] The network structure of amorphous silicon-carbon alloy. T. Maruyama, S. Mitani. *J. Non-Cryst. Sol.* 319 (2003) pp. 219-224.
- [67] Carbon clustering in  $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$  formed by ion implantation. L. Calcagno, G. Compagnini, G. Foti, M.G. Grimaldi, P. Musumeci. *Nucl. Inst. and Meth. B* 120 (1996) pp. 121-124.



## Índice de Figuras

<i>Figura</i>	<i>pág.</i>
1.1 Estructura cristalina del diamante.....	6
1.2 Estructura cristalina del grafito.....	7
1.3 Molécula de C <sub>60</sub> ( <i>buckminsterfullereno</i> ) .....	8
1.4 Estructura microscópica del Carbono amorfo .....	9
2.1 Diagrama de fase ternario del a-C [13] .....	16
3.1 Esquema del sistema utilizado para el depósito de las películas mediante un haz de iones de alta energía .....	23
3.2 Esquema de la fuente de iones utilizada en el equipo de depósito para obtener las películas a-Si <sub>x</sub> C <sub>1-x</sub> .....	24
3.3 Esquema de conexiones eléctricas en la fuente de iones y zona de extracción .....	25
3.4 Disposición de imanes alrededor de la fuente de iones, de modo de optimizar la corriente de arco .....	27
4.1 Esquemas de a- perfil del sustrato y la película depositada a medir; b- patrón de interferencia causado por una diferencia de espesor (vista superior); c-patrón de interferencia correspondiente a un espesor de 0,25 μm	32
4.2 Esquema de las líneas de interferencia de distinto orden observadas en la estimación de espesores .....	32
4.3 Fotografía al microscopio óptico de una película de a-Si <sub>0,2</sub> C <sub>0,8</sub> depositada sobre Silicio .....	33
4.4 Fotografía del patrón de interferencia utilizado para estimar el espesor de una película de a-Si <sub>0,2</sub> C <sub>0,8</sub> . Espesor ~ 1,25 μm .....	34
5.1 Espectro XPS para la señal C1s de una muestra de a-C .....	39

5.2 Espectros EELS en la región de baja pérdida de energía para diamante a-C y grafito .....	40
5.3 Espectros EELS en la región del borde-K para grafito a-C y diamante ....	41
5.4 Espectro XPS para la señal C1s de muestra delgada (0,10 µm) de a-C ....	42
5.5 Perfiles de composición para películas delgadas de a-C obtenido por AES .....	43
5.6 Espectros EELS en la región del borde-K para películas delgadas de a-C	44
5.7 Perfiles de composición para películas a-Si <sub>x</sub> C <sub>1-x</sub> obtenidos por XPS .....	45
5.8 Espectros EELS en la región de baja pérdida de energía para películas a-Si <sub>x</sub> C <sub>1-x</sub> .....	46
6.1 Esquema del proceso de dispersión elástica e inelástica .....	51
6.2 Esquema del espectrómetro Raman utilizado en la adquisición de la mayoría de los espectros .....	52
6.3 Espectro Raman del Silicio cristalino utilizado como sustrato .....	54
6.4 Espectros Raman: a- diamante; b- grafito microcristalino.....	55
6.5 Relación entre el valor I <sub>D</sub> /I <sub>G</sub> en el espectro Raman del grafito microcristalino y el tamaño de los microcristales [13] .....	56
6.6 Valores típicos para la posición del pico G y para la relación de intensidades ID/IG, en distintos materiales carbonáceos de acuerdo al contenido de enlaces tipo sp <sup>3</sup> [13] .....	57
6.7 Espectro Raman de una película de a-C depositada mediante un haz de iones de 30 keV	58
6.8 Espectros Raman de películas delgadas de a-C, enriquecidas con Si proveniente del sustrato .....	59
6.9 Espectros Raman de películas de a-Si <sub>x</sub> C <sub>1-x</sub> .....	61
6.10 Región del espectro Raman de películas a-Si <sub>x</sub> C <sub>1-x</sub> correspondiente al Silicio .....	62
6.11 Espectros Raman de muestras de a-Si. Muestra A obtenida mediante un bombardeo de Hidrógeno sobre Si cristalino. Muestra B: depositada sobre acero mediante un haz de iones de Si .....	62

7.1 Parámetro S (resultados de PAS) para distintas estructuras de Carbono ...	69
7.2 Resultados de las mediciones de PAS para las películas de a-Si <sub>x</sub> C <sub>1-x</sub> .....	71
8.1 Esquema del circuito que modela la resistencia de las películas depositadas .....	76
8.2 Resistividad eléctrica en función del contenido de Silicio .....	77
9.1 Esquema de los métodos Brinell y Rockwell para mediciones de dureza	80
9.2 Esquema del método Vicker para la medición de dureza .....	81
9.3 Gráfico de carga en función de la penetración que permite el cálculo de la dureza por el método de Oliver&Pharr [59] .....	82
9.4 Esquema de método utilizado para estimar comparativamente la resistencia al desgaste .....	84
9.5 Esquema del método utilizado para medir resistencia al desgaste mediante la ecuación de Archard .....	84
9.6 Fotografia al microscopio una pelicula de a-C sometida al proceso de rayado .....	85
9.7 a-gráfico de carga en función de la profundidad; se señala la carga crítica (12N); b- fotografía SEM de la falla para la carga crítica .....	86
9.8 Dureza de las películas a-Si <sub>x</sub> C <sub>1-x</sub> en función del contenido de Si .....	86
9.9 a- fotografía al microscopio de una película de a-C (der.) y una oblea de Si (izq.) tras el proceso de desgaste; b-gráfico del coeficiente de desgaste en función del contenido de Si en las peliculas a-Si <sub>x</sub> C <sub>1-x</sub> .....	88
10.1 Esquema del horno utilizado para el proceso de recocido .....	92
10.2 Espectros Raman de una película de a-C sometida a procesos de recocido a diferentes temperaturas .....	94
10.3 Resultados de PAS para una película de a-C sometida a procesos de recocido a diferentes temperatura .....	95
10.4 Espectros Raman de la película <i>thin a-Si<sub>0.4</sub>C<sub>0.6</sub></i> original y tras ser sometida a procesos de recocido a diferentes temperaturas .....	100

10.5 Espectro Raman de la muestra a-Si <sub>0,4</sub> C <sub>0,6</sub> sometida a distintos procesos de recocido .....	102
10.6 Espectro Raman de la muestra a-Si <sub>0,5</sub> C <sub>0,5</sub> sometida a distintos procesos de recocido .....	103
10.7 Espectro Raman de la muestra a-Si <sub>0,3</sub> C <sub>0,7</sub> sometida a distintos procesos de recocido .....	104
10.8 Resultados de PAS para película a-Si <sub>0,3</sub> C <sub>0,7</sub> sometida a procesos de recocido a diferentes temperatura .....	105
11.1 Cálculo de profundidad de penetración en función de la velocidad (abajo) y la energía de depósito (arriba) para átomos de C sobre Si .....	113
11.2 Simulaciones del depósito de películas de C sobre Si a diferentes energías .....	114
11.3 Perfiles de densidad para películas de C depositadas a 1 y 40 eV	115
11.4 Depósitos de C sobre diamante a 1-40 y 100 eV. Iniciales y recocidos a 1400 y 2200 K, diferenciando los átomos se encuentran en sitios sp <sup>2</sup>	116
11.5 Cantidad de átomos en sitios sp <sup>2</sup> y sp <sup>3</sup> , a medida que pasa el tiempo en procesos de recocido para películas de C depositadas sobre diamante ....	117
12.1 Contenido de Si en la película obtenida en función del porcentaje de SiH <sub>4</sub> en volumen, utilizado en la mezcla de gases precursores para el depósito .....	121
12.2 Gráfico de las posiciones de las bandas G y D de los espectros Raman y de sus intensidades relativas, en función del contenido de Si en las películas a-Si <sub>x</sub> C <sub>1-x</sub> .....	123
12.3 Posición del pico G (arriba) y relación I <sub>D</sub> /I <sub>G</sub> (abajo) de los espectros Raman de las películas a-Si <sub>0,3</sub> C <sub>0,7</sub> , a-Si <sub>0,4</sub> C <sub>0,6</sub> , a-Si <sub>0,5</sub> C <sub>0,5</sub> y a-C en función de la temperatura de recocido .....	125
12.4 Valores del parámetro S (normalizado al valor del Si cristalino) obtenido de PAS, en función de la temperatura de recocido	126

12.5 Espectros Raman de una película delgada (0,1 $\mu\text{m}$ ) y otra de a-Si <sub>x</sub> C <sub>1-x</sub> · (1 $\mu\text{m}$ ) de similar composición antes (izq.) y después (der.) de un proceso de recocido a 700 °C .....	128
---	-----



## Índice de Tablas

<i>Tabla</i>	<i>pág.</i>
I Propiedades destacadas de materiales carbonáceos naturales (diamante y grafito) y películas obtenidas por diferentes métodos .....	19
II Valores de presión parcial y relación porcentual de gases en volumen .....	28
III Parámetros de ajuste para los espectros Raman de las Figs. 6.4-b, 6.7, 6.8 y 6.9.....	63
IV Valores de espesor y resistividad eléctrica para las películas a-Si <sub>x</sub> C <sub>1-x</sub> y a-C. ....	77
V Escala de Mohs para calificar la dureza de los materiales .....	80
VI Parámetros de ajuste para los espectros Raman de las Figs. 10.2 .....	94
VII Valor de S en volumen (relativo al correspondiente a Si) obtenido por mediciones PAS para la muestra a-Si <sub>0.3</sub> C <sub>0.7</sub> sometida a distintos recocidos .....	97
VIII Resistividad eléctrica para la muestra a-Si <sub>0.3</sub> C <sub>0.7</sub> sometida a distintos recocidos .....	97
IX Parámetros de ajuste para los espectros Raman de las Fig. 10.4 .....	100
X Parámetros de ajuste para los espectros Raman de las Fig. 10.5 .....	102
XI Parámetros de ajuste para los espectros Raman de las Fig. 10.6 .....	103
XII Parámetros de ajuste para los espectros Raman de las Fig. 10.7 .....	104
XIII Valores utilizados para los parámetros del potencial de Tersoff (ec. 11.24 a 11.5) [63] .....	112



## **Agradecimientos**

No puedo dar por finalizado este trabajo sin expresar mi más sincero agradecimiento a las muchas personas que de diversas maneras colaboraron para que este trabajo pudiese ser llevado a cabo de manera exitosa.

Debo mencionar en primer lugar a la Comisión Nacional de Energía Atómica por permitirme desarrollar mi labor en esta institución y por financiar mi trabajo.

Al Dr. Hugo Huck, quien me dirigió en esta tesis, por su constante estímulo y dedicación mi trabajo y a la Dra. Beatriz Halac, quien lo asistió en esta tarea, por su permanente y excelente disposición.

A los Sres. Marcelo Igarzábal y Jorge Orecchia por poner a mi servicio su trabajo y experiencia en los aspectos técnicos y mecánicos.

Al Dr. Hernán Bonadeo, quien fue mi consejero de estudios, por supervisar con amable interés el desarrollo de mis investigaciones.

Al Dr. Enrique Burgos por su invaluable colaboración en el estudio de simulaciones numéricas y las útiles discusiones acerca de mi trabajo en general

A la Dra. Cristina Oviedo, quien me instruyó en los principios básicos de XPS y al Sr. Flavio Conde por su buena disposición en la adquisición de estos espectros.

Al Dr. Gerardo García Bermúdez, quien realizó los análisis de ERDA destinados a medir el contenido de Hidrógeno en las películas depositadas.

Al Dr. Alejandro Fainstein por permitirme disponer del espectrómetro Raman del Laboratorio de Óptica (CAB-CNEA), cuando fue posible y necesario.

Al Dr. Guillermo Zampieri, quien llevó a cabo las mediciones de EELS y AES, por su amable disposición para esclarecer mis dudas con respecto a esta técnica.

Al Dr. Alberto Somoza, quien llevó a cabo las mediciones de PAS, por su valiosa colaboración en la interpretación de las mismas.

Al Dr. Joan Esteve quien se interesó en este trabajo y dispuso la realización de mediciones de dureza y a la Dra. Elena Martínez quien las llevó a cabo y estuvo a mi disposición para aclarar detalles vinculados a la técnica y al análisis de los resultados.

A los Drs. Daniel DiGregorio, Jorge Fernández Niello y Héctor Somacal, quienes participaron en el desarrollo del mejorado equipo de depósito.

A la Dra. María Benyacar por su estímulo y sugerencias en el desarrollo de este trabajo, en particular en el análisis de las interfasas C-Si.

Al Dr. Hugo Graman por su asistencia en la realización de los procesos de recocido de las películas.

Al Dr. Rodolfo Tarelli por sus eficaces explicaciones acerca de las aplicaciones biológicas de los materiales estudiados.

A la Lic. Yanil Dal'Asén por sus sugerencias en la organización de este manuscrito y su aliento durante la redacción del mismo.

A todo el personal de la Unidad de Actividad Física (CAC-CNEA) por hacer mi trabajo allí tan agradable.

Finalmente, aunque no menos importante, a mis padres y mi familia por su constante apoyo y a mis Amigos sin quienes ningún trabajo hubiese sido posible.