UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

Departamento de Física

Películas de carbono: producción, caracterización y simulación numérica del proceso de depósito

por *Analía G. Dall'Asén*

Directores de Tesis: Dra. Emilia B. Halac y Dr. Hugo A. Huck

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
en el área de Ciencias Físicas

Noviembre de 2005

Resumen

En este trabajo se presentan los resultados de la producción, la caracterización y el estudio teórico de películas delgadas de carbono obtenidas a partir de moléculas de C_{60}.

Para producir las películas, se diseñó y construyó un equipo, el cual genera un haz de iones de C_{60} que incide sobre un substrato con diferentes energías de depósito (de 100 a 2000 eV).

Las películas obtenidas se caracterizaron utilizando varias técnicas con el objeto de estudiar sus propiedades estructurales, eléctricas y mecánicas, y su estabilidad térmica. Las propiedades estructurales se analizaron mediante microscopías óptica y de fuerza atómica, y a través de espectroscopias fotoelectrónica de rayos X, por pérdida de energía electrónica, Raman y por aniquilación de positrones. Las propiedades eléctricas de las películas se estudiaron mediante la determinación de su resistividad eléctrica. Se realizaron mediciones de adherencia, dureza y módulo de Young para analizar las propiedades mecánicas. La estabilidad térmica de las películas se estudió sometiendo a las mismas a tratamientos térmicos y examinando la estructura resultante mediante espectroscopias Raman y por aniquilación de positrones.

Por otro lado, con el propósito de estudiar las películas a escala atómica y efectuar una comparación con los resultados experimentales, se realizaron simulaciones numéricas del proceso de depósito de moléculas de C_{60} sobre un substrato mediante dinámica molecular y usando el potencial de Tersoff.

Los resultados experimentales y teóricos mostraron que se obtuvo un nuevo material formado por carbono, cuyas propiedades dependen de la energía de depósito. Para energías bajas, las películas poseen ~50% de enlaces sp^2, su estructura es similar a la del C_{60} prístino, y son aislantes. Para energías altas, las películas tienen ~40% de enlaces sp^2, presentan una estructura semejante a la del carbono amorfo, son conductoras, y poseen valores de dureza (hasta ~30 GPa para 500 eV) que se encuentran en el rango de los correspondientes a los llamados “materiales súper-duros”.

Palabras Clave: *Fullerenos; películas delgadas de carbono; propiedades estructurales, eléctricas y mecánicas; estabilidad térmica; simulaciones de dinámica molecular.*

Carbon thin films: production, characterization and numerical simulation of the deposition method

Abstract

In this work the results of the production, characterization and theoretical analysis of carbon thin films obtained from C_{60} molecules have been presented.

A device, which produces a C_{60} ion beam on a substrate with different deposition energies (from 100 up to 2000 eV), has been designed and constructed for the production of the films.

The obtained films have been characterized by means of several techniques in order to study their structural, electrical and mechanical properties, and their thermal stability. The structural properties have been analyzed by optical and atomic force microscopies, and by X-ray photoelectron, electron energy loss, Raman and positron annihilation spectroscopies. The electrical properties of the films have been studied through the determination of their electrical resistivity. Adherence, hardness and Young's modulus measurements have been carried out for the purpose of analyzing the mechanical properties. Thermal stability of the films has been studied applying annealing treatments and researching the obtained structure by Raman and positron annihilation spectroscopies.

On the other hand, in order to study the films at atomic scale and compare the results with the experimental ones, molecular dynamics simulations of the deposition process of C_{60} molecules onto a substrate have been performed using the Tersoff potential.

The experimental and theoretical results have shown that a new carbon material has been obtained and its properties depend on the deposition energy. At low energies, the films have ~50% of sp^2 bonds, their structure is similar to that of the pristine C_{60}, and are insulators. At high energies, the films have ~40% of sp^2 bonds, their structure resembles that of the amorphous carbon materials, are conductors and their hardness values (up to ~30 GPa for 500 eV) are in the range of the ones corresponding to the so called "super-hard materials".

Keywords: *Fullerenes; carbon thin films; structural, electrical and mechanical properties; thermal stability; molecular dynamics simulations.*

Índice General

Capítulo 1. Introducción **1**

1.1. El Carbono y sus Alótropos 4

1.1.1. El Grafito 5

1.1.2. El Diamante 6

1.1.3. Los Fullerenos 7

1.1.4. El Carbono Amorfo 8

1.2. La Molécula de C_{60} 8

Referencias 11

Capítulo 2. Producción de las Películas **14**

2.1. Dispositivo Experimental 14

2.2. Preparación del Substrato 17

2.3. Proceso de Depósito 18

2.4. Preparación de las Muestras 20

Referencias 20

Capítulo 3. Propiedades Estructurales **23**

3.1. Microscopía Óptica 23

3.1.1. Introducción 24

3.1.2. Desarrollo Experimental 24

3.1.3. Resultados 25

3.2. Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) 26

3.2.1. Introducción 27

3.2.1.1. Modos del AFM 27

3.2.1.2. Punta y cantilever 29

3.2.1.3. Método de detección de la deflexión del cantilever 30

3.2.2. Desarrollo Experimental 31

3.2.3. Resultados 32

3.2.4. Discusión 36

3.3. Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS) 37
3.3.1. Introducción 37
3.3.2. Desarrollo Experimental 39
3.3.3. Resultados 40
3.3.4. Discusión 45
3.4. Espectroscopia de Pérdida de Energía Electrónica (EELS) 46
3.4.1. Introducción 46
3.4.2. Desarrollo Experimental 47
3.4.2. Resultados 47
3.4.3. Discusión 48
3.5. Espectroscopia Raman 49
3.5.1. Introducción 49
3.5.2. Desarrollo Experimental 53
3.5.3. Resultados 55
3.5.3.1. Formas alotrópicas del carbono 55
3.5.3.2. Substratos 57
3.5.3.3. Películas de carbono obtenidas a partir de un haz de C_{60}^{+} 58
3.5.4. Discusión 59
3.6. Espectroscopia por Aniquilación de Positrones (PAS) 60
3.6.1. Introducción 61
3.6.2. Desarrollo Experimental 63
3.6.3. Resultados 63
3.6.4. Discusión 65
3.7. Conclusiones 66
Referencias 66

Capítulo 4. Propiedades Mecánicas **71**
4.1. Adherencia 71
4.1.1. Planteo del Problema de Adherencia 72
4.1.2. Desarrollo Experimental 73
4.1.3. Resultados 74
4.1.4. Discusión 74
4.2. Dureza y Módulo de Young 75

4.2.1. Introducción 75
4.2.2. Desarrollo Experimental 82
4.2.3. Resultados 82
4.2.4. Discusión 83
4.3. Conclusiones 84
Referencias 85

Capítulo 5. Propiedades Eléctricas **88**
5.1. Introducción 88
5.2. Desarrollo Experimental 90
5.3. Resultados 90
5.4. Discusión y Conclusiones 91
Referencias 91

Capítulo 6. Estabilidad Térmica **92**
6.1. Desarrollo Experimental 93
6.2. Resultados 94
6.2.1. Espectroscopia Raman 94
6.2.2. Espectroscopia por Aniquilación de Positrones (PAS) 94
6.3. Discusión 96
6.3. Conclusiones 97
Referencias 97

Capítulo 7. Simulaciones Numéricas **98**
7.1. Modelo Computacional 98
7.1.1. Dinámica Molecular 99
7.1.2. Potencial de Tersoff 100
7.1.3. Baño Térmico 102
7.2. Características de la Simulación 103
7.2.1. Molécula de C_{60} 104
7.2.2. Substratos 104
7.2.3. Relajación y Termalización 105
7.3. Resultados y Discusión 106

7.3.1. Incidencia de una única molécula de C_{60} 106
7.3.2. Crecimiento de películas usando moléculas de C_{60} 110
7.4. Conclusiones 117
Referencias 119

Capítulo 8. Conclusiones Generales 121

Agradecimientos 124

Capítulo 1

Introducción

La producción de películas de carbono dio lugar a la realización de numerosos trabajos experimentales y teóricos debido a sus numerosas aplicaciones tecnológicas en diferentes áreas. Una de las principales utilidades que tienen estas películas consiste en emplearlas como recubrimientos protectores de distintos tipos de objetos, tales como ventanas ópticas, discos magnéticos, implantes biomédicos, dispositivos microelectrónicos, etc. [1-3].

En las últimas décadas, se desarrollaron varias técnicas experimentales para producir películas de carbono, en particular de carbono amorfo, usando distintos tipos de precursores. Una de las técnicas consiste en utilizar plasmas de hidrocarburos, pero el hidrógeno introducido es desfavorable para algunas de sus aplicaciones prácticas. En consecuencia, usualmente se utiliza carbono obtenido a partir de grafito usando arcos de vacío, láseres, técnicas de *sputtering*, haces de iones, etc. [3-11], aunque el flujo de carbono que llega al substrato es menor que en el caso de los hidrocarburos.

Desde el punto de vista teórico, se realizaron numerosos estudios sobre materiales de carbono usando tanto métodos *ab initio* como potenciales semiempíricos. Algunos de ellos consisten en efectuar simulaciones numéricas del crecimiento de películas de carbono amorfo depositando átomos de carbono sobre substratos de diamante y silicio [12-15]. De las películas obtenidas, se analizaron sus propiedades físicas, tales como su densidad, coordinación atómica, etc., en función de la energía de depósito de los átomos incidentes.

Una de las propiedades destacables que pueden tener estos materiales de carbono es su alta dureza. Esta característica se atribuye a la presencia de un alto porcentaje de enlaces sp^3 ya que el diamante, el cual posee 100% de este tipo de enlaces, se particulariza principalmente por ser el material más duro conocido hasta el momento.

Por el contrario, una alta concentración de enlaces sp^2 se considera como la razón de la formación de materiales de carbono blandos, tales como el grafito que tiene 100% de enlaces sp^2. Sin embargo, los enlaces del grafito son extremadamente fuertes en el plano, aún más fuertes que los del diamante. En consecuencia, el descubrimiento de la molécula de C_{60} (con hibridización $sp^{2.3}$ [16]) y de los nanotubos de carbono (con hibridización sp^2 [17]), abrió la posibilidad de obtener nuevas estructuras de C tridimensionales de alta dureza [18].

A raíz de esto, en los últimos años, se comenzaron a fabricar nuevas formas de carbono, desde estructuras poliméricas hasta carbono amorfo, usando fullerenos (moléculas de C_{60}, C_{70}, etc.) como material precursor y mediante diferentes métodos de producción [19-22].

Una de las técnicas utilizadas consiste en someter a los fullerenos a altas presiones y temperaturas. De esta manera, es posible obtener, por ejemplo, redes de moléculas de C_{60} de distintas dimensiones: cadenas lineales polimerizadas, planos moleculares con enlaces covalentes y cristales de C_{60} tridimensionales [23-25].

La polimerización o amorfización del C_{60} inducida al aplicar el método de altas presiones y/o temperaturas, dio origen a estructuras de carbono “súper-duras”, inmersas generalmente en una mezcla de C_{60} prístino/dimerizado, carbono amorfo, etc. [26,27]. Sin embargo, con este método no es posible obtener películas de carbono usando fullerenos como material precursor.

Por otro lado, se realizaron cálculos de propiedades estáticas y dinámicas de fullerenos polimerizados mediante el empleo de potenciales semiempíricos. Una vez encontrados los mínimos estructurales, se efectuaron cálculos *ab initio* para obtener las propiedades electrónicas correspondientes a estos compuestos. Se encontraron fases metálicas de carbono formadas por C_{60}, con un alto porcentaje de enlaces sp^2 que corresponderían a materiales blandos, y fases aislantes, con un alto porcentaje de enlaces sp^3 y de dureza similar a la del diamante [28].

Además, en otros trabajos se estudió el impacto de una molécula de C_{60} con substratos de grafito [29-32], diamante [33-36] y silicio [37], también en función de la energía de depósito y usando dinámica molecular. No obstante, hasta el momento, no se realizaron simulaciones del crecimiento de películas de carbono depositando moléculas de C_{60}.

La obtención de materiales de carbono “súper-duros” formados a partir de fullerenos y la imposibilidad de producir películas con estas características a través de los métodos existentes hasta el momento, constituyeron la motivación principal del presente trabajo de tesis.

Por lo tanto, este trabajo consistió en producir películas delgadas de carbono mediante un proceso dinámico de depósito de moléculas de C_{60} utilizando un haz de iones de C_{60}. Posteriormente, las películas obtenidas se caracterizaron empleando diferentes técnicas con el fin de estudiar sus propiedades estructurales, mecánicas y eléctricas, y su estabilidad térmica.

Por otro lado, se realizaron simulaciones numéricas del proceso de depósito de moléculas de C_{60} sobre diferentes substratos mediante dinámica molecular. Esto permitió estudiar las propiedades estructurales y dinámicas de las muestras a escala atómica con el objeto de correlacionarlas con los resultados obtenidos experimentalmente.

En la sección 1.1 de este capítulo, se resumen algunas características generales del carbono y sus alótropos; mientras que en la sección 1.2, se describe a la molécula de C_{60} en forma más detallada.

El capítulo 2 trata sobre el método de producción de las películas de carbono, describiendo el equipo diseñado y construido para tal fin, y los distintos substratos utilizados.

El estudio de las propiedades del material obtenido se presenta en los capítulos 3, 4, 5 y 6. Para cada una de las propiedades, se hace una descripción de las técnicas utilizadas, se exponen y discuten los resultados obtenidos, y se manifiestan las conclusiones correspondientes. En el primero de estos capítulos, se estudian las propiedades estructurales de las películas mediante diferentes técnicas: microscopías óptica y de fuerza atómica; espectroscopias fotoelectrónica de rayos X, por pérdida de energía electrónica, Raman y por aniquilación de positrones. En el siguiente capítulo, se analizan las propiedades mecánicas de las películas: adherencia, dureza y módulo de Young. En el capítulo 5, se estudian las propiedades eléctricas de las películas mediante la determinación de su resistividad eléctrica. En el último de estos cuatro capítulos, se analiza la estabilidad térmica de las películas cuando se las somete a tratamientos térmicos.

El capítulo 7 trata sobre las simulaciones numéricas del proceso de depósito de moléculas de C_{60}. En este caso, se describen el modelo computacional, el método de cálculo y el potencial utilizados. Luego, se exponen los resultados y conclusiones obtenidos.

Finalmente, en el capítulo 8 se presentan las conclusiones generales del trabajo.

1.1. El Carbono y sus Alótropos

El carbono (C) constituye el elemento número 6 de la tabla periódica y es una de las sustancias más abundantes sobre la tierra. Además, es el elemento central en los compuestos orgánicos esenciales tales como proteínas, lípidos, hidrocarburos y polímeros.

Existen varias formas en las que se puede encontrar el C puro, de las cuales el grafito y el diamante son las más antiguas y conocidas. El nombre de dichos materiales deriva de sus características principales: la palabra grafito proviene del griego *graphein* que significa “escribir”; y la palabra diamante proviene del latín medieval *diamas-antis* o del latín clásico *adamas-antis* que significa “muy duro”.

Varios de cientos de años más tarde, se encontró una nueva forma sólida de C cuando S. Aisenberg y R. Chabot, en 1970, prepararon un material llamado “*diamond-like carbon*” (DLC) [38]. Este nombre designa a una variedad de materiales de carbono amorfo (*a*-C) cuyas propiedades son similares a las del diamante.

Posteriormente, en 1985 H.W. Kroto y sus colaboradores descubrieron una nueva forma del C que fue bautizada con el nombre de “fullereno” [39], por lo cual en 1996 recibieron el premio Nobel de Química. Los fullerenos son moléculas de C formadas por pentágonos y hexágonos que poseen una estructura cerrada y tienen una apariencia similar a la de una esfera. En una escala mayor, este tipo de estructuras curvadas se asociaron al trabajo del arquitecto e inventor R. Buckyminster Fuller, en honor al cual fue nombrada esta familia de moléculas de C.

Seis años más tarde, un nuevo alótropo del C fue descubierto por S. Ijima llamado “nanotubo” [40]. Su nombre se debe a su forma ya que consiste básicamente en

una lámina de grafito enroscada tal que dos sitios equivalentes de la red coincidan, formándose un tubo con un diámetro de ~1 nm y un largo de hasta varios micrómetros, aproximadamente [41,42].

A continuación se detallan la estructura, algunas propiedades y aplicaciones más relevantes de las formas de C mencionadas que serán comparadas en los siguientes capítulos con las películas de C estudiadas en el presente trabajo de tesis.

1.1.1. El Grafito

El grafito es la forma más estable y abundante del C. Está formado por láminas o planos de átomos de C que forman una red de panal de abeja. Cada átomo de C está ligado a tres átomos vecinos ubicados a una distancia de 1,415 Å. En tanto, la distancia entre las láminas es de 3,348 Å (Figura 1.1). Este material posee 100% de enlaces sp^2 y su densidad es de 2.267 $g.cm^{-3}$ [1].

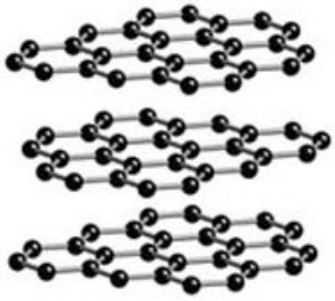

Figura 1.1. *Estructura cristalina del grafito.*

En el plano horizontal, para cada una de las láminas, los enlaces entre los átomos de C son covalentes (tres de los cuatro electrones de valencia del átomo de C forman ligaduras σ en el plano) obteniéndose una estructura fuerte. En cambio, en el plano perpendicular, las láminas están ligadas vía fuerzas de van der Waals (el cuarto electrón de valencia forma ligaduras π, que son perpendiculares a las σ, entre los planos), resultando en enlaces muy débiles.

La estructura que posee el grafito hace que sea un material muy blando y conductor.

El grafito tiene numerosas aplicaciones, algunas de las cuales consisten en utilizarlo como lubricante, biosensores y contactos eléctricos de motores [1].

1.1.2. El Diamante

Luego del grafito, el diamante es la forma del C más estable. Es difícil encontrarlo en la naturaleza, pero puede ser producido sintéticamente.

El diamante está formado por dos redes de tipo cúbica centrada en las caras (fcc) interpenetradas, tal que están desplazadas una respecto de la otra en $\frac{1}{4}\,\hat{x}+\frac{1}{4}\,\hat{y}+\frac{1}{4}\,\hat{z}$. La arista del cubo es de 3,57 Å y cada átomo de C está ligado a cuatro átomos vecinos ubicados a una distancia de 1,55 Å (Figura 1.2) [43].

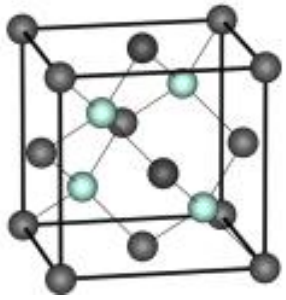

Figura 1.2. *Estructura cristalina del diamante.*

En el diamante, todos los enlaces entre átomos de C son covalentes (los cuatro electrones de valencia del átomo de C forman ligaduras σ con un ángulo de 109.3°) y están formados por la hibridización del tipo sp^3.

Debido a este tipo de enlaces, el diamante es el material más duro, lo cual constituye su característica más importante, con un valor de dureza que llega a 120 GPa, y posee la densidad más alta (3.515 $g.cm^{-3}$).

Además, el diamante es un material eléctricamente aislante, posee bajo coeficiente de fricción y alta resistencia al desgaste, y tiene la conductividad térmica más elevada y el más alto punto de fusión.

Entre sus numerosas aplicaciones (electrónicas, mecánicas, ópticas, etc.), el diamante se usa principalmente como piedra preciosa y como abrasivo [1].

1.1.3. Los Fullerenos

Los fullerenos son moléculas de C con una estructura cerrada y de apariencia similar a la de una esfera. Estas moléculas están formadas por 12 pentágonos y un número apropiado de hexágonos.

El fullereno más conocido y más estable es la molécula de C_{60}, la cual tiene la forma de una pelota de fútbol. De esta molécula se hablará con más detalle en la siguiente sección por tratarse del material precursor utilizado en la producción de las muestras del presente trabajo.

Existen otros fullerenos que también son estables, tales como C_{70} (con forma de pelota de rugby), C_{76}, C_{78} y C_{84}. La Figura 1.3 muestra un esquema de algunas de las moléculas de C que forman parte de la familia de los fullerenos [44].

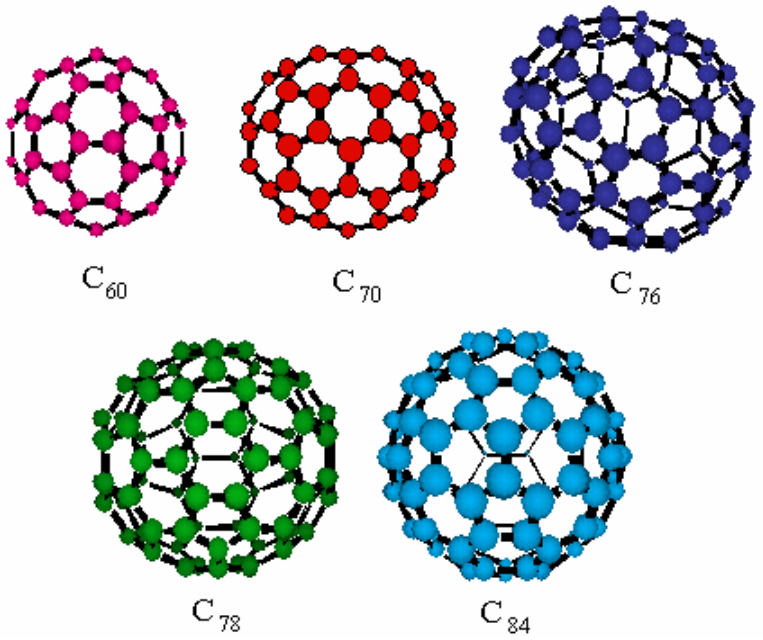

Figura 1.3. *Esquema de algunas de las moléculas de C que forman parte de la familia de los fullerenos.*

Los fullerenos pueden utilizarse en diferentes áreas como ciencia de materiales, medicina y biología. Debido principalmente a su simetría, tamaño e hidrofobia, los fullerenos son candidatos perfectos para utilizarlos en nanolitografía, como lubricantes, como protectores de sensores ópticos, como agentes antibacterianos, etc. [45]

1.1.5. El Carbono Amorfo

El *a*-C es una de las formas del C que, como su nombre lo indica, no posee estructura cristalina, lo cual constituye su característica principal (Figura 1.4).

Figura 1.4. *Estructura microscópica del a-C.*

Este material presenta una diversidad de propiedades que dependen del método de producción utilizado. En general, el *a*-C contiene una fracción alta de enlaces sp^3 (40-95%), puede alcanzar valores altos de dureza (~30 GPa), es inerte químicamente y transparente ópticamente [1-3].

Debido a sus propiedades ópticas y químicas, su alta resistencia al desgaste y bajo coeficiente de fricción, el *a*-C tiene como aplicación más importante la de ser utilizado como recubrimiento protector de diferentes tipos de materiales, tales como ventanas ópticas, discos magnéticos, hojas de afeitar, recubrimientos biomédicos, dispositivos micro-electromecánicos, etc. [1-3].

1.2. La Molécula de C_{60}

Dentro de la familia de los fullerenos, la molécula de C_{60} es la más conocida y es la única que tiene un nombre propio: *buckmisnterfullerene* (debido a los trabajos

realizados por el arquitecto e inventor R. Buckyminster Fuller), y además un sobrenombre: *buckyball* [44].

La molécula de C_{60} fue descubierta por Kroto *et al*. [39] en 1985 al investigar la existencia de moléculas de C y partículas sólidas por su supuesta abundancia en el espacio interestelar. Para ello estudiaron el espectro de masas del vapor de C evaporado mediante ablación por láser de un blanco de grafito en una atmósfera de gas inerte (He), encontrando la formación de *clusters* estables compuestos por más de 32 átomos de C [46].

Luego de 1990, el interés por los fullerenos se extendió ampliamente cuando Krätschmer *et al*. [47] desarrollaron técnicas para producir, en el laboratorio, partículas de grafito análogas a las interestelares. Para ello, evaporaron lentamente una barra de grafito usando un calefactor resistivo. De esta manera, lograron obtener y separar grandes cantidades de moléculas de C_{60}, lo cual permitió estudiar sus propiedades.

Hoy en día, el método más utilizado para producir C_{60} y empleado comercialmente es el de “arco de descarga”. Esta técnica permite obtener una gran cantidad de moléculas de C_{60} y consiste básicamente en evaporar grafito usando electrodos en una atmósfera de gas inerte (He). Como producto final se obtiene un hollín que contiene una variedad de productos de C (C_{60}, otros fullerenos formados por más átomos de C e impurezas de especies convencionales de hidrocarburos), los cuales deben ser separados. De esta variedad de productos de C, el C_{60} es el más abundante y es posible separarlo del resto empleando soluciones de tolueno y técnicas de separación cromatográfica [48].

De todos los fullerenos identificados, la molécula de C_{60} es la más estable con una energía de cohesión de ~7.25 eV/átomo. Si se compara este valor con los correspondientes al grafito (~7.38 eV/átomo) y al diamante (~7.35 eV/átomo), que son los dos alótropos del C más estables, se puede considerar también al C_{60} como una forma muy estable de dicho elemento [49,50].

Asimismo, la molécula de C_{60} posee la simetría más alta posible, correspondiente al grupo puntual I_h: está compuesta por 20 hexágonos y 12 pentágonos y tiene la forma de una pelota de fútbol (icosaedro truncado) con un diámetro de ~7 Å. Cada uno de los átomos de C que conforman la molécula está ligado a otros tres átomos de C con dos ligaduras simples y una doble. Las ligaduras simples corresponden a los átomos de C que forman los pentágonos, algunos de los cuales también forman parte de

los hexágonos. En cambio, las ligaduras dobles sólo corresponden a los átomos que forman parte de los hexágonos (Figura 1.5).

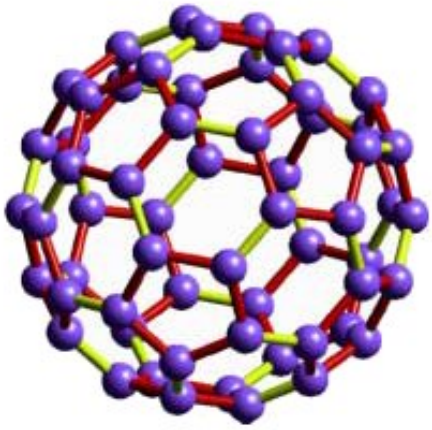

Figura 1.5. *Esquema de la molécula de C_{60}. Cada uno de los átomos de C está ligado a otros tres con dos ligaduras simples (representadas con el color rojo) y con una ligadura doble (representada con el color amarillo).*

La longitud de ligadura entre dos átomos de C que forman parte de los pentágonos es de 1.46 Å, mientras que la longitud entre dos átomos de C pertenecientes a los hexágonos es de 1.40 Å [51].

Los enlaces de la molécula de C_{60} constituyen un estado intermedio entre los enlaces sp^2 (característicos del grafito) y sp^3 (representativos del diamante), resultando en una hibridización $sp^{2.3}$ [16].

La molécula de C_{60} y los fullerenos en general tienen numerosas aplicaciones en distintos campos (ciencia de materiales, medicina, biología, etc.).

Debido a su simetría y tamaño, los fullerenos son candidatos perfectos para la construcción de engranajes a escala nanoscópica o pueden ser utilizados como lubricante a escala molecular permitiendo el deslizamiento entre superficies.

Por otro lado, las moléculas de C_{60} dopadas con metales alcalinos, tales como potasio o rubidio, permiten obtener materiales superconductores a bajas temperaturas [48].

Las moléculas de C_{60} y C_{70} en solución son capaces de absorber luz de alta intensidad, en consecuencia, estas soluciones se pueden utilizar como protección para sensores ópticos sensibles a la luz.

Asimismo, las características que poseen los fullerenos, como la hidrofobia o su capacidad de transferencia electrónica, hacen que sean muy buenos candidatos para combatir enfermedades. Por ejemplo, la molécula de C_{60} puede utilizarse como agente antibacteriano para enfermedades como la meningitis bacterial; y puede actuar como inhibidor de enzimas para el tratamiento del virus de inmunodeficiencia humana (VIH), debido también a su forma y tamaño ya que la molécula puede ajustarse dentro de la cavidad hidrofóbica cuasi-esférica de la enzima [45].

Referencias

[1] J. Robertson, Mater. Sci. Eng. R **37**, 129 (2002), y referencias citadas en este trabajo.

[2] A. Grill, Diamond Relat. Mater. **8**, 428 (1999).

[3] H. Huck, E.B. Halac, M. Reinoso, A.G. Dall'Asén, *Recent Research Developments in Physics: Hard amorphous carbon films obtained from high energy ion-beams*, Ed. Transworld Research Network, Vol. 5, Cap. 9 (2004).

[4] A. Bubenzer, B. Dishler, G. Brandt, P. Koidl, J. Appl. Phys. **58**, 4590 (1983).

[5] A. P. Mousinho, R. D. Mansano, P. Verdonck, Diamond Relat. Mater. **13**, 311 (2004).

[6] P. J. Martin, S.W. Filipczuk, R.P. Netterfield, J.S. Field, D.F. Whitnall, D.R. McKenzie, J. Mat. Sci. Lett. **7**, 410 (1988).

[7] J. Fink, T. Müller-Heinzerling, J. Pflüger, A. Bubenzer, P. Koidl, G. Crecelius, Solid State Commun. **47**, 687 (1983).

[8] F. Davanloo, E.M. Juengerman, D.R. Jander, T.J. Lee, C.B. Collins, J. Appl. Phys. **67**, 2081 (1990).

[9] A.A. Khan, D. Mathine, J. Woollam, Y. Chung, Phys. Rev. B **28**, 7229 (1983).

[10] J. W. Zou, K. Schmidt, K. Reichelt, B. Dischler, J. Appl. Phys. **68**, 1558 (1990).

[11] Y. Lifshitz, *Procceding of International School of Physics "Enrico Fermi": Tetrahedral Amorphous Carbon (ta-C)*, IQS Press, 209 (1997).

[12] M.P. Kaukonen, R. M. Nieminen, Phys. Rev. B **68**, 620 (1992).

[13] H.U. Jäger, K. Albe, J. Appl. Phys. **88**, 1129 (2000).

[14] H.U. Jäger, A.Yu. Belov, Phys. Rev. B **68**, 024201 (2003).

[15] N. Marks, J. Phys.: Condens. Matter. **14**, 2901 (2002).

[16] R.C. Haddon, L.E. Brus, K. Raghavachari, Chem. Phys. Lett. **131**, 165 (1986).

[17] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P.C. Eklund, A.M. Rao, *The Phycis of Fullerene-Based and Fullerene-Related Materials: Carbon Nanotubes*, Ed. Kluwer Academic Publishers, Cap. 9 (2000).

[18] I. Alexandrou, H.J. Scheibe, C.J. Kiely, A.J. Papworth, C.A.J. Amaratunga, B. Schultrich, Phys. Rev. B **60**, 10903 (1999).

[19] S.M. Bennington, N. Kitamura, M.G. Cain, M.H. Lewis, M. Arai, Phys. B **263**, 632 (1999).

[20] A.V. Talyzin, L.S. Dubrovinsky, M. Oden, U. Jansson, Diamond Relat. Mater. **10**, 2044 (2001).

[21] A. Richter, R. Ries, R. Smith, M. Henkel, B. Wolf, Diamond Relat. Mater. **9**, 170 (2000).

[22] C.E. Foerster, F.C. Serbena, C.M. Lepiensky, D.L. Baptista, F.C. Zawislak, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B **148**, 634 (1999).

[23] M. Núñez-Regueiro, P. Monceau, J.L. Hodeau, Nature **355**, 237 (1992).

[24] A.M. Rao, P. Zhou, K. Wang, G.T. Hager, J. M. Holden, Y. Wang, W.T. Lee, X. Bi, P.C. Eklund, D. S. Cornett, M.A. Duncan, I.J. Amster, Science **259**, 955 (1993).

[25] R. Moret, P. Launois, T. Wågberg, B. Sundqvist, Eur. Phys. J. B **15**, 253 (2000).

[26] V. D. Blank, V.M. Levin, V.M. Prokhorov, S.G. Buga, G.A. Dubitskii, N.R. Serebryanaya, JETP **87**, 741 (1998).

[27] S. Bennington, N. Kitamura, M.G. Cain, M.H. Lewis, M. Arai, Physica B **263-264**, 632 (1999).

[28] E. Burgos, E. Halac, R. Weht, H. Bonadeo, E. Artacho, P. Ordejón, Phys. Rev. Lett. **85**, 2328 (2000).

[29] M. Kaukonen, R. M. Nieminen, Phys. Rev. B **61**, 2806 (2000).

[30] S. Uhlmann, Th. Frauenheim, Y. Lifshitz, Phys. Rev. Lett. **81**, 641 (1998).

[31] S. H. Lee, C. S. Lee, S. Ch. Lee, K. H. Lee, K. R. Lee, Surf. Coat. Technol. **177-178**, 812 (2004).

[32] R. P. Webb, J. J. Jimenez-Rodriguez, M. Kerford, R. P. Silva, Diamond Relat. Mater. **7**, 1163 (1998).

[33] G. Galli, Comp. Mater. Sci. **12**, 242 (1998).

[34] Z. Y. Pan, J. Xie, Z. Y. Man, Nucl. Instr. and Meth. B **135**, 346 (1998).

[35] Y. Ma, Y. Xia, Y. Mu, S. Li, H. Zhang, M. Zhao, R. Wang, Nucl. Instr. and Meth. B **168**, 169 (2000).

[36] J. G. Chang, C. C. Hwang, S. P. Ju, S. H. Huang, Carbon **42**, 2609 (2004).

[37] X. Hu, K. Albe, R. S. Averback, J. Appl. Phys. **88**, 49 (2000).

[38] S. Aisenberg, R. Chabot, J. Appl. Phys. **42**, 2953 (1971).

[39] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley, Nature **318**, 162 (1985).

[40] S. Ijima, Nature **354**, 56 (1991).

[41] J.W.G. Wildöer, L.C. Venema, A.G. Rinzler, R.E. Smalley, C. Dekker, Nature **391**, 59 (1998).

[42] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P.C. Eklund, A.M. Rao, *The Physics of Fullerene-Based and Fullerene-Related Materials: Carbon Nanotubes*, Ed. Kluwer Academic Publishers, Cap. 9 (2000).

[43] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, *Solid State Physics*, Ed. Saunders College Publishing, Cap. 4 (1976).

[44] J.H. Weaver, D.M. Poirier, *Solid State Physics - Fullerenes: Solid State Properties of Fullerenes and Fullerene-Based Materials*, Ed. Academic Press, Vol. 84, Cap. I (1994).

[45] J.R. Baena, M. Gallego, M. Valcárcel, Trends Anal. Chem. **21**, 187 (2002).

[46] S.C. O'Brien, J.R. Heath, R.F. Curl, R.E. Smalley, J. Chem. Phys. **88**, 220 (1988); J.R. Heath, R.F. Curl, R.E. Smalley, J. Chem. Phys. **87**, 4236 (1987); R.F. Curl, R.E. Smalley, Science **242**, 1017 (1988).

[47] W. Krätschmer, L.D. Lamb, K. Fostiropiulos, D.R. Huffman, Nature **47**, 54 (1990); W. Krätschemer, *The Physics of Fullerene-Based and Fullerene-Related Materials: Production of Fullerenes*, Ed. Kluwer Academic Publishers, Cap. 1 (2000).

[48] C.M. Lieber, C-C. Chen, *Solid State Physics - Fullerenes: Preparation of Fullerenes and Fullerene-Based Materials*, Ed. Academic Press, Vol. 84, Cap. II (1994).

[49] M.R. Pederson, K.A. Jackson, L.L. Boyer, Phys. Rev. B **45**, 6919 (1992).

[50] E. Burgos, E. Halac, H. Bonadeo, Chem. Phys. Lett. **298**, 273 (1998).

[51] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, *Fullerene Polymers and Fullerene Polymer Composites: Fundamental Properties of Fullerenes*, Ed. Springer, Cap. 1 (1999).

Capítulo 2

Producción de las Películas

Existen numerosos métodos para producir películas de C (descarga en gases, láseres, haces de iones, técnicas de *sputtering*, etc.) que usan distintos tipos de precursores (grafito, hidrocarburos, etc.) [1-9].

En los últimos años se fabricaron nuevas estructuras de C usando fullerenos como material precursor. Uno de los métodos utilizados consiste en someter C_{60} a altas presiones y/o temperaturas, dando origen a estructuras "súper-duras" [10,11]. Sin embargo, esta técnica no permite obtener películas de C con estas propiedades. Entonces, se reemplazó este método por un proceso dinámico de depósito de moléculas de C_{60} usando un haz de iones de diferentes energías, permitiendo la obtención de películas de C sobre un substrato [12].

En este capítulo se presenta el método de producción de las películas de C obtenidas a partir de moléculas de C_{60}, describiendo el dispositivo experimental y los substratos utilizados.

2.1. Dispositivo Experimental

Para producir las películas de C a partir de fullerenos, se diseñó y construyó un equipo formado básicamente por una cámara de ionización y depósito, un sistema de vacío y un sistema de control de los parámetros que intervienen en el proceso de depósito (Figura 2.1).

La cámara de ionización y depósito está compuesta por una fuente de iones, un crisol con fullerenos en polvo (99,9 % de C_{60}), un electrodo de extracción, un substrato y una termocupla calibrada utilizada para determinar la temperatura de la cámara.

El sistema de vacío está formado por una bomba mecánica y otra difusora, y permite obtener una presión de aproximadamente $1x10^{-6}$ mbar en la cámara de ionización y depósito.

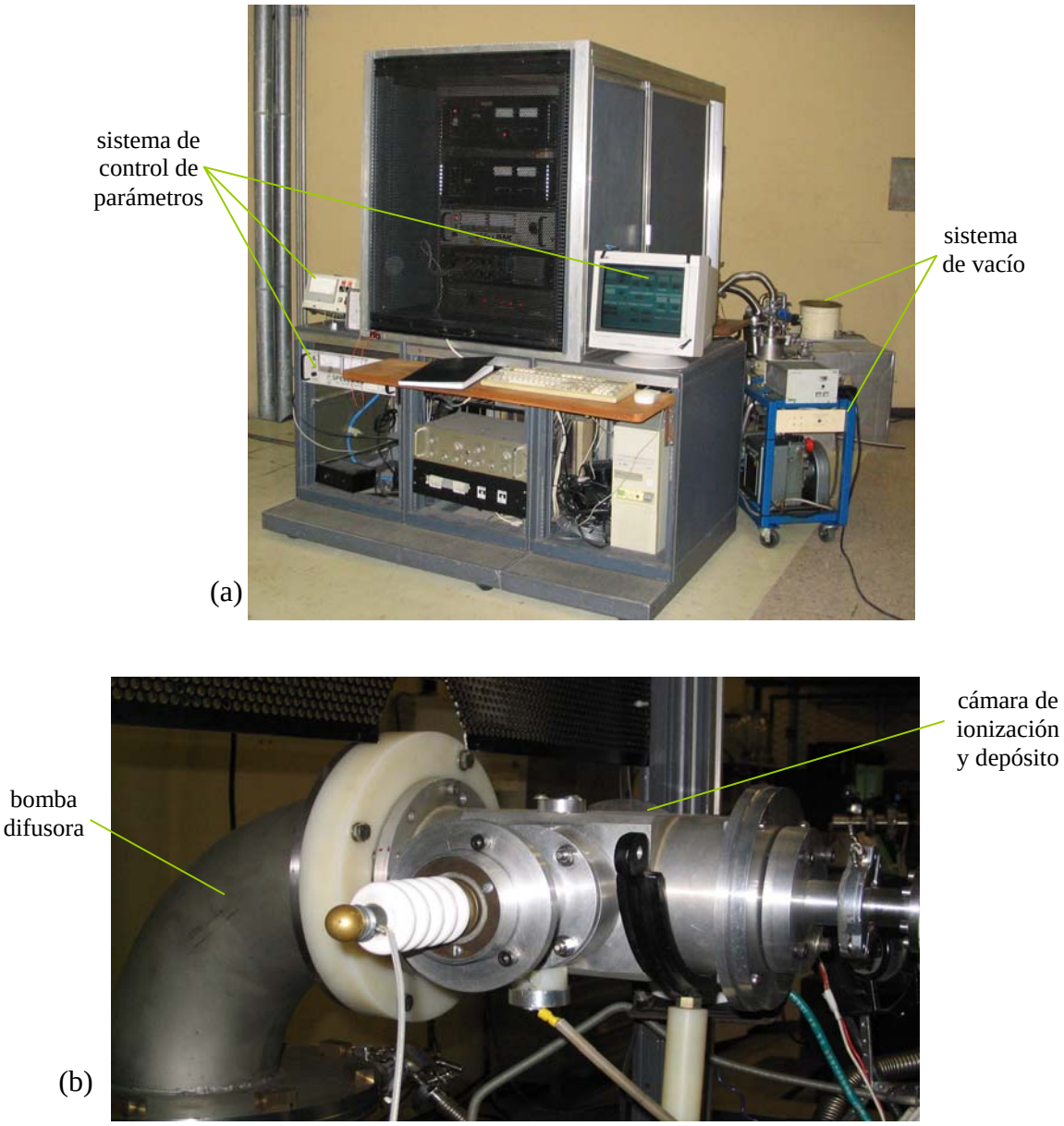

Figura 2.1. *Dispositivo experimental diseñado y construido para producir películas delgadas de C a partir de un haz de iones de C_{60}: (a) parte delantera del equipo en donde se observan el sistema de control de parámetros y parte del sistema de vacío; (b) parte posterior del equipo en donde se ubica la cámara de ionización y depósito.*

La fuente de iones es de acero inoxidable y tiene forma cilíndrica de 50 mm de diámetro externo y 45 mm de largo. Dentro de la fuente se encuentra un filamento de tungsteno de 0.8 mm de diámetro y de ~70 mm de largo, empleado como emisor de electrones, y un ánodo de hierro y acero inoxidable con un orificio de 3 mm de diámetro que está ubicado a ~5 mm del filamento. El ánodo se encuentra aislado eléctricamente de la cámara mediante un anillo de alúmina. En la zona próxima al filamento se encuentra una válvula de entrada para introducir gases que pueden ser utilizados, por ejemplo, para realizar un *sputtering* al substrato (ver sección 2.2). Por debajo del filamento, la fuente de iones presenta un orificio de 1 mm de diámetro que permite el ingreso de los fullerenos a la fuente. El polvo de C_{60} (~0.1 g) se coloca en un crisol de alúmina o acero inoxidable, de 8 mm de diámetro externo y 12 mm de altura, que está adosado en la parte inferior de la fuente de iones (Figura 2.2). A ~30 mm y ~70 mm del ánodo se encuentran el electrodo de extracción de los iones de C_{60} y el substrato, respectivamente. La Figura 2.3 muestra un esquema de la cámara de ionización y depósito.

Figura 2.2. *Fuente de iones del equipo utilizado para producir películas delgadas de C a partir de un haz de iones de C_{60}.*

Debido a que la cámara puede alcanzar una temperatura alta al calentarse el filamento, el equipo cuenta además con un sistema de refrigeración formado por tres pequeños ventiladores, de 15 W de potencia cada uno, colocados en la zona exterior de la cámara.

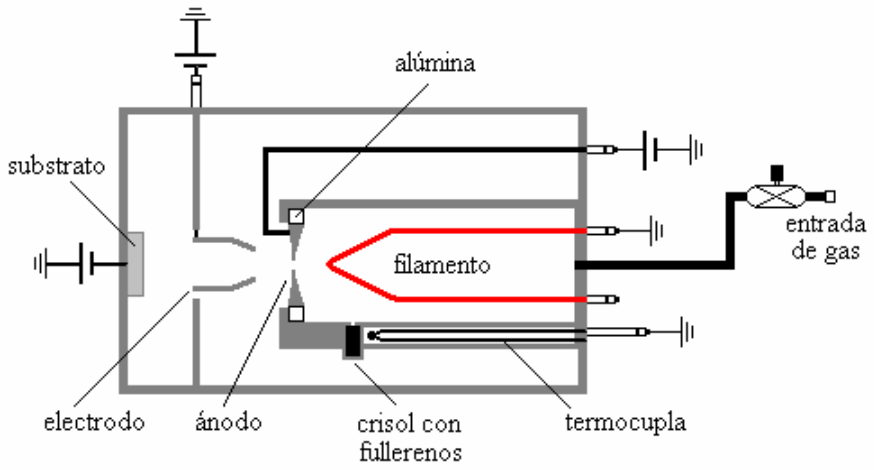

Figura 2.3. *Esquema de la cámara de ionización y depósito del equipo utilizado para producir películas delgadas de C a partir de un haz de iones de* C_{60}.

2.2. Preparación del Substrato

Como substrato se utilizó principalmente silicio cristalino (*c*-Si), el cual es el típico substrato empleado para producir materiales formados por C, tanto en trabajos experimentales como teóricos [13-27]. Una de las razones por las cuales se elige al *c*-Si como substrato tiene que ver con que éste constituye un material con características muy bien conocidas, lo cual permite la posibilidad de diferenciarlas de las correspondientes a aquellos materiales producidos sobre él. Además, en el caso particular de películas de *a*-C producidas sobre *c*-Si mediante un haz de iones de metano (CH_4), se observó que existe una gran adherencia entre la película y el substrato [28] y una gran estabilidad térmica en la interfaz de los mismos [29]. Esto se debe a que el Si tiene gran afinidad para formar enlaces C-Si y, al poseer la misma estructura cristalina que el diamante, facilita la formación de este tipo de enlaces y de los enlaces C-C tetraédricos [30]. Asimismo, es posible obtener comercialmente obleas de *c*-Si con una alta calidad de pulido superficial (“pulido espejo”).

A partir de dichas obleas de *c*-Si, de 0.5 mm de espesor y con orientación (100), se prepararon substratos de ~2 cm^2 de superficie.

Antes de colocar el substrato en la cámara de ionización y depósito, se le efectuó una limpieza en superficie con el objeto de remover posibles impurezas. Dicha limpieza consistía típicamente en sumergir al substrato en acetona o en tetracloruro de carbono sometiéndolo al mismo tiempo a un baño de ultrasonido durante 10 minutos, y posteriormente se le realizaba un *sputtering* de iones de Ar con una energía de ~1 keV.

Durante el depósito, el substrato se encontraba a un potencial negativo y no fue sometido a calentamiento.

Debido a que algunas de las películas obtenidas presentaron poca adherencia con el substrato de *c*-Si al usar moléculas de C_{60}, se utilizaron otros materiales como substratos, tales como Cu, *c*-Ge,y *c*-Si recubierto con películas delgadas de *a*-C o de silicio amorfo (*a*-Si) (ver sección 4.1) [14-16].

En el caso del substrato de Cu, se utilizaron discos de 1.5 cm de diámetro y 1 mm de espesor con terminación superficial de "pulido espejo". Esta terminación se efectuó en forma manual usando papeles de carburo de Si de distinto tamaño de grano y posteriormente empleando paño y pasta de diamante de 3 μm. Para el substrato de *c*-Ge, se usaron obleas de 0.5 mm de espesor, de ~2 cm^2 de superficie y con terminación de "pulido espejo".

Las películas de *a*-C y de *a*-Si se generaron empleando un haz de iones de metano (CH_4) y de silano (SiH_4), respectivamente, con energías de depósito de ~3 keV sobre un substrato de *c*-Si limpio, utilizando un proceso de depósito similar al que se describirá en la siguiente sección [9]. De esta manera, se obtuvieron películas de espesor menor a 0.1 μm.

2.3. Proceso de Depósito

Inicialmente, los fullerenos se "desgasan" durante ~36 hs a una temperatura cercana a 200 °C hasta alcanzar una presión de $1x10^{-6}$ mbar con el objeto de eliminar el oxígeno existente en los sitos intersticiales de las moléculas de C_{60}. Luego, los fullerenos son sublimados sometiéndolos a una temperatura aproximada de 600 °C e inmediatamente son ionizados por la descarga producida entre el filamento y el ánodo.

Por último, los iones son acelerados desde la zona de descarga hacia el substrato, ubicado a ~70 mm del ánodo, mediante el electrodo de extracción y posteriormente por un potencial negativo (Figura 2.4).

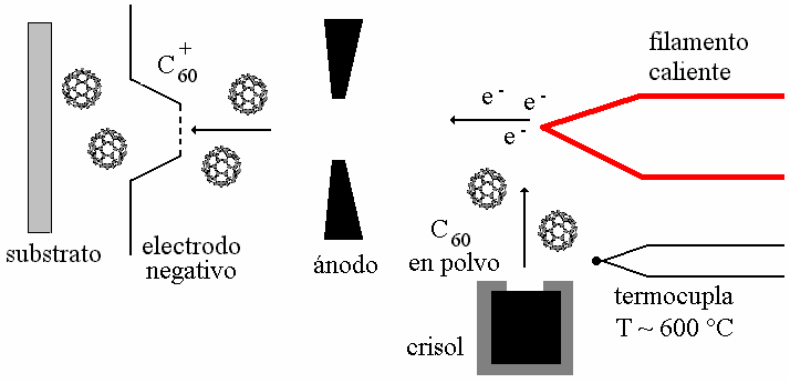

Figura 2.4. *Esquema del proceso de depósito producido para obtener películas delgadas de C a partir de un haz de iones de C_{60}.*

El filamento se puso a potencial de tierra y la descarga se obtuvo aplicando un potencial en el ánodo. Este potencial se mantuvo bajo (~50 V) durante la descarga con el objeto de que no se produjeran ionización y fragmentación múltiples de las moléculas de C_{60} [13]. Si para la misma corriente de descarga se incrementa el voltaje, entonces la corriente que llega al substrato aumenta considerablemente indicando la existencia de componentes con ionización múltiple. Es necesario producir haces formados mayormente por C_{60}^{+} a fin de obtener un haz con una energía bien definida. El número de átomos por ión se puede estimar teniendo en cuenta el espesor de la película resultante e integrando la corriente que llega al substrato. Aún bajo la suposición que las películas poseen una densidad baja (~2 g/cm^{-3}), se obtuvo que el número de átomos de carbono de las mismas es aproximadamente el correspondiente al de un haz de fullerenos con un único ión. Por lo tanto, se descartó la posibilidad de producirse la fragmentación de las moléculas de C_{60} durante este procedimiento.

La Tabla 2.1 muestra los valores típicos de los parámetros utilizados durante el proceso de depósito.

Se prepararon muestras evaporando polvo de fullerenos sin dar tensión al substrato ni al electrodo, con el fin de obtener películas de C_{60} prístino para comparar los resultados obtenidos de las diferentes caracterizaciones con los correspondientes a las películas producidas para distintas energías de depósito.

Tabla 2.1. *Valores típicos de los parámetros utilizados en el proceso de depósito para producir películas delgadas de C a partir de un haz de iones de C_{60}.*

Corriente de filamento	~40 A
Tensión de filamento	~8 V
Tensión de descarga	~50 V
Corriente de descarga	0.2-1 A
Tensión en el electrodo	de -100 a –1000 V
Tensión en el substrato	de -100 a –2000 V
Corriente en el substrato	1-10 μA
Energía de depósito	de 100 a 2000 eV
Velocidad de depósito	~0.2 μm/h

2.4. Preparación de las Muestras

Para caracterizar las muestras obtenidas, se sumergieron las mismas, salvo las películas de C_{60} prístino, en tolueno durante 10 minutos con el fin de disolver las moléculas de C_{60} que pudieron permanecer sobre la superficie de las películas sin estar ligadas.

Referencias

[1] A. Bubenzer, B. Dishler, G. Brandt, P. Koidl, J. Appl. Phys. **58**, 4590 (1983).

[2] A. P. Mousinho, R. D. Mansano, P. Verdonck, Diamond Relat. Mater. **13**, 311 (2004).

[3] P. J. Martin, S.W. Filipczuk, R.P. Netterfield, J.S. Field, D.F. Whitnall, D.R. McKenzie, J. Mat. Sci. Lett. **7**, 410 (1988).

[4] J. Fink, T. Müller-Heinzerling, J. Pflüger, A. Bubenzer, P. Koidl, G. Crecelius, Solid State Commun. **47**, 687 (1983).

[5] F. Davanloo, E.M. Juengerman, D.R. Jander, T.J. Lee, C.B. Collins, J. Appl. Phys. **67**, 2081 (1990).

[6] A.A. Khan, D. Mathine, J. Woollam, Y. Chung, Phys. Rev. B **28**, 7229 (1983).

[7] J. W. Zou, K. Schmidt, K. Reichelt, B. Dischler, J. Appl. Phys. **68**, 1558 (1990).

[8] Y. Lifshitz, *Procceding of International School of Physics "Enrico Fermi": Tetrahedral Amorphous Carbon (ta-C)*, IQS Press, 209 (1997).

[9] H. Huck, E.B. Halac, M. Reinoso, A.G. Dall'Asén, *Recent Research Developments in Physics: Hard amorphous carbon films obtained from high energy ion-beams*, Ed. Transworld Research Network, Vol. 5, Cap. 9 (2004).

[10] V. D. Blank, V.M. Levin, V.M. Prokhorov, S.G. Buga, G.A. Dubitskii, N.R. Serebryanaya, JETP **87**, 741 (1998).

[11] S. Bennington, N. Kitamura, M.G. Cain, M.H. Lewis, M. Arai, Physica B **263-264**, 632 (1999).

[12] H. Huck, E.B. Halac, M. Reinoso, A.G. Dall'Asén, Diamond Relat. Mater. **11**, 964 (2002).

[13] E.B. Maiken, P. Taborek, J. Appl. Phys. **78**, 541 (1995).

[14] K.-R. Lee, Y.-J. Baik, K.-Y. Eun, Diamond Relat. Mater. **2**, 218 (1993).

[15] S. Logothetidis, M. Gioti, C. Charitidis, P. Patsalas, J. Arvanitidis, J. Stoemenos, Appl. Surf. Sci. **138-139**, 244 (1999).

[16] S. Logothetidis, S. Kassavetis, C. Charitidis, Y. Panayiotatos, A. Laskarakis, Carbon **42**, 1133 (2004).

[17] P. Zhou, K. Wang, Y. Wang, P.C. Eklund, M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus and R.A. Jishi, Phys. Rev. B **46**, 2595 (1992).

[18] H. Huck, A. Jech, E.B. Halac, J. Nicolai, M.A.R. de Benyacar, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B **84**, 62 (1994).

[19] E. Alvarez-Zauco, H. Sobral, E.V. Basiuk, J.M. Saniger-Blesa, M. Villagrán-Muniz, Appl. Surf. Sci. **248**, 243 (2005).

[20] K. Yamamoto, K. Wazumi, T. Watanabe, Y. Koga, S. Iijima; Diamond Relat. Mater. **11**, 1130 (2002).

[21] E. Martínez, J.L. Andujar, M.C. Polo, J. Esteve, J. Robertson, W.I. Milne, Diamond and Relat. Mater. **10**, 145 (2001).

[22] C.E. Foerster, F.C. Serbena, C.M. Lepiensky, D.L. Baptista, F.C. Zawislak, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B **148**, 634 (1999).

[23] E.B. Halac, M. Reinoso, A.G. Dall'Asén, E. Burgos, Phys. Rev. B **71**, 115431 (2005).

[24] C.-C. Fu, M. Weissmann, Phys. Rev. B **60**, 2762 (1999).

[25] M. De Seta, D. Sanvitto, F. Evangelisti, Phys. Rev. B **59**, 9878 (1999).

[26] J. Schmidt, M.R.C. Hunt, P. Miao, R.E. Palmer, Phys. Rev. B **56**, 9918 (1997).

[27] H.P. Kaukonen, R.M. Nieminen, Phys. Rev. Lett. **68**, 620 (1992).

[28] B. Bhushan, Diamond Relat. Mater. **8**, 1985 (1999).

[29] E.B. Halac, H. Huck, C. Oviedo, M.E. Reinoso, M.A.R. de Benyacar, Surf. Coat. Technol. **122**, 51 (1999).

[30] E.C. Samano, G. Soto, A. Oliva, L. Cota, Appl. Surf. Sci. **202**, 1 (2002).

Capítulo 3

Propiedades Estructurales

Cuando se tiene un material nuevo, la primera caracterización que se realiza sobre el mismo consiste en estudiar sus propiedades estructurales. Además de la información que suministran sobre la estructura del material, estas propiedades permiten interpretar los resultados obtenidos de otro tipo de propiedades (mecánicas, eléctricas, etc.) ya que están íntimamente relacionadas unas con otras.

Para estudiar la estructura de las películas de C obtenidas en función de la energía de depósito, se aplicaron diferentes técnicas: microscopias óptica y de fuerza atómica; y espectroscopias fotoelectrónica de rayos X, por pérdida de energía electrónica, Raman y por aniquilación de positrones.

En este capítulo se exponen los conceptos básicos teóricos y los de funcionamiento de cada una estas técnicas, así como los resultados obtenidos y el análisis de los mismos.

3.1. Microscopía Óptica

En general, la microscopía óptica es una de las primeras técnicas que se utilizan para estudiar la estructura de un material, ya que otorga la posibilidad de caracterizar rápidamente y de manera macroscópica la homogeneidad y la existencia de impurezas en la superficie del mismo. Además, el microscopio óptico permite estimar el espesor de una película por medio de interferometría de haces múltiples.

En esta sección, se describe entonces el empleo de la técnica de microscopía

óptica para realizar un estudio de la superficie de las películas de C, obtenidas a partir de un haz de C_{60}^{+}, y estimar el espesor de las mismas.

3.1.1. Introducción

Mediante la técnica de interferometría se mide el corrimiento de las franjas de dos patrones de interferencia que se forman sobre dos superficies contiguas debido a que éstas poseen diferentes alturas. Si las dos superficies son paralelas, en cuanto a la altura, entonces las franjas de uno de los patrones se corren equidistantemente respecto de las franjas del otro patrón.

Denominando *a* al corrimiento de uno de los patrones respecto del otro, y *b* a la separación de las franjas que forman a los mismos, entonces la diferencia de altura entre las dos superficies (*e*) está dada por la siguiente expresión:

$$e = \frac{a}{2b}\lambda \tag{3.1}$$

donde λ es la longitud de onda de la fuente utilizada [1].

En el caso de las películas, las dos superficies que intervienen corresponden al substrato y a la película, sobre cada una de las cuales se forma el patrón de interferencia. El substrato se usa como referencia en altura, obteniéndose que *e* constituye el espesor de la película.

3.1.2. Desarrollo Experimental

La observación superficial de las muestras obtenidas se realizó utilizando un microscopio óptico Nikon Optiphot.

Para poder estimar el espesor de las películas mediante interferometría, se enmascaró una pequeña parte del substrato, durante el depósito de las moléculas de C_{60} sobre el mismo, para usarlo posteriormente como referencia en altura. De esta manera, se pudieron observar dos patrones de interferencia, uno formado sobre la película y el

otro sobre el substrato, y corridos uno respecto del otro. Finalmente, se estimó el corrimiento producido entre los patrones teniendo en cuenta que la distancia mínima entre las franjas de cada patrón es de 0.25 μm.

3.1.3. Resultados

En primer medida se observó a ojo descubierto que las muestras presentan en general una marca circular (de ~15 mm de diámetro), debido a la geometría del electrodo y producida por el haz de iones, que puede dividirse en dos zonas: zona central (de ~10 mm de diámetro) y halo.

Mediante el microscopio óptico, se observó que todas las películas poseen un aspecto superficial similar: homogéneo y libre de impurezas macroscópicas. La Figura 3.1 muestra dos micrografías representativas de la superficie de las películas obtenidas. En este caso, las fotografías se tomaron utilizando un aumento de 100X y corresponden a la superficie de una película depositada con una energía de 500 eV sobre un substrato de Si.

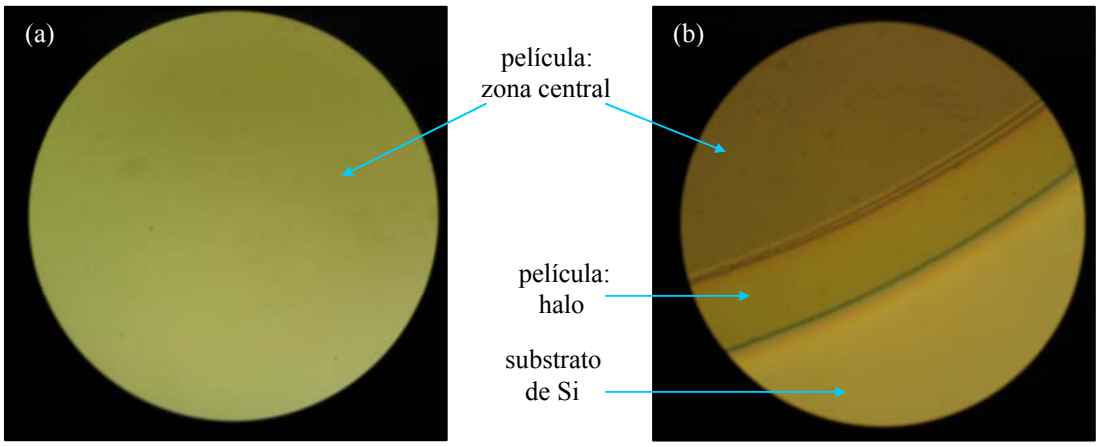

Figura 3.1. *Micrografías de la superficie de una película de C obtenida a partir de un haz de C_{60}^{+} de 500 eV: (a) zona central; y (b) zona central, halo y substrato de Si. En ambos casos se usó un aumento de 100X.*

En la Figura 3.2 se muestra una micrografía de una de las películas depositadas con una energía de 2000 eV sobre un substrato de Si. Además, se exhiben las franjas que forman los dos patrones de interferencia formados sobre la película y sobre el

substrato. A partir del corrimiento de dichos patrones, se estimó el espesor de cada una de las películas. En el caso de la Figura 3.2, el corrimiento de las franjas, y en consecuencia el espesor de la película, es de ~0.1 μm. Para el resto de las películas producidas se obtuvieron valores de 0.1 a 0.3 μm, aproximadamente.

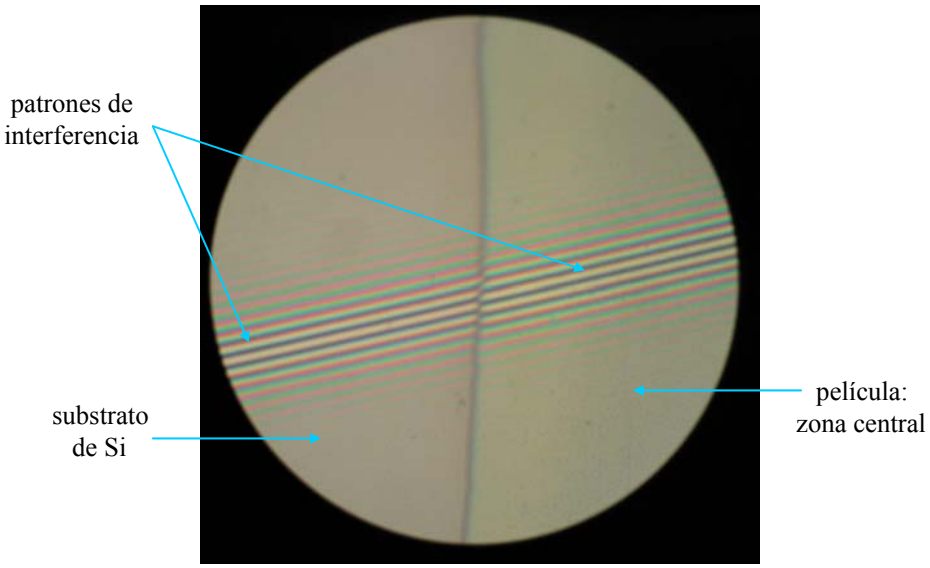

Figura 3.2. *Micrografía de los patrones de interferencia formados sobre una película de C, obtenida usando un haz de C_{60}^{+} de 2000 eV, y un substrato de Si, con el fin de estimar el espesor de la misma. Se usó un aumento de 50X.*

3.2. Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

La microscopía de fuerza atómica (AFM: *Atomic Force Microscopy* o *Atomic Force Microscope*) es una técnica que se utiliza ampliamente en varias áreas de investigación debido a que permite realizar diferentes tipos de estudios a escala nanométrica. Por ejemplo, esta técnica se usa para analizar la topografía de un material que puede ser aislante, manipular átomos, efectuar estudios de moléculas sobre superficies de materiales conductores o semiconductores [2], analizar propiedades de fricción [3,4], evaluar la conductividad eléctrica de un material [5], etc.

En el caso particular de películas formadas por C, el AFM se empleó fundamentalmente para estudiar la topografía de las mismas. Los resultados mostraron

la formación de diferentes estructuras superficiales según el método de producción y el material precursor utilizados, incluyendo moléculas de C_{60} [6-12] .

En esta sección se describe la técnica de AFM y el dispositivo experimental utilizado para estudiar la morfología superficial de las películas de C producidas usando un haz de C_{60}^{+} en función de la energía de depósito. Asimismo, se exponen los resultados obtenidos junto con el análisis de los mismos [13].

3.2.1. Introducción

En 1986 G. Bining, C.F. Quate y Ch. Gerber introdujeron una nueva herramienta para resolver átomos individuales sobre superficies tanto aislantes como conductoras: el microscopio de fuerza atómica [14].

El AFM es un instrumento mecánico-óptico que posee una punta que recorre ordenadamente la superficie de la muestra en el espacio tridimensional mediante un tubo de barrido. La punta está montada sobre un resorte flexible, llamado *cantilever*, al cual se le aplica su frecuencia de resonancia mediante un pequeño elemento piezoeléctrico que está sujeto al *cantilever*. La fuerza aplicada entre la punta y la superficie de la muestra ocasiona deflexiones en el *cantilever* del orden del minuto. Estas deflexiones se detectan con un fotosensor y se utilizan como señal de realimentación. Manteniendo constante la fuerza aplicada, el movimiento vertical de la punta sigue el perfil de la superficie de la muestra obteniéndose una imagen topográfica tridimensional de dicha superficie (Figura 3.3) [15-17].

3.2.1.1. Modos del AFM

El microscopio AFM cuenta principalmente con dos modos primarios de funcionamiento: modo de contacto ("*contact mode AFM*") y modo de golpeteo ligero ("*tapping mode AFM*") [16,17].

Contact mode AFM opera haciendo barrer la punta sobre la superficie de la muestra mientras que el cambio en la deflexión del *cantilever* se detecta mediante el fotodetector.

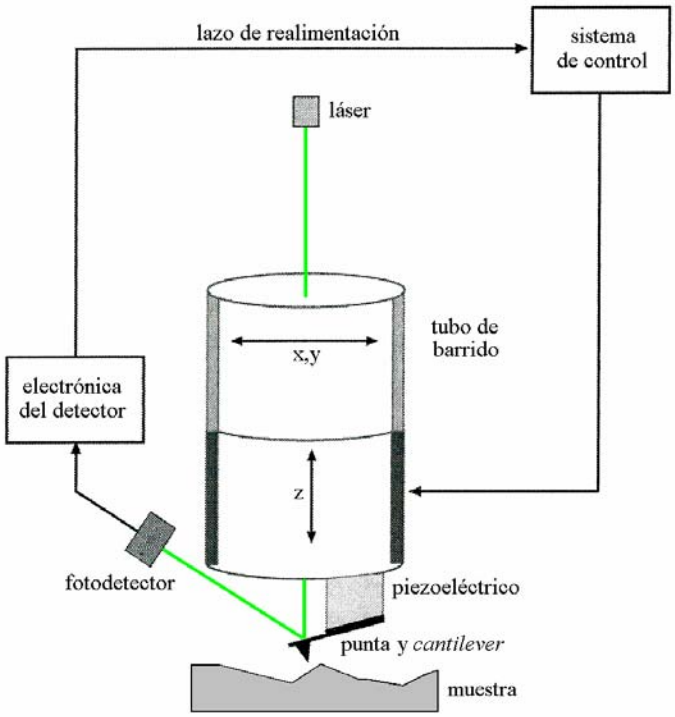

Figura 3.3. *Esquema de un microscopio de fuerza atómica (AFM).*

Un parámetro de ajuste le indica al lazo de realimentación qué deflexión del *cantilever* se desea mantener constante mientras el tubo de barrido se mueve verticalmente para cada punto (x,y) de la superficie de la muestra. Al mantener constante la deflexión del *cantilever*, la fuerza entre la punta y la muestra también permanece constante. Dicha fuerza (F) se calcula a partir de la ley de Hook: $F = -kx$, donde k es la constante elástica del *cantilever* y x su deflexión. Generalmente k toma valores de 0.01 a 1.0 N/m, con lo cual se obtienen fuerzas de nN a μN en atmósfera ambiente.

Este modo permite barrer más fácilmente la superficie de las muestras que presentan cambios pronunciados en su topografía vertical. Además, con este modo se pueden realizar mediciones tanto en medio ambiente como en medios líquidos.

Por otro lado, las fuerzas laterales pueden distorsionar rasgos en la imagen y la combinación entre estas fuerzas y las normales pueden reducir la resolución espacial y hacer que la punta raspe a la muestra en el caso en que ésta sea blanda.

Tapping mode AFM trabaja haciendo barrer la punta sobre la superficie de la muestra mediante un "golpeteo" suave ocasionado por la oscilación del *cantilever*. La frecuencia de oscilación puede ser la de resonancia o cualquier otra. Si la frecuencia es

la de resonancia o está cerca de ella, el *cantilever* oscila con una amplitud que varía típicamente entre 20 y 100 nm.

En este modo, el parámetro de ajuste le indica al lazo de realimentación que la amplitud de oscilación del *cantilever* permanezca constante pidiendo que la desviación estándar en la dirección ***z*** (RMS) de la señal no varíe para cada punto (x,y) de la superficie de la muestra. De esta manera, se tiene una interacción constante entre la punta y la muestra durante el proceso de construcción de la imagen topográfica.

En este tipo de modo también puede efectuarse la operación tanto en medio ambiente como en líquido.

Además, este modo posee una alta resolución lateral (de 1 a 5 nm), las fuerzas aplicadas son más bajas produciendo menor daño a las muestras blandas, y las fuerzas laterales son virtualmente eliminadas con lo cual la punta no raspa la muestra.

Por último, la velocidad de barrido para este modo es levemente menor que en el caso de *contact mode AFM*.

3.2.1.2. Punta y cantilever

La punta y el *cantilever* deben satisfacer varios requisitos ya que sus propiedades y dimensiones juegan un rol importante en la sensibilidad y resolución del AFM [15-17]:

(i) El *cantilever* tiene que ser flexible y resistente, con una constante elástica de 10^{-2} a 10^{2} N/m. De esta manera, es posible detectar un cambio en la fuerza de una fracción de nN.

(ii) La frecuencia de resonancia del *cantilever* debe ser lo suficientemente alta como para seguir el contorno de la superficie a estudiar y no ser susceptible a inestabilidades vibracionales. En una aplicación típica, la frecuencia de la señal de corrugación durante un barrido es de hasta unos pocos kHz. Entonces, la frecuencia natural de un *cantilever* debe ser mayor a 10 kHz.

(iii) Para cumplir con los requisitos (i) y (ii), el *cantilever* debe ser delgado y corto, respectivamente. Es decir que sus dimensiones deben estar en el rango de los μm.

(iv) En las direcciones vertical y horizontal, la rigidez debería ser muy diferente, ya que sino se podrían producir distorsiones en la imagen.

(v) Se debe tener una punta aguda al final del *cantilever* para proveer una interacción

bien definida con la superficie de la muestra, preferiblemente con un solo átomo en el ápice. Además se pretende que las paredes de la punta sean extremadamente suaves y con una pendiente de ~55°, lo cual facilita la baja fricción del deslizamiento de la punta sobre las superficies rugosas.

Según el modo de AFM que se utilice, la punta y el *cantilever* están hechos de distintos tipos de materiales. Para *contact mode AFM*, se usa nitruro de silicio (Si_3N_4) y existen cuatro geometrías distintas, con lo cual se tienen cuatro constantes elásticas diferentes. En el caso de *tapping mode AFM*, la punta y el *cantilever* se fabrican a partir de un único cristal de Si. En la Tabla 3.1 se exponen algunas de las características típicas de estos dos tipos de puntas.

Tabla 3.1. *Características típicas de los dos tipos de punta y cantilever utilizados en el microscopio AFM.*

Característica	**Si_3N_4**	**Si**
Constante elástica (*k*) [N/m]	0.06, 0.12, 0.32, 0.58	20 - 100
Radio de curvatura de la punta [nm]	20 - 60	5 –10
Longitud del *cantilever* [μm]	100 y 200	125
Frecuencia de resonancia [kHz]	13 –14, 27	200 – 400

3.2.1.3. Método de detección de la deflexión del cantilever

Existen varios métodos para la detección de la deflexión del cantilever. Uno de los más importantes y sencillos es el de "deflexión de un haz óptico", el cual se usa tanto para contact mode AFM como para tapping mode AFM, y es el adoptado en el microscopio utilizado en este trabajo.

Este método consiste básicamente en detectar la reflexión de un haz de luz producida por un pequeño espejo colocado sobre la superficie del cantilever. El haz de luz proviene típicamente de un diodo láser de estado sólido y, luego de reflejarse en el espejo, es receptado por un detector sensible de posición formado por dos fotodiodos. El desplazamiento angular del cantilever hace que uno de los fotodiodos colecte más luz que el otro produciendo una señal de salida que es proporcional a la deflexión del cantilever. Esta señal de salida consiste en la diferencia entre las señales de los dos

fotodiodos y es colectada por un amplificador diferencial. Este detector permite sensar deflexiones del cantilever menores a 1 Å. La Figura 3.4 muestra un esquema de la detección de la deflexión del cantilever efectuada mediante la deflexión de un haz óptico [16].

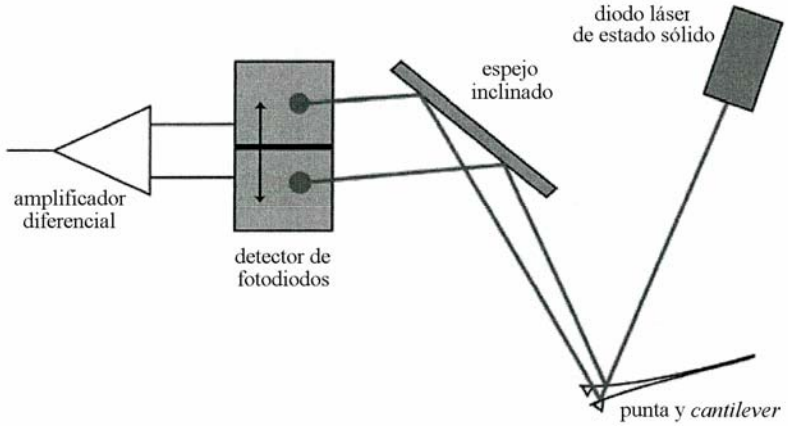

Figura 3.4. *Esquema de la detección de la deflexión del cantilever mediante la deflexión de un haz óptico.*

3.2.2. Desarrollo Experimental

Se estudió la morfología superficial de las películas de C depositadas con energías de 100 a 500 eV sobre substratos de *c*-Si recubiertos por una delgada capa de *a*-Si. Para realizar una comparación con las películas producidas, también se analizó la superficie de una película de C_{60} prístino depositada sobre un substrato de *c*-Si. Para ello se empleó un microscopio AFM comercial (*Digital Instruments Nanoscope III*) perteneciente al Centro de Microscopías Avanzadas de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales (UBA). Este microscopio posee un área (*x*,*y*) total de barrido de 150 x 150 μm^2. Con el fin de evitar la humedad en las muestras, éstas se colocaron en una atmósfera de gas de N. La Figura 3.5 muestra un esquema de la disposición de los elementos principales que forman el microscopio AFM utilizado en este trabajo.

Se realizaron pruebas de medición sobre las muestras usando, en primer lugar, la técnica de *tapping mode AFM* con el objeto de poder alcanzar mayor resolución ya que la punta tiene menor radio de curvatura que para la técnica de *contact mode AFM*. Sin embargo, para el primer modo la mayoría de las imágenes presentaron distorsiones y

ruido. Entonces se utilizó en prácticamente todos los casos el segundo modo con una punta y un *cantilever* de Si_3N_4 de $k = 0.32$ N/m. Sólo para la película de C_{60} prístino fue posible obtener una imagen nítida usando la técnica de *tapping mode AFM*, en donde se usó una punta y *cantilever* de Si de $k = 40$ N/m.

Para las distintas muestras estudiadas se tomaron imágenes con una frecuencia de barrido de 2 Hz y de diferentes tamaños en el plano (x,y) que variaban entre 10 nm x 10 nm a 1 μm x 1 μm.

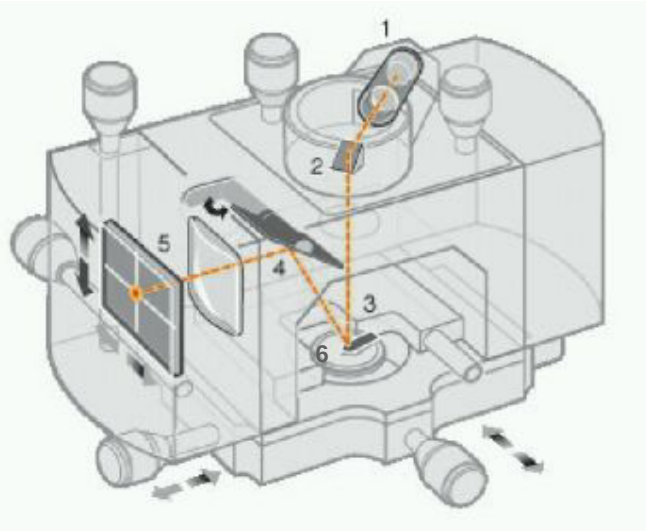

Figura 3.5. *Disposición de los elementos principales que forman el microscopio AFM utilizado: 1- láser; 2- espejo; 3- cantilever; 4- espejo inclinado; 5- fotodetector; y 6- portamuestras.*

3.2.3. Resultados

En las imágenes de todas las muestras analizadas, se observaron "islas" o "picos" distribuidos sobre toda la superficie de las muestras sin una orientación específica, con pendientes pronunciadas y algunos de ellos se encuentran superpuestos. A medida que aumenta la energía de depósito, los picos se van ensanchando y sus cimas se van redondeando.

Para el caso del C_{60} prístino, el ancho a mitad de altura de los picos (FWHM: *Full Width at Half Maximum*) promedio, analizado en una superficie máxima de 500 nm x 500 nm, es de ~36 nm. Para la escala más pequeña empleada en este caso (20 nm x 20 nm), no se pudieron resolver las moléculas de C_{60} dentro de las islas.

En cuanto a las películas de C obtenidas para distintas energías de depósito, las

muestras pueden clasificarse en dos tipos: películas depositadas con energías menores a 300 eV, y películas depositadas con energías mayores e iguales a 300 eV. Para la primera región de energías, el valor de FWHM promedio es de ~110 nm, mientras que para la segunda es de ~180 nm. En ambas regiones de energía se estudiaron las imágenes tomadas en una superficie máxima de 1 μm x 1 μm.

Las Figuras 3.6(a), (b) y (c) muestran las imágenes tridimensionales más representativas, en donde se observa más claramente la formación de picos, obtenidas mediante el AFM de las películas de C_{60} prístino, y de las películas producidas con energías de depósito < 300 eV y ≥ 300 eV, respectivamente. Para el caso de bajas energías, la imagen corresponde a una película depositada a 200 eV, mientras que para el caso de energías mayores, la imagen pertenece a una película depositada a 400 eV.

A partir de estas imágenes también se estimó la densidad de islas (cantidad de islas por área) en cada uno de los tres casos. Se obtuvo que, para la película de C_{60} prístino, dicha densidad es de ~200 islas/μm^2; mientras que para las películas depositadas a energías < 300 eV y ≥ 300 eV, es de ~70 y ~60 islas/μm^2, respectivamente. Estos dos últimos valores representan un promedio de las densidades obtenidas para las distintas energías de depósito comprendidas en cada una de estas regiones.

Por otro lado, la altura de dichos picos representa la rugosidad que presentan las películas, la cual no es uniforme. Esto también se puede observar en las Figuras 3.7(a), (b) y (c), en donde se muestra un perfil típico realizado a lo largo de las líneas marcadas por una flecha en sus correspondientes imágenes bidimensionales, que corresponden a las Figuras 3.6(a), (b) y (c), respectivamente. Es posible estimar la rugosidad de las películas calculando la desviación estándar en la dirección ***z*** (RMS). De esta manera, se obtuvo que para la película de C_{60} prístino el valor de RMS es de ~20 nm, mientras que para las muestras producidas con las distintas energías, es de ~30 nm.

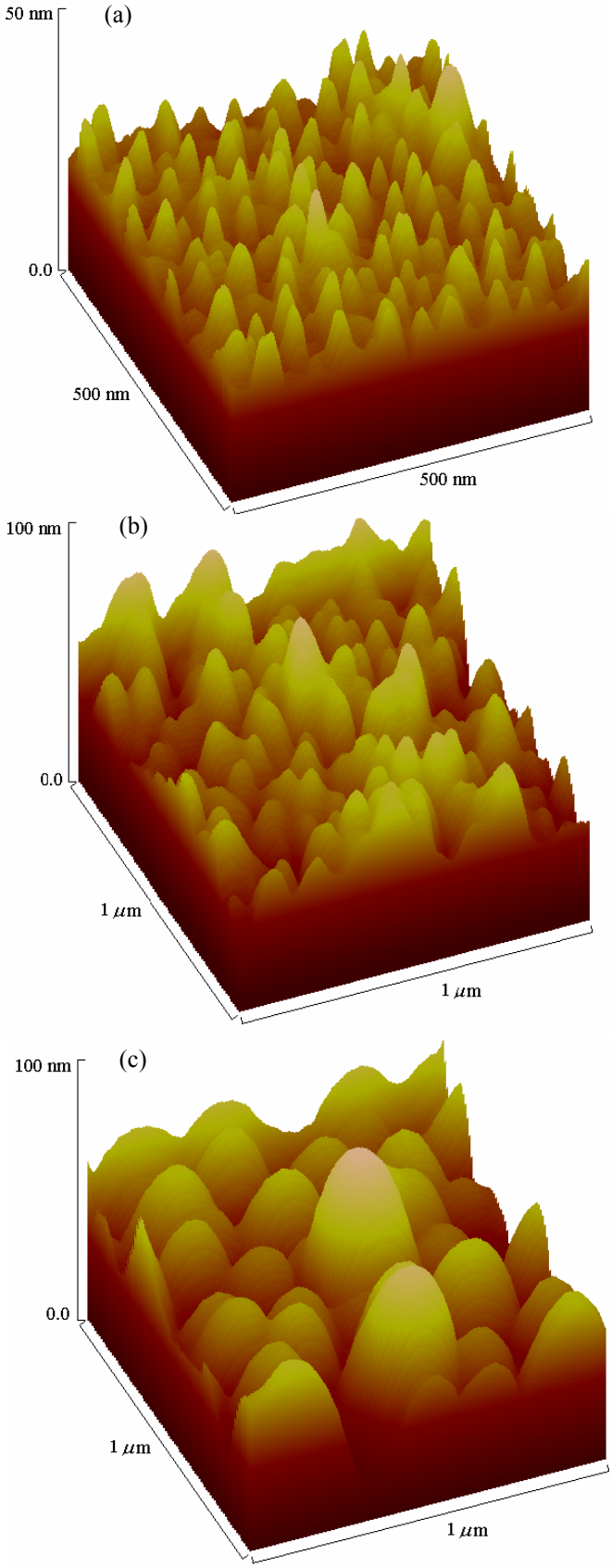

Figura 3.6. *Imágenes topográficas tridimensionales, obtenidas mediante el AFM, de las películas: (a) de C_{60} prístino, (b) depositadas con energías < 300 eV; y (c) depositadas con energías ≥300 eV. El área de barrido en el plano (x,y) en (a) es de 500 nm x 500 nm, mientras que en (b) y (c) es de 1 μm x 1 μm.*

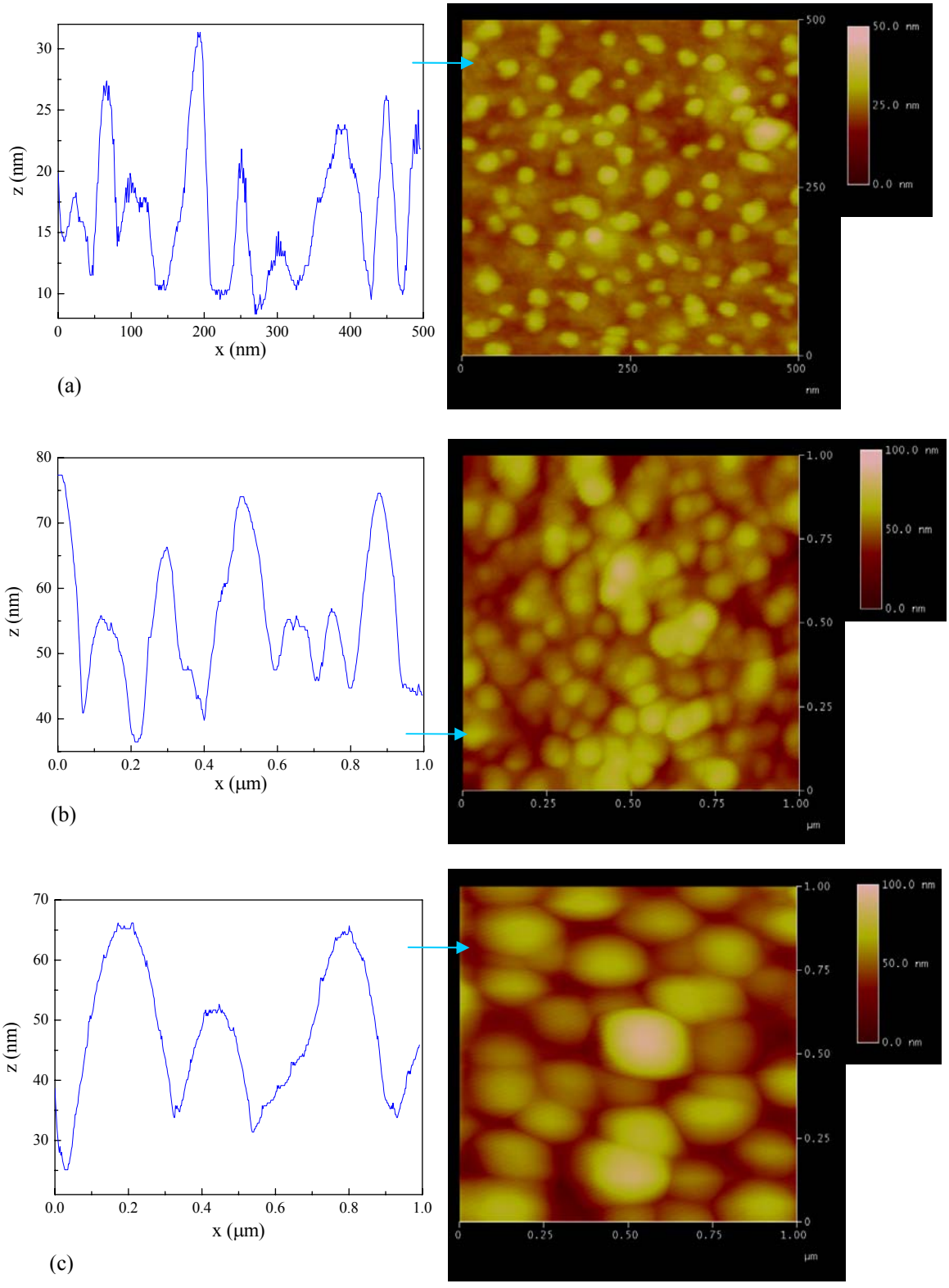

Figura 3.7. *Perfiles obtenidos a lo largo de las líneas marcadas por una flecha en las correspondientes imágenes bidimensionales, obtenidas mediante el AFM, para las películas: (a) de C_{60} prístino, (b) depositadas con energías < 300 eV; y (c) depositadas con energías ≥ 300 eV. En las imágenes bidimensionales, el área de barrido en el plano (x,y) en (a) es de 500 nm x 500 nm, mientras que en (b) y (c) es de 1 μm x 1 μm*

3.2.4. Discusión

Las imágenes de AFM muestran la formación de islas o picos sobre la superficie de las películas, lo cual indica que se produjo alguna clase de nucleación que no tiene ninguna estructura específica. Este comportamiento también se observó en otras películas delgadas producidas con moléculas de C_{60} mediante otros métodos [7,8,10,18-20].

Estos picos presentan cambios según la energía de depósito, que se reflejan en el tamaño, en la cantidad y en la forma de los mismos. Teniendo en cuenta estos cambios estructurales, es posible clasificar a las películas básicamente en tres regiones: películas de C_{60} prístino, películas depositadas a energías menores a 300 eV y películas depositadas a energías mayores e iguales a 300 eV.

Comparando los tres casos, se tiene que la densidad de picos disminuye a medida que aumenta la energía de depósito, mientras que el ancho de los mismos crece y sus cimas se van redondeando.

En el caso de las películas de C_{60} prístino no se pudieron resolver las moléculas de C_{60} existentes dentro de las islas en la menor de las escalas analizadas (20 nm x 20 nm), a pesar de que se usó la técnica de *tapping mode AFM*, en donde la punta tiene el menor radio de curvatura (5-10 nm). Esto podría atribuirse a que el radio de curvatura no era aún lo suficientemente pequeño como para detectar una molécula de 0.7 nm de diámetro. Sin embargo, quizás sería posible distinguirla si se encontrara aislada de las otras moléculas. Esto indicaría que las moléculas de C_{60} no están aisladas, sino que se encuentran aglomeradas en los sitios de nucleación. Lo mismo ocurriría en el caso de las películas depositadas a energías menores a 300 eV, en donde, por lo que se expondrá en las secciones 3.5 y 3.6 (espectroscopias Raman y por aniquilación de positrones, respectivamente), todavía las mayoría de las moléculas prácticamente no se rompieron. Para las películas depositadas a energías más altas, las moléculas de C_{60} perdieron su identidad y las islas estarían formadas mayormente por átomos o pequeñas moléculas de C. A medida que aumenta el rompimiento de las moléculas, se produciría un mejor acomodamiento de los átomos de C sobre el substrato formando islas o picos cada vez más anchos en los sitios de nucleación.

Finalmente, la nucleación producida constituye la rugosidad de las películas, la cual no es uniforme y no depende de la energía de depósito. Sólo se puede diferenciar,

teniendo en cuenta el valor de RMS, entre las películas de C_{60} prístino y las depositadas con energía. En los dos casos, los valores de RMS estimados representan entre un 10 y 20%, y entre un 10 y 30% del espesor de las películas, respectivamente.

3.3. Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

La técnica de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS: *X-ray Photoelectron Spectroscopy*) permite principalmente analizar la composición química en la superficie de un material.

Este método de análisis se utilizó ampliamente sobre distintos tipos de materiales, en particular en películas formadas por C. Por ejemplo, se estudiaron las modificaciones químicas producidas sobre películas de SiC [21] debidas a la oxidación al doparlas con O; se analizó la impregnación de H en películas de SiC-C [22]; se caracterizó la estructura de ligaduras en películas de CN_x [23]; se estudió la composición de películas de Ge/C:H [24]; se mostró que es posible incorporar Si a una matriz de *a*-C en películas de Si_xC_{1-x} (x = 0.3-0.7) [25]; etc.

En esta sección se presentan los estudios realizados con la técnica de XPS sobre las películas de C obtenidas a partir de un haz de C_{60}^+, con el propósito de investigar la composición química de la superficie de las mismas, y en consecuencia, la existencia de contaminantes. Además, se analiza la formación de una interfaz entre la película y el substrato mediante los enlaces producidos entre los elementos constitutivos de las muestras [26].

3.3.1. Introducción

La técnica de XPS fue desarrollada a mediados de 1960 por Kai Siegbahn y su grupo de investigación en la Universidad de Uppsala en Suiza. Luego, en 1981, Siegbahn ganó el premio Nobel de Física por su trabajo en XPS.

El estudio de superficies mediante XPS consiste básicamente en irradiar un

sólido, ubicado en una cámara de ultra alto vacío, con rayos X monocromáticos de baja energía, y analizar los electrones emitidos dependiendo de su energía [27]. La Figura 3.8 muestra un esquema de un típico espectrómetro fotelectrónico de rayos X.

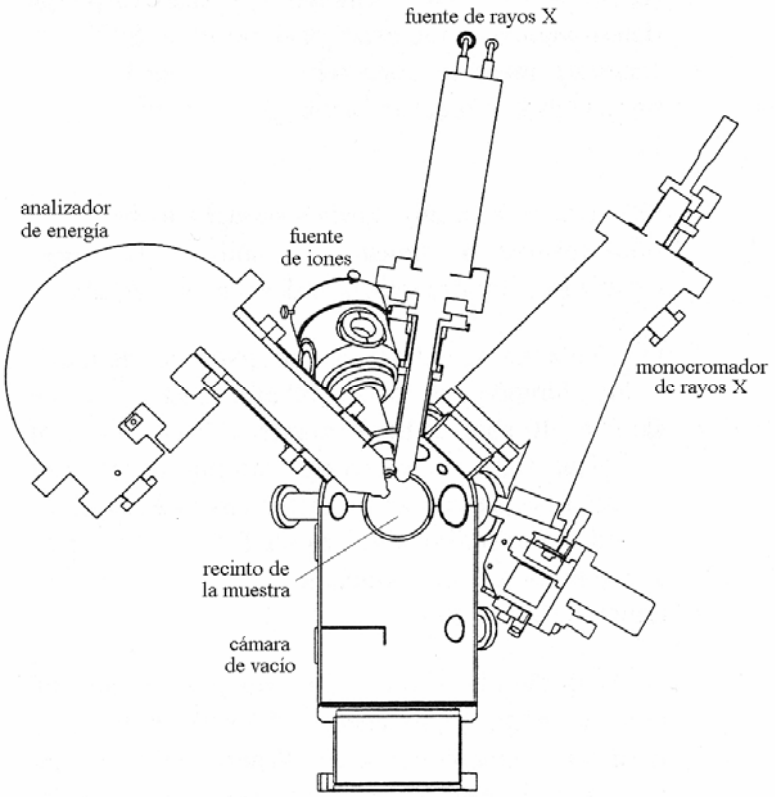

Figura 3.8. *Esquema de un típico espectrómetro fotoelectrónico de rayos X.*

Dado que los fotones tienen un poder limitado de penetración en un sólido (~1-10 μm), ellos interactúan con los átomos en la región superficial, causando que se emitan electrones mediante el efecto fotoeléctrico. Entonces, los electrones emitidos tienen una energía cinética (*KE*) dada por:

$$KE = h\nu - BE - \phi_s \qquad (3.2)$$

donde $h\nu$ es la energía del fotón, *BE* es la energía de ligadura del orbital atómico a partir del cual se origina el electrón, y ϕ_s es la función trabajo.

Habitualmente se usa radiación Mg Kα ($h\nu$ = 1253.6 eV), Al Kα ($h\nu$ = 1486.6 eV) o Al Kα ($h\nu$ = 1486.7 eV).

La energía de ligadura puede ser considerada como la diferencia de energía entre

los estados inicial y final luego de que el fotoelectrón salió del átomo. Debido a que hay una variedad de estados finales posibles de los iones para cada tipo de átomo, existe una variedad de energías cinéticas correspondientes de los electrones emitidos. Además, para cada estado final se tiene una probabilidad o sección eficaz diferente.

Los electrones que salen de la muestra se detectan, dependiendo de su energía cinética, mediante un espectrómetro de electrones. El analizador de energía opera usualmente aceptando a aquellos electrones que tienen una energía ubicada dentro de un rango determinado, al cual se lo asigna como "energía de paso". Antes de entrar al analizador de energía, los electrones que llegan son ajustados a esta energía de paso, la cual está fija para poder mantener una resolución constante de energía. El barrido para diferentes energías se realiza aplicando un campo electrostático antes del analizador. Este voltaje de retardo puede variarse desde 0 hasta y por encima de la energía del fotón. Los electrones se detectan como eventos discretos y como resultado se obtiene un espectro que muestra la cantidad de electrones detectados por intervalo de energía en función de su energía cinética.

Como cada elemento tiene un conjunto único de energías de ligadura, entonces cada elemento tiene un único espectro. En el caso en que se tenga una mezcla de elementos individuales, el espectro resultante es aproximadamente la suma de los picos de dichos elementos. En consecuencia, la técnica de XPS puede utilizarse para identificar y determinar la concentración de elementos en la superficie.

Las variaciones producidas en las energías de ligadura elementales (corrimientos químicos) suceden a partir de las diferencias en el potencial químico y en la polarizabilidad de los compuestos. Estos corrimientos químicos pueden ser usados para identificar el estado químico de los materiales a estudiar.

3.3.2. Desarrollo Experimental

Se realizaron mediciones de XPS en las películas depositadas con energías de 200, 500 y 1000 eV sobre substratos de *c*-Si, y en películas depositadas a 1000 eV sobre substratos de *c*-Ge. Se utilizaron películas con un espesor $< 1\ \mu$m con el objeto de analizar la existencia de una interfaz entre la película y el substrato, además de estudiar la composición química superficial de las muestras.

Para efectuar las mediciones se empleó un espectrómetro ESCA III Mark 2 perteneciente al Laboratorio de Superficies de la Unidad de Actividad de Materiales del Centro Atómico Constituyentes (CNEA). Se usó la línea Mg Kα ($h\nu$ = 1253.6 eV) como radiación incidente y el espectrómetro se calibró asumiendo que la energía de ligadura del pico de Au $4f_{7/2}$ está a 84 eV con respecto al nivel de Fermi.

Tanto para las películas depositadas sobre substratos de *c*-Si como para las depositadas sobre substratos de *c*-Ge, primero se tomaron espectros en un amplio rango de energía de ligadura (entre 0 y 1100 eV). Posteriormente, se adquirieron espectros de alta resolución (energía de paso = 20 eV) de los estados electrónicos C 1*s*, Si 2*p* y O 1*s* para las películas depositadas sobre *c*-Si; y de los estados electrónicos C 1*s*, Ge 3*d* y O 1*s* para las películas depositadas sobre *c*-Ge. En ambos casos, estos espectros se efectuaron antes y después de cada una de las cuatro sucesivas aplicaciones de *sputtering* de Ar^+ realizadas sobre las muestras. Los iones de Ar se bombardearon usando una tensión de 6 kV y una corriente de 2 μA durante una determinada cantidad de tiempo: 30 s para la 1° aplicación; 60 s para la 2° aplicación; 180 s para la 3° aplicación; y 300 s para la 4° aplicación.

Los picos y bandas de los espectros resultantes se ajustaron mediante funciones gaussianas con el fin de identificar los elementos existentes en la superficie del material.

3.3.3. Resultados

La Figura 3.9 muestra los espectros de XPS obtenidos en el rango amplio de energías de ligadura para las películas de C depositadas a 1000 eV sobre substratos de *c*-Si y de *c*-Ge antes de realizar las aplicaciones de *sputtering* de Ar^+. En el espectro correspondiente al substrato de *c*-Si, se observan los picos de los estados electrónicos Si 2*p*, C 1*s* y O 1*s*. El mismo tipo de espectro también se obtuvo para las películas depositadas a 200 y 500 eV. En el caso del substrato de *c*-Ge, se pueden ver los picos de los estados electrónicos Ge 3*d*, C 1*s* y O 1*s*.

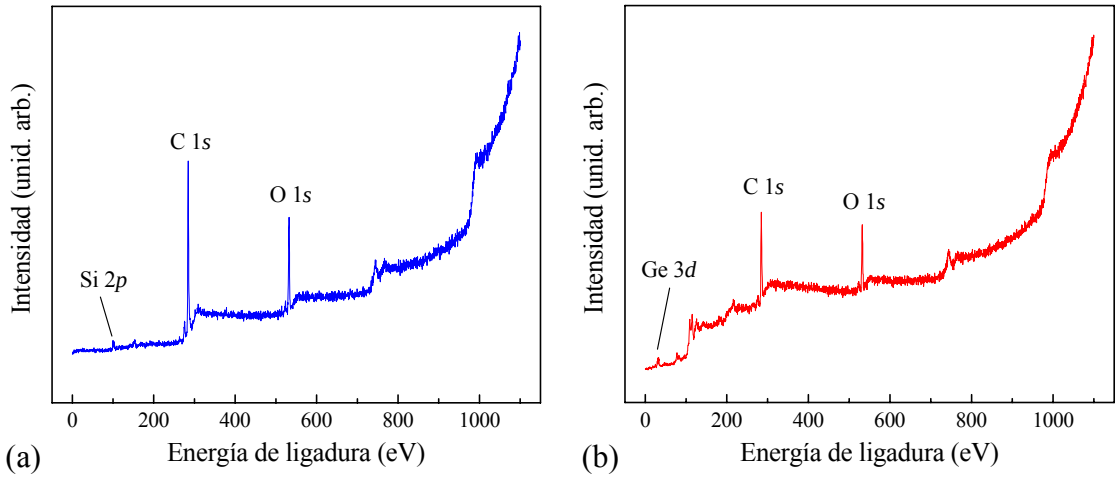

Figura 3.9. *Espectros de XPS obtenidos en el rango amplio de energías de ligadura para las películas de C depositadas a 1000 eV sobre substratos de (a) c-Si, y (b) c-Ge.*

Para las películas depositadas sobre substratos de *c*-Si, el espectro de alta resolución del estado C 1*s*, realizado antes del primer *sputtering* de Ar^+, se puede descomponer en dos picos ubicados en (284.57 ± 0.06) eV y (285.92 ± 0.05) eV que corresponden a configuraciones C-C y C-O, respectivamente [21,25,27-29]. Después del primer *sputtering* de Ar^+, las áreas de estos picos disminuyen y aparece un nuevo pico en (283.83 ± 0.04) eV correspondiente a configuraciones C-Si [21,25,28,29], debido al delgado espesor de la película. A medida que se realizan las siguientes aplicaciones de *sputtering*, el área de los picos C-C y C-O disminuye, mientras que la del pico C-Si aumenta.

En el caso del estado Si 2*p*, el espectro obtenido antes del primer *sputtering* se puede descomponer en cuatro picos ubicados en (99.03 ± 0.06) eV, (100.2 ± 0.2) eV, (101.7 ± 0.1) eV y (103.3 ± 0.1) eV que se atribuyen a configuraciones Si-Si, Si-C, O-Si-C y Si-O, respectivamente [21,27,28,30]. A medida que se van efectuando las otras aplicaciones de *sputtering*, el área de los dos primeros picos aumenta y la de los dos últimos disminuye.

Las Figuras 3.10 y 3.11 muestran los espectros de alta resolución con las descomposiciones de los picos para los estados electrónicos C 1*s* y Si 2*p*, respectivamente, antes del primer *sputtering* y luego del último *sputtering*. En todos los casos, el ancho a mitad de altura de cada uno de los picos (FWHM: *Full Width at Half Maximum*) de las diferentes configuraciones es de ~1.7 eV.

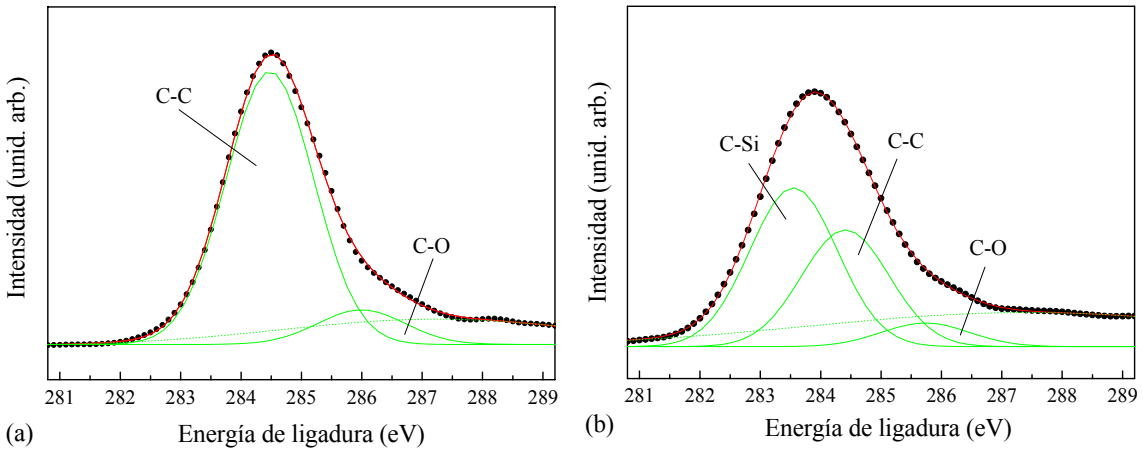

Figura 3.10. *Espectros de XPS de alta resolución del estado electrónico C 1s de las películas de C depositadas a 1000 eV sobre substratos de c-Si obtenidos (a) antes del primer sputtering de Ar^+; y (b) luego del último sputtering de Ar^+. Los círculos negros corresponden a las mediciones y las líneas verdes son la descomposición en picos del ajuste total representado por la línea roja (la línea verde de puntos corresponde al fondo).*

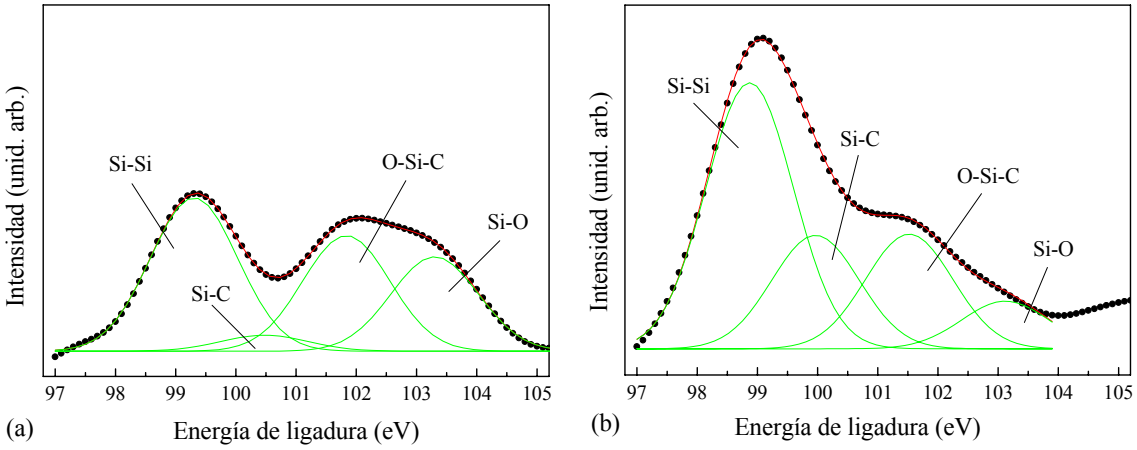

Figura 3.11. *Espectros de XPS de alta resolución del estado electrónico Si 2p de las películas de C depositadas a 1000 eV sobre substratos de c-Si obtenidos (a) antes del primer sputtering de Ar^+; y (b) luego del último sputtering de Ar^+. Los círculos negros corresponden a las mediciones y las líneas verdes son la descomposición en picos del ajuste total representado por la línea roja.*

En el caso de las películas depositadas sobre substratos de *c*-Ge, el espectro del estado C 1*s* presenta un comportamiento similar al correspondiente al substrato de *c*-Si: antes del primer *sputtering*, puede descomponerse en dos picos ubicados en (284.57 ± 0.03) eV y (286.22 ± 0.09) eV, los cuales corresponden a contribuciones C-C y C-O, respectivamente; después del primer *sputtering*, las áreas de estos picos disminuyen y aparece un nuevo pico en (283.75 ± 0.06) eV que corresponde a contribuciones C-Ge [31,32]. A medida que aumenta el número de aplicaciones de

sputtering de Ar^+, el área de los picos C-C y C-O disminuye, mientras que la del pico C-Ge aumenta.

El espectro del estado Ge 3*d* puede descomponerse en tres picos ubicados en (29.1 ± 0.1) eV, (30.8 ± 0.3) eV y en (31.8 ± 0.7) eV, de los cuales el primero corresponde a contribuciones Ge-C, mientras que los otros dos a contribuciones del tipo Ge-O [33]. Luego de las sucesivas aplicaciones de *sputtering*, el área del pico de Ge-Ge aumenta significativamente y las contribuciones debidas al O prácticamente desaparecen.

En las Figuras 3.12 y 3.13 se exponen los espectros de alta resolución con las descomposiciones de los picos para los estados electrónicos C 1*s* y Ge 3*d*, respectivamente, antes del primer *sputtering* y después del último *sputtering* de Ar^+. En todos los casos, el valor de FWHM de los picos, que resultaron de descomponer los estados electrónicos, es de ~1.7 eV.

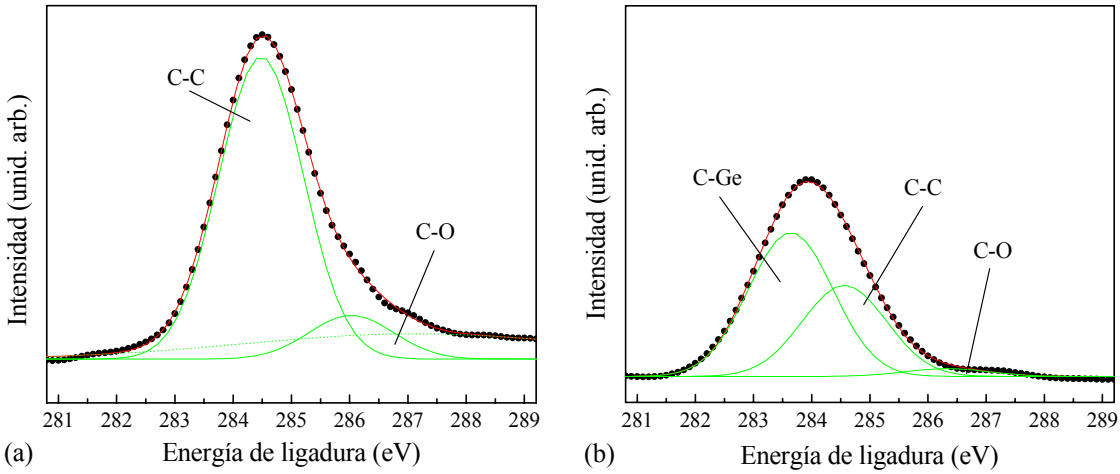

Figura 3.12. *Espectros de XPS de alta resolución del estado electrónico C 1s de las películas de C depositadas a 1000 eV sobre substratos de c-Ge obtenidos (a) antes del primer sputtering de Ar^+; y (b) luego del último sputtering de Ar^+. Los círculos negros corresponden a las mediciones y las líneas verdes son la descomposición en picos del ajuste total representado por la línea roja (la línea verde de puntos corresponde al fondo).*

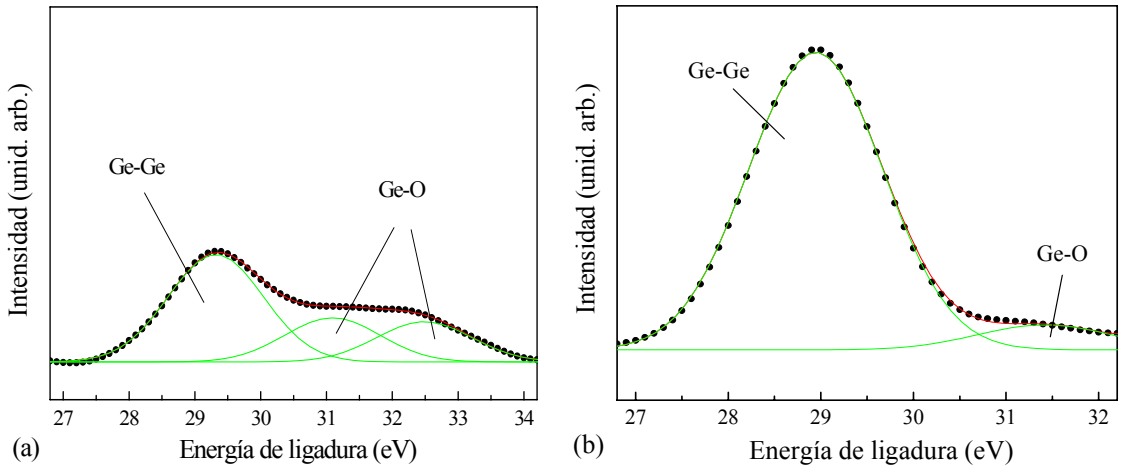

Figura 3.13. *Espectros de XPS de alta resolución del estado electrónico Ge 3d de las películas de C depositadas a 1000 eV sobre substratos de c-Ge obtenidos (a) antes del primer sputtering de Ar^+; y (b) luego del último sputtering de Ar^+. Los círculos negros corresponden a las mediciones y las líneas verdes son la descomposición en picos del ajuste total representado por la línea roja.*

Las disminución de la presencia de O luego de las sucesivas aplicaciones de *sputtering* de Ar^+ también es posible observarla claramente en los espectros de alta resolución del estado O 1s, ya sea para el caso del substrato de *c*-Si como para el de *c*-Ge . La Figura 3.14 muestra los espectros obtenidos antes del primer *sputtering* y luego del último para los dos tipos de substratos.

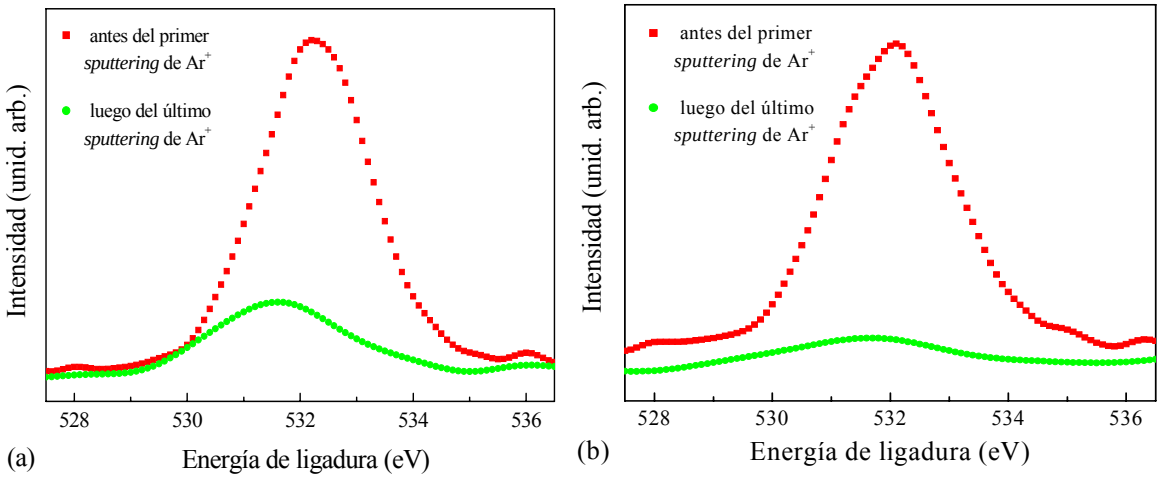

Figura 3.14. *Espectros de XPS de alta resolución del estado electrónico O 1s (antes del primero y luego del último sputtering de Ar^+) de las películas de C depositadas a 1000 eV sobre substratos de (a) c-Si; y (b) c-Ge.*

3.3.4. Discusión

El análisis de los resultados de las mediciones de XPS muestra que las películas, tanto las depositadas sobre substratos de *c*-Si como de *c*-Ge, están contaminadas con O. Sin embargo, esta contaminación sólo es superficial ya que, luego de unas pocas aplicaciones de *sputtering* de Ar^+, la presencia de O disminuye notablemente.

La contribución C-C producida en los espectros del estado C 1*s*, para los dos tipos de substratos, es la misma que se produce en el diamante, en el grafito y en el *a*-C [34,35].

En el caso de las películas depositadas sobre substratos de *c*-Si, a medida que se realizan las aplicaciones de *sputtering*, las contribuciones C-C que aparecen en el espectro del estado C 1*s* disminuyen mientras que las C-Si aumentan. Este comportamiento indica la presencia de una interfaz formada entre la película y el substrato debida a la afinidad existente para formar enlaces entre los átomos de C y de Si [36,37]. Este hecho se ve reforzado por lo observado en el espectro del estado Si 2*p*, en donde las contribuciones Si-C aumentan mientras disminuyen las Si-Si, luego de ir aplicando cada *sputtering*.

Para las películas depositadas sobre substratos de *c*-Ge, también se observa que, a medida que se realizan las aplicaciones de *sputtering*, las contribuciones C-C del estado C 1*s* disminuyen y las C-Ge aumentan. En tanto, en los espectros del estado Ge 3*d* no se observan contribuciones Ge-C. Esto puede atribuirse a que la cantidad de Ge expuesta en las mediciones de XPS es grande respecto a la del C. Asimismo, hay que tener en cuenta que la afinidad para formar enlaces entre átomos de C y de Ge es pequeña, sobre todo comparándola con la existente entre átomos de C y de Si [37,38]. Sin embargo, es factible la existencia de una interfaz entre la película de C y el substrato de Ge debido a las contribuciones C-Ge observadas en el espectro del estado C 1*s*. La presencia de esta interfaz concuerda con los resultados experimentales reportados en otros trabajos [39] y con los obtenidos de las simulaciones numéricas que se detallan en el capítulo 7.

3.4. Espectroscopia por Pérdida de Energía Electrónica (EELS)

La técnica de espectroscopia por pérdida de energía electrónica (EELS: *Electron Energy Loss Spectroscopy*) es actualmente el método preferido para deducir el porcentaje de enlaces sp^2 existente en películas de C. Se observó que dicho porcentaje varía según el método de producción y de la composición de las películas, obteniéndose que las películas de *a*-C:H [40,41], *a*-C:N [42], *a*-$Si_{1-x}C_x$ (x = 0.54-0.71) [43] y *a*-C [44-46] tienen 40-60%, 56-76%, 10-40% y 15-60% de enlaces sp^2, respectivamente.

En esta sección se presenta el análisis de los resultados obtenidos de aplicar esta técnica a las películas de C producidas con un haz de C_{60}^+ para analizar su estructura electrónica y hallar el porcentaje de enlaces sp^2 que poseen [26].

3.4.1. Introducción

La técnica de EELS consiste en analizar la energía de los electrones dispersados inelásticamente luego de que un haz de electrones E_0 incide sobre la superficie de un sólido. En la dispersión inelástica los electrones pierden una determinada cantidad de energía ΔE excitando una transición dominante en el sólido. En consecuencia, se tiene un pico de energía $E_0 - \Delta E$ en la distribución de energía de los electrones emergentes.

Como resultado se obtiene un espectro de excitación en energía. Para pérdidas de energía menores a ~50 eV, el espectro esencialmente da una descripción de las excitaciones de la banda de valencia del sistema. Para pérdidas de energía más altas, se tiene el espectro de excitación dentro de los estados vacíos de la banda de conducción, lo cual da una medida de la densidad de estados (DOS) electrónicos desocupados del material analizado.

Por último, la técnica de EELS se puede aplicar en películas delgadas ya que la profundidad analizada en la muestra es de ~10 Å [40,47].

3.4.2. Desarrollo Experimental

Se realizaron mediciones de EELS en trasmisión sobre las películas obtenidas con energías de depósito de 200, 300 y 800 eV sobre substratos de *c*-Si.

Las mediciones se efectuaron en el Laboratorio de Física de Superficies y Espectroscopia Electrónica del Departamento de Colisiones Atómicas del Centro Atómico Bariloche (CNEA). La experiencia se llevó a cabo en una cámara de alto vacío a una presión de 10^{-10} mbar utilizando un analizador de energía electrostática semi-esférico. Los espectros se adquirieron en los modos normal y derivado. Para este último se utilizó una modulación constante de 2 eV.

3.4.3. Resultados

La Figura 3.15 muestra los espectros de EELS obtenidos en la región del borde *K* del C para las películas depositadas a diferentes energías (200, 300 y 800 eV). También se muestran los correspondientes espectros del grafito y del diamante con el objeto de realizar una comparación.

El pico intenso en ~290 eV en el diamante y en el grafito corresponde a la transición 1*s*-σ^*, mientras que el pico pequeño ubicado en ~285 eV en el grafito corresponde a transiciones 1*s*-π^* [42,45].

En el caso de las películas obtenidas a partir de un haz de C_{60}^+, los picos 1*s*-σ^* y 1s-π* no están resueltos. En consecuencia, se realizó una descomposición numérica de los picos, la cual se muestra en la Figura 3.15 con líneas de puntos. De esta manera, es posible observar en los espectros al pico 1*s*-π^* como un hombro. A partir del área de los picos 1*s*-σ^* y 1*s*-π^*, se estimó la fracción de enlaces sp^2 relativa al grafito (100% de enlaces sp^2) utilizando la siguiente expresión [41]:

$$sp^2 = \frac{\left[\dfrac{área(\pi^*)}{área(\pi^* + \sigma^*)}\right]_{muestra}}{\left[\dfrac{área(\pi^*)}{área(\pi^* + \sigma^*)}\right]_{grafito}} \qquad (3.3)$$

Para las muestras depositadas a 200 eV, se tiene que el porcentaje de enlaces sp^2 es de ~50%, mientras que para energías de depósito más altas se obtuvo que este porcentaje disminuye alcanzando un valor de ~40%.

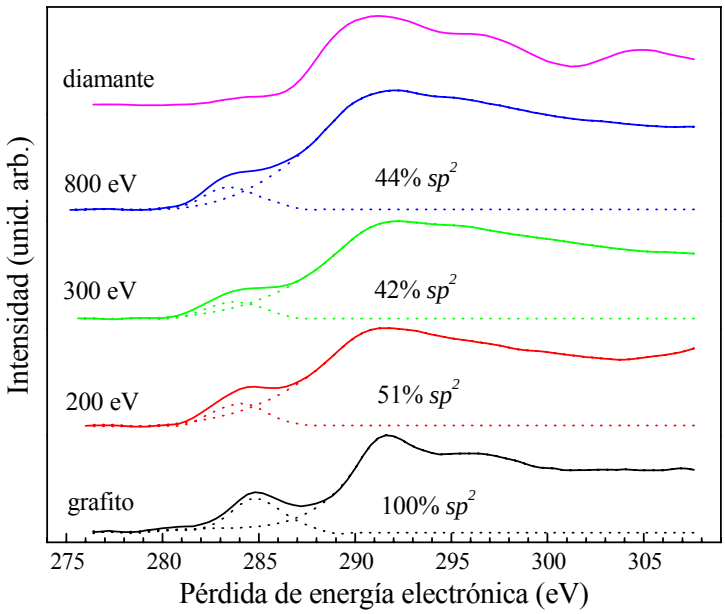

Figura 3.15. *Espectros de EELS en la región del borde K del C para las muestras depositadas a 200, 300, y 800 eV. También se muestran los espectros del grafito y del diamante a fin de realizar una comparación. Las líneas punteadas corresponden a una descomposición numérica de los picos.*

3.4.4. Discusión

Los espectros de EELS de las muestras obtenidas no presentan el mismo comportamiento que los correspondientes a las películas delgadas de C_{60} prístino [48], al grafito y al diamante, ya que en estos casos los picos 1s-σ^* y 1s-π^* están bien definidos, mientras que para las películas depositadas dichos picos no están resueltos. Esto se debe a los efectos de ensanchamiento asociados con la amorfización producida en el material [43]. Estos cambios microestructurales se ponen de manifiesto en mayor medida para energías de depósito iguales y mayores a 300 eV, dado que el porcentaje de enlaces sp^2 cae a un valor de ~40% respecto del grafito.

3.3. Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman es una técnica que se utiliza para estudiar transiciones vibracionales y tiene su origen en la polarización electrónica causada por la luz correspondiente a las regiones del espectro ultravioleta, visible e infrarrojo cercano.

En la actualidad, esta técnica se utiliza ampliamente en ciencia de los materiales, así como también en medicina, biología, mineralogía, farmacología, arte, joyería, ciencia forense, etc. [49]. Además, es posible combinar esta técnica con otras debido a que se trata de un procedimiento no destructivo.

En particular, la espectroscopia Raman es el método más tradicional utilizado para caracterizar materiales formados por C [40,50-52], ya que es posible distinguir claramente los espectros vibracionales correspondientes a sus formas alotrópicas, tanto las que tienen enlaces de tipo sp^3 (diamante), como las de enlaces sp^2 (grafito, fullerenos, nanotubos) o con una mezcla de ellos (*a*-C). Un rasgo importante del espectro Raman es que es muy sensible a los materiales de C que poseen enlaces de tipo sp^2. La sección eficaz de estos materiales es mucho mayor que la del diamante, entonces pequeñas cantidades de, por ejemplo, grafito o *a*-C, mezcladas con diamante se pueden detectar con facilidad.

En esta sección se presentan los estudios efectuados con la técnica de espectroscopia Raman sobre las películas de C producidas usando un haz de C_{60}^+ con el propósito de analizar su microestructura y sus propiedades vibracionales [53].

3.3.1. Introducción

El efecto Raman es un fenómeno que resulta de la dispersión inelástica producida por la interacción de la luz con el movimiento vibracional y/o rotacional de las moléculas que forman la materia. Este tipo de dispersión fue predicha en forma teórica por Brillouin en 1922 y por Smekal en 1923; mientras que la primera observación experimental de la dispersión inelástica de la luz fue hecha por Raman y Krishman en 1928. A pesar del entusiasmo inicial producido por este descubrimiento, la aplicación espectroscópica del efecto Raman progresó lentamente hasta que, a principios de los años 60', la invención del láser produjo el renacimiento de la

espectroscopia Raman debido a que constituyó la fuente ideal para esta técnica [49].

Si una molécula o estructura cristalina es irradiada por luz monocromática de frecuencia ν y vector de onda $\boldsymbol{k}$, entonces, debido a la polarización electrónica inducida en la molécula por el haz incidente, se dispersa luz con frecuencias ν y $\nu \pm \nu_i$, donde ν_i representa la frecuencia vibracional de la molécula o de los átomos de la estructura (fonones). La luz dispersada con frecuencia ν tiene vector de onda $\boldsymbol{k}$ y corresponde a una colisión elástica entre el fotón incidente y los átomos. Este fenómeno se conoce como "dispersión Rayleigh". En cambio, la luz dispersada con frecuencias $\nu \pm \nu_i$ posee vectores de onda $\boldsymbol{k} \pm \boldsymbol{k_i}$ (donde $\boldsymbol{k_i}$ es el vector de onda de los fonones) y corresponde a una colisión inelástica. En este caso, el fenómeno se llama "dispersión Raman". En consecuencia, un espectro Raman se presenta como "corrimientos" de la frecuencia incidente en las regiones del espectro ultravioleta, visible e infrarrojo cercano.

Aunque la dispersión Raman es mucho más débil que la Rayleigh (por un factor de 10^{-3} a 10^{-5}), es posible observarla usando una fuente intensa de excitación, como por ejemplo, un láser. Éste provee luz monocromática coherente y de alta intensidad en un amplio rango de longitudes de onda.

El origen de los espectros Raman puede explicarse utilizando una teoría clásica elemental. Si se tiene una onda de luz de frecuencia ν con un campo eléctrico E, entonces

$$E = E_0 \cos(2\pi\nu t) \tag{3.4}$$

donde E_0 es la amplitud y t es el tiempo. Si una molécula diatómica es irradiada por esta luz, se induce un momento dipolar P que está dado por

$$P = \alpha E = \alpha E_0 \cos(2\pi\nu t) \tag{3.5}$$

donde α es una constante de proporcionalidad llamada "polarizabilidad". Si la molécula está vibrando con frecuencia ν_i, el desplazamiento nuclear q se escribe como

$$q = q_0 \cos(2\pi\nu_i t) \tag{3.6}$$

donde q_0 es la amplitud vibracional. Para pequeñas amplitudes de vibración, α es una función lineal de q. Entonces,

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q}\right)_0 q \tag{3.7}$$

donde α_0 es la polarizabilidad en la posición de equilibrio y $(\partial\alpha/\partial q)_0$ es la velocidad de cambio de α con respecto al cambio en q, evaluado en la posición de equilibrio. Combinando las ecuaciones (3.5) a (3.7), se tiene que

$$P = \alpha E_0 \cos(2\pi\nu t) + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial \alpha}{\partial q}\right)_0 q_0 E_0 \{\cos[2\pi(\nu + \nu_i)t] + \cos[2\pi(\nu - \nu_i)t]\} \tag{3.8}$$

De acuerdo a la teoría clásica, el primer término describe un dipolo oscilando el cual irradia luz de frecuencia ν (dispersión Rayleigh). El segundo término corresponde a la dispersión Raman de frecuencias $\nu + \nu_i$ ("anti-Stokes") y $\nu - \nu_i$ ("Stokes"). Si $(\partial\alpha/\partial q)_0$ es cero, el segundo término desaparece y entonces la vibración no corresponde a un modo óptico activo Raman salvo que la polarizabilidad cambie durante la vibración.

En la Figura 3.16 se muestran los mecanismos de dispersiones Rayleigh y Raman (Stokes y anti-Stokes) producidas a partir de una fuente de excitación de frecuencia ν. En el caso de las líneas Stokes, la molécula que inicialmente se encuentra en el estado $\nu = 0$ es excitada al estado $\nu = 1$ por dispersión de la luz de frecuencia $\nu - \nu_i$. En cambio, las líneas anti-Stokes se producen cuando la molécula que está inicialmente en el estado $\nu = 1$ dispersa radiación de frecuencia $\nu + \nu_i$ y vuelve al estado $\nu = 0$. Dado que la población de moléculas es mayor en el estado $\nu = 0$ que en $\nu = 1$ (ley de distribución de Mawell-Boltzmann), las líneas Stokes son siempre más intensas que las anti-Stokes. En consecuencia, las líneas Stokes son las que se suelen medir en espectroscopia Raman [49,54,55].

En una muestra cristalina, el espectro Raman resultante depende de la estructura y geometría del cristal, y consiste en picos angostos centrados en las frecuencias de los modos ópticos Raman debido a la simetría de traslación que poseen los cristales. En general suelen utilizarse longitudes de onda de la luz incidente correspondientes a la zona del visible, aunque también puede hacerse espectroscopia Raman en el rango del utravioleta. Estas longitudes de onda son mucho mayores que las dimensiones características de la celda unidad de un cristal, y en consecuencia por espectroscopia

Raman sólo se observan fonones con vector de onda $k \sim 0$, el cual corresponde al centro de la zona de Brillouin. Es decir, si el vector de onda del fotón incidente es del orden de 10^5 cm^{-1}, el vector de onda del fonón creado o aniquilado en el proceso está entre 0 y 10^5 cm^{-1}, mientras que la zona de Brillouin tiene un tamaño del orden de 10^8 cm^{-1}. Por lo tanto, se puede afirmar que los fonones observados corresponden a la parte central de la zona.

En el caso de microcristales, las reglas de selección se relajan y es posible la participación de fonones cercanos al borde de zona con $\Delta k_i \sim 2\pi/d$ (donde d es el tamaño del cristal) [56,57].

En materiales amorfos, $\Delta k_i \sim 1/a$ (donde a es la longitud de enlace) y hay una pérdida completa de la periodicidad, permitiendo que todos los fonones (con cualquier vector de onda) puedan contribuir al espectro. En este caso, se tiene un espectro continuo en donde la intensidad de los picos refleja la densidad de estados vibracionales del material [40].

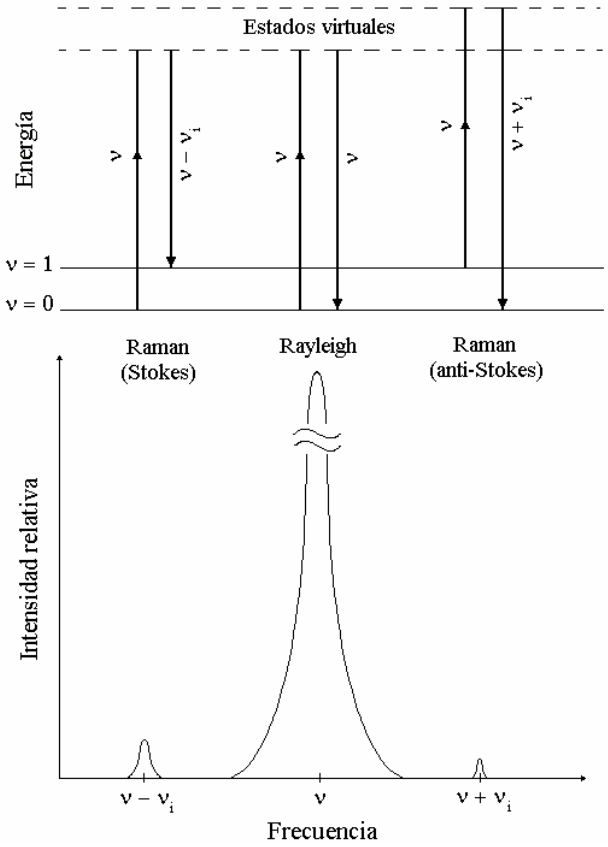

Figura 3.16. *Esquemas del mecanismo y del espectro correspondientes a las dispersiones Rayleight y Raman (Stokes y anti-Stokes).*

Para obtener los espectros Raman, en general los equipos utilizados constan de los siguientes componentes principales: una fuente de excitación, un sistema de iluminación de muestras y un sistema colector de la luz dispersada, un soporte de muestras, un monocromador o espectrógrafo, y un sistema de detección de la luz dispersada (detector, amplificador y dispositivo de salida). En la Figura 3.17 se muestra un esquema de un típico espectrómetro Raman [58].

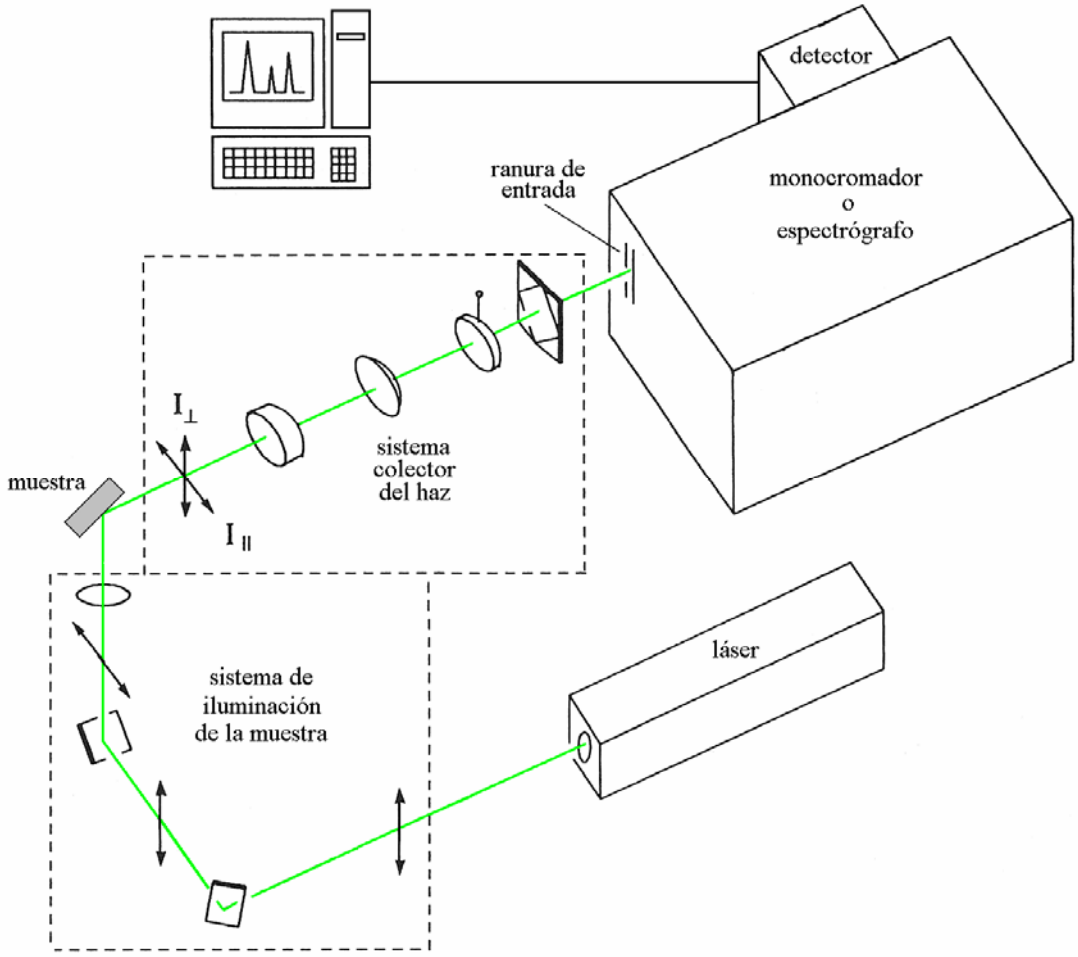

Figura 3.17. *Esquema de un típico espectrómetro Raman.*

3.3.2. Desarrollo Experimental

Se realizaron espectros Raman de las películas de C obtenidas para distintas energías de depósito (de 100 a 2000 eV) y sobre diferentes substratos. Además, se adquirieron espectros para algunas de las formas alotrópicas del C (diamante, μc-

grafito, *a*-C y C_{60} prístino) con el objeto de compararlos con los correspondientes a las películas, y se tomaron espectros de los substratos utilizados (*c*-Si, *c*-Cu, *a*-Si y *c*-Ge) con el fin de identificarlos en los espectros obtenidos para las películas. En todos los casos, se realizaron espectros en varias zonas de las muestras para analizar la representatividad de los resultados.

Los espectros de las muestras se obtuvieron, en primer medida, utilizando un espectrómetro comercial Jarrell-Ash 25-300 equipado con un fotomultiplicador como detector. Como fuente de excitación se usó un láser de Ar^+ con longitud de onda de 514.4 nm (verde), produciendo sobre la muestra un haz de 1 mm de diámetro aproximadamente. Para la excitación y recolección de la luz dispersada se empleó una configuración óptica con una geometría de dispersión de 90°.

Para obtener la menor pérdida posible de señal en el detector durante la adquisición de los espectros, se utilizó la máxima abertura en la ranura de entrada del espectrómetro (20 cm^{-1}). Sin embargo, esto provoca una disminución en la resolución. En consecuencia, se usaron las velocidades más bajas de adquisición: 20 cm^{-1}/min y 50 cm^{-1}/min.

Debido a que en muchos de los casos se obtuvieron espectros con alto nivel de ruido, fue necesario promediar varios espectros realizados en el mismo punto de la muestra y bajo las mismas condiciones de adquisición.

Con el objeto de obtener espectros con mayor velocidad, con mayor resolución y con una señal con muy bajo nivel de ruido, se realizaron mediciones sobre las muestras utilizando otros dos espectrómetros Raman equipados con un detector CCD (*charge-coupled device*). Uno de ellos es un espectrómetro triple Jobin-Yvon T64000 perteneciente al Laboratorio de Propiedades Ópticas del Centro Atómico Bariloche (CNEA). El otro es un espectrómetro Jobin-Yvon T64000 equipado con un objetivo microscópico Olympus BX41 ubicado en el *Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique, Institut National Polytechnique de Grenoble* (Grenoble, Francia).

En todas las mediciones realizadas se tuvo en cuenta que la temperatura alcanzada en la muestra, debida al haz de láser incidente, puede modificar las propiedades del material, lo cual se refleja en los espectros Raman mediante corrimientos en la frecuencia. Debido a esto se procuró minimizar la potencia del láser durante la adquisición de los espectros [49,55,59].

Finalmente, se realizó un ajuste de los espectros utilizando funciones gaussianas.

3.3.3. Resultados

3.3.3.1. Formas alotrópicas del carbono

La Figura 3.18 muestra los espectros Raman de las formas alotrópicas del C relacionadas con las películas obtenidas: diamante, *μc*-grafito, *a*-C y C_{60} prístino.

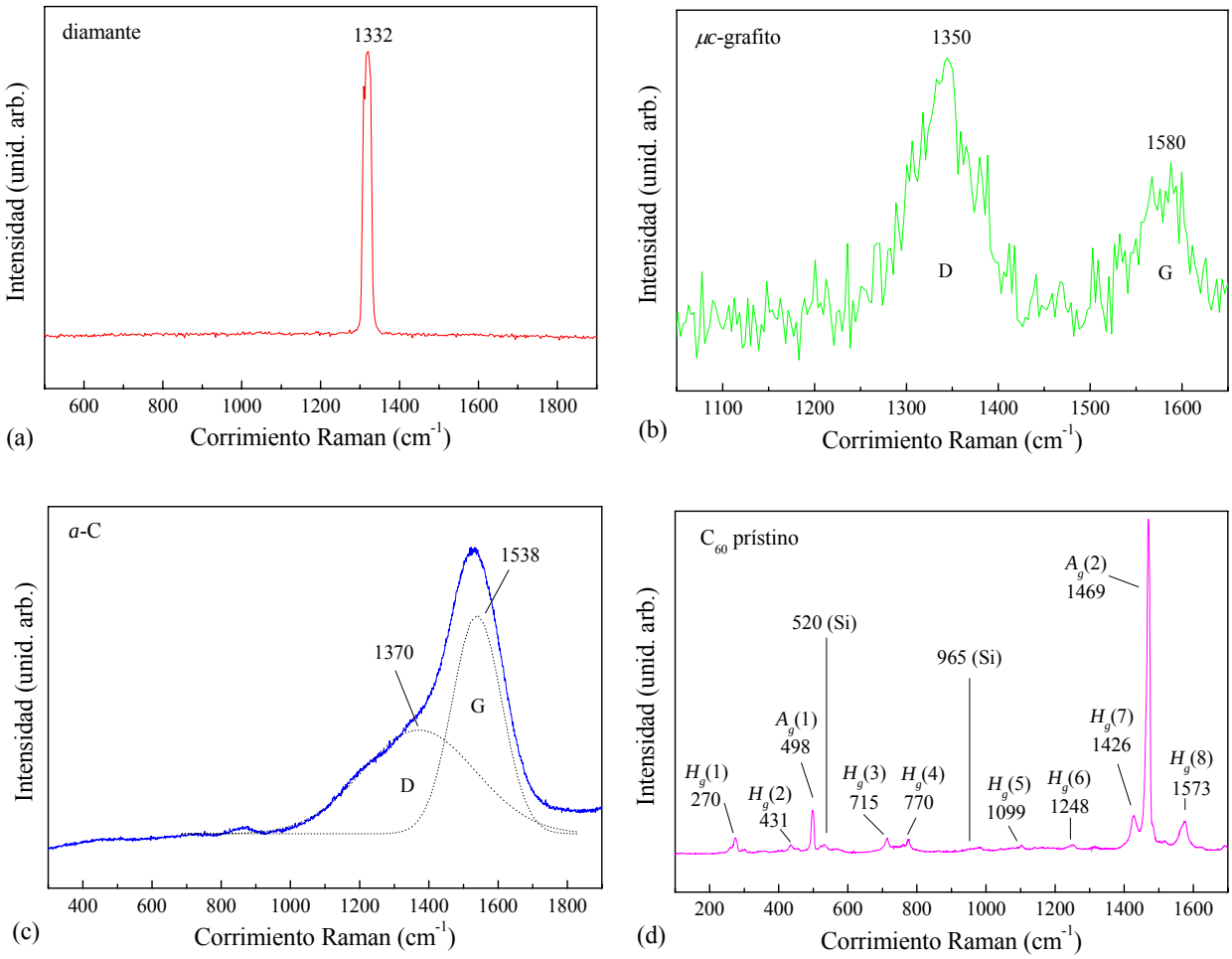

Figura 3.18. *Espectros Raman de algunas formas alotrópicas del C: (a) diamante; (b) μc-grafito; (c) a-C; y (c) C_{60} prístino.*

El espectro Raman del diamante consiste en un solo pico ubicado en 1332 cm^{-1} que corresponde a la simetría T_{2g} [56].

El cristal de grafito (grafito monocristalino) tiene un modo activo Raman ubicado en 1580 cm^{-1} que es asignado a los fonones de la zona central con simetría E_{2g}

y corresponde al estiramiento C-C producido en el plano. Este modo se conoce como pico "G" debido a "*graphite*". También existe un segundo modo activo Raman con simetría E_{2g} en 42 cm^{-1} debido a las vibraciones producidas entre distintos planos. Este modo no se encuentra dentro del rango de frecuencias analizadas por su cercanía a la frecuencia excitadora. El grafito desordenado, como es el caso de μc-grafito, tiene otro modo alrededor de 1350 cm^{-1} que se asigna usualmente a los fonones del punto *K* con simetría A_{1g}. Este modo se conoce como pico "D" debido a "*disorder*" [40,56,59].

En el espectro Raman del *a*-C se tiene una banda ancha centrada alrededor de ~1540 cm^{-1}, conocida como "banda G", y un hombro ubicado en ~1370 cm^{-1} llamado "banda D" [52].

El espectro Raman del C_{60} prístino contiene 10 modos activos ($2A_g + 8H_g$) consistentes con la simetría molecular I_h. Los modos $A_g(1)$ y $A_g(2)$ mantienen la simetría icosahédrica de la molécula y corresponden a los picos del espectro ubicados en 496 y 1648 cm^{-1}, respectivamente. El primero se debe al modo radial "*breathing*" de la molécula que consiste en que la misma se expande y se contrae en forma radial. El segundo es el modo "*pentagonal pinch*" y consiste en desplazamientos tangenciales de los átomos de C tal que los hexágonos y pentágonos se expanden y contraen fuera de fase. Los otros modos son más complejos y contienen elementos de ambos tipos de desplazamiento (radial y tangencial). Entre estos modos se pueden distinguir los modos $H_g(1)$ y $H_g(8)$. El primero corresponde al pico ubicado en 270 cm^{-1} y consiste en que si una de las caras pentagonales de la molécula de C_{60} se mueve hacia arriba, la cara pentagonal opuesta se mueve hacia abajo, produciéndose un "aplastamiento" de la molécula. Es por ello que a este modo se lo conoce como el modo "*squashing*". El modo $H_g(8)$ corresponde al pico que se ubica en 1573 cm^{-1} y su intensidad se debe al estiramiento C=C. La Figura 3.19 muestra un esquema de los 10 modos activos Raman que posee la molécula de C_{60} [60-62].

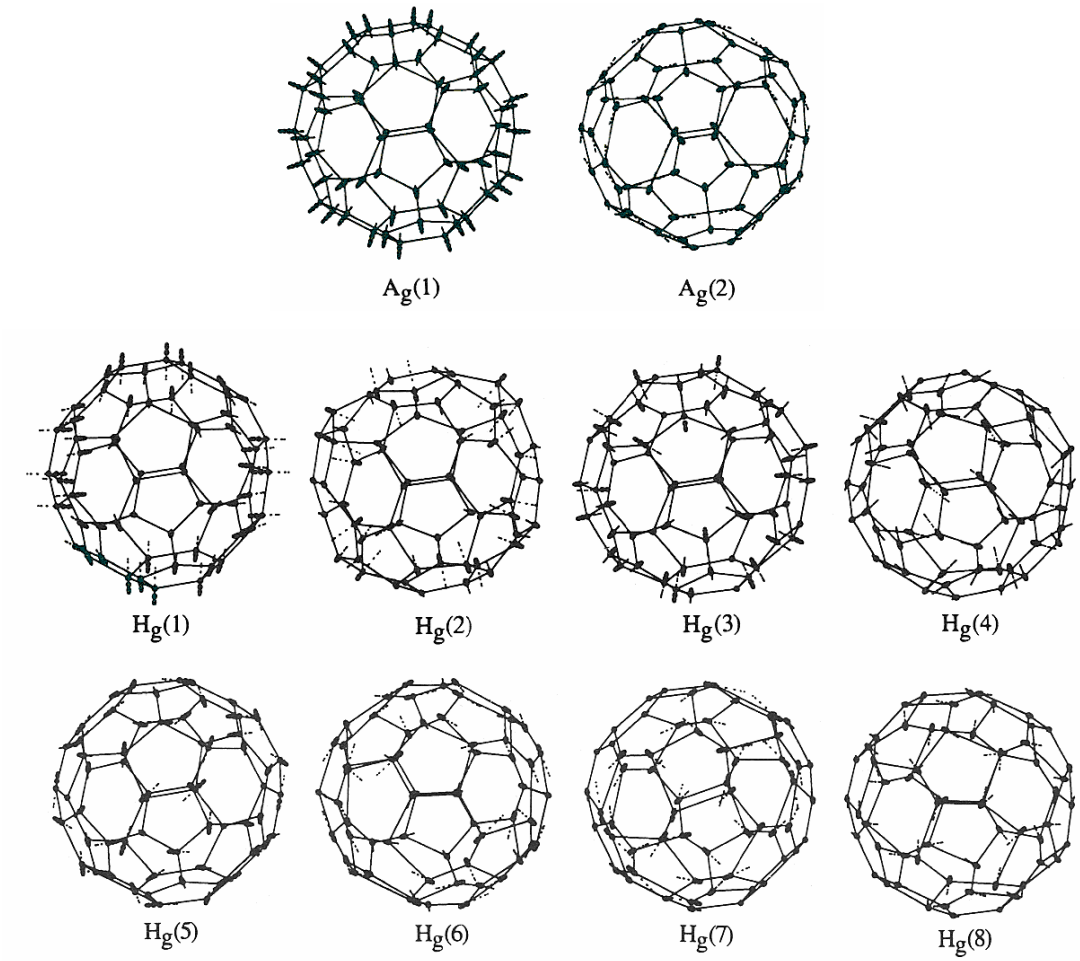

Figura 3.19. *Diagrama esquemático de los desplazamientos correspondientes a los 10 modos activos Raman de la molécula de C_{60}.*

3.3.3.2. Substratos

La Figura 3.20 muestra los espectros Raman de los substratos más utilizados: *c*-Si, *a*-Si y *a*-Ge, además del *a*-C cuyo espectro se mostró en la Figura 3.18(c).

El *c*-Si presenta dos modos activos Raman: uno corresponde al primer orden y se ubica en 520 cm^{-1}, mientras que el otro es de segundo orden y está en 965 cm^{-1} [60]. En el caso del *a*-Si, el espectro Raman tiene una banda ancha centrada en ~480 cm^{-1} [63]. Finalmente, el espectro del *c*-Ge presenta un pico en 298 cm^{-1} correspondiente a un modo activo Raman [64].

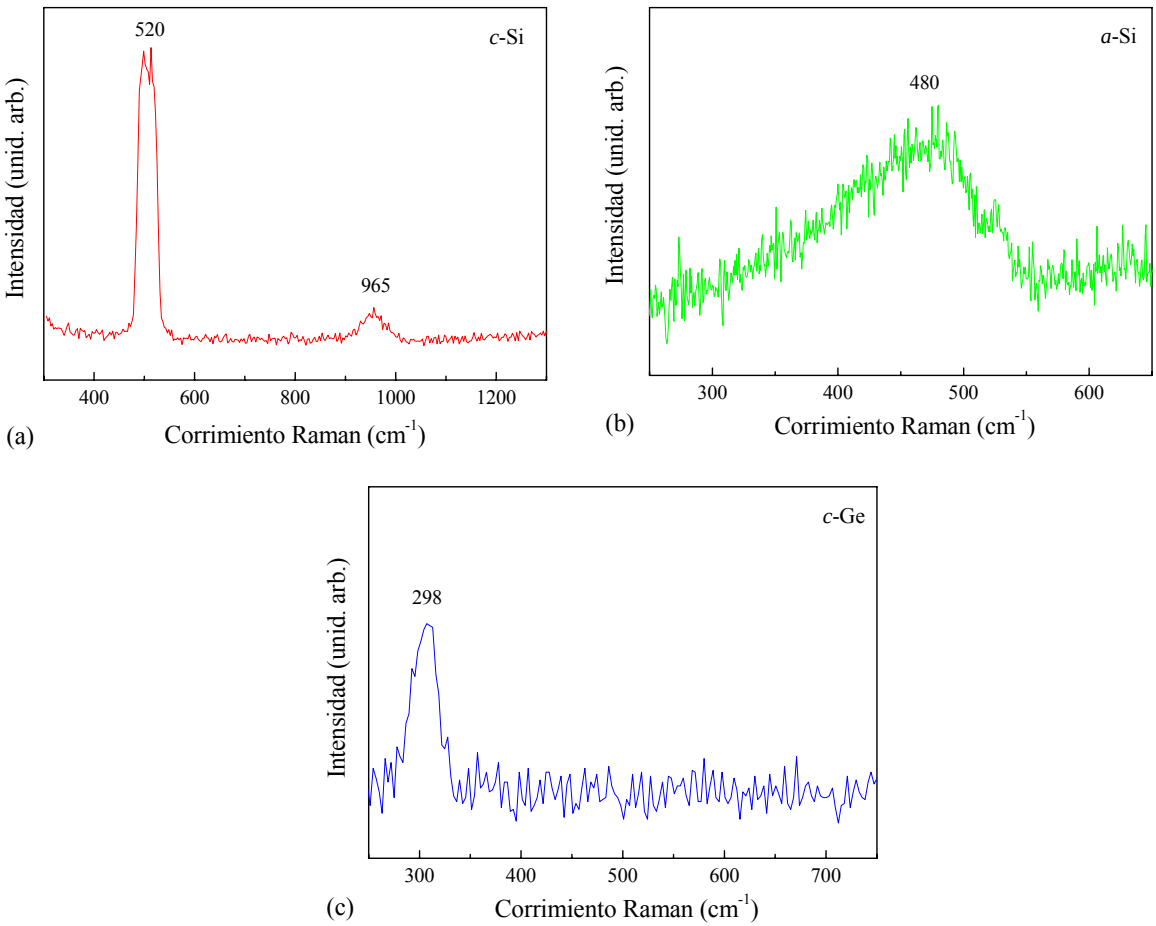

Figura 3.20. *Espectros Raman de algunos de los substratos más utilizados: (a) c-Si; (b) a-Si; y (c) c-Ge.*

3.3.3.3. Películas de carbono obtenidas a partir de un haz de C_{60}^{+}

Los espectros Raman de las películas obtenidas muestran comportamientos diferentes a medida que la energía de depósito aumenta. Para las películas producidas a energías menores a 300 eV, los espectros son similares al del C_{60} prístino pero se observan algunos cambios: se produce un leve ensanchamiento de las bandas, la intensidad de los picos de los modos A_g disminuye mientras que la correspondiente al pico del modo $H_g(8)$ aumenta, y se produce un pequeño corrimiento del pico $A_g(2)$ hacia frecuencias menores ubicándose en 1458 cm^{-1}. Para energías de depósito más altas, la mayoría de los picos desaparece y se observa una banda que puede ajustarse usando dos funciones gaussianas centradas aproximadamente en 1400 y 1550 cm^{-1}. En particular, para energías de hasta 1000 eV, el pico del modo $A_g(2)$ aún está presente pero cada vez es menos intenso hasta que, para energías mayores, también desaparece y se tiene que

los espectros resultantes son similares al del *a*-C [53]. La Figura 3.21 muestra los espectros Raman de las películas obtenidas sobre substratos de *c*-Si y *a*-Si en función de la energía de depósito junto con los espectros del C_{60} prístino y del *a*-C con el fin de realizar una comparación.

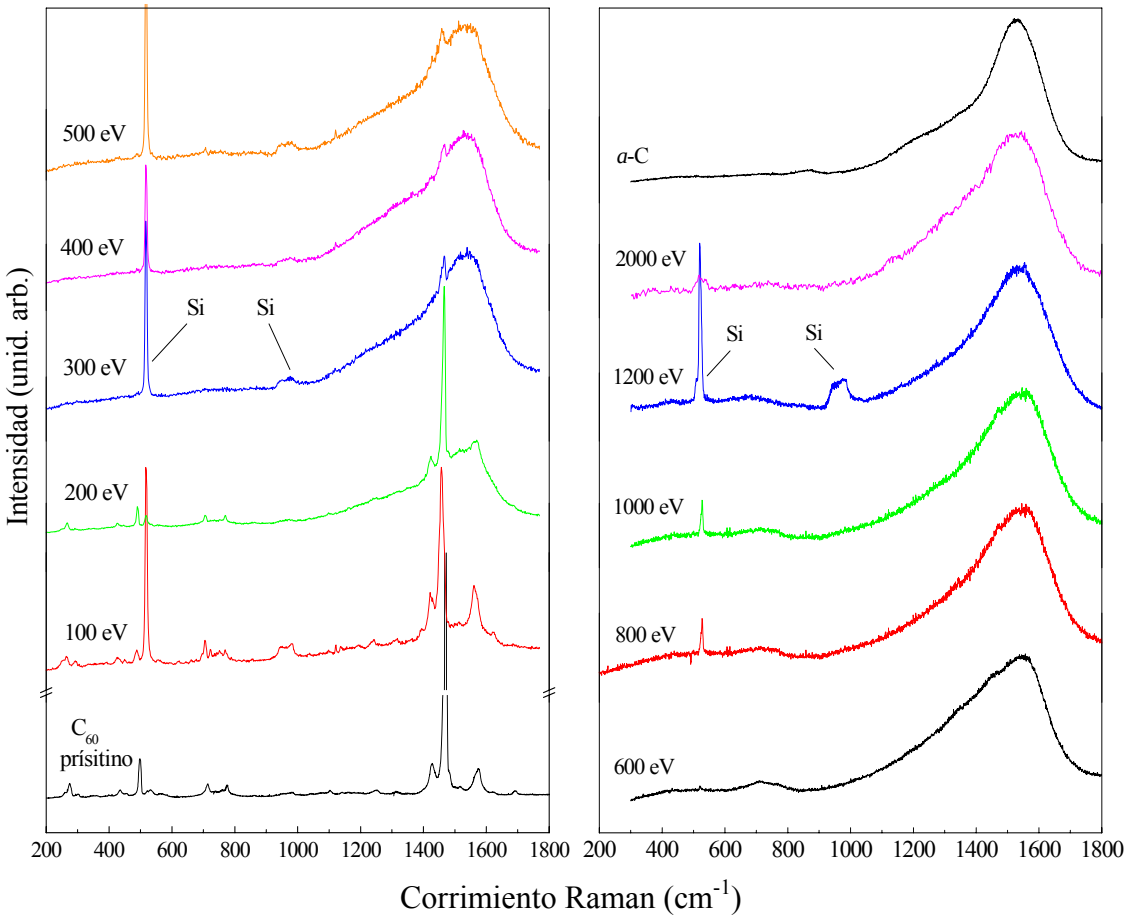

Figura 3.21. *Espectros Raman de las películas producidas sobre substratos de c-Si y a-Si a partir de un haz de C_{60}^{+} en función de la energía de depósito, del C_{60} prístino y del a-C.*

3.3.4. Discusión

Para las muestras depositadas hasta 300 eV, los espectros Raman presentan un comportamiento similar al del C_{60} prístino indicando que las moléculas preservan su identidad y los enlaces entre moléculas vecinas son aún débiles. Sin embargo, la intensidad relativa de los dos modos A_g disminuye mientras que la del modo $H_g(8)$ crece. Además, se produce un leve ensanchamiento de las bandas que puede atribuirse a

la formación de enlaces covalentes entre moléculas vecinas y al comienzo de una polimerización. Asimismo, el pico del modo $A_g(2)$ se desplaza hacia frecuencias bajas, lo cual señala la formación de cadenas poliméricas lineales con dos enlaces por moléculas debido a que el corrimiento de dicho pico es muy sensible al número de enlaces covalentes entre las moléculas de C_{60} [65,66].

A 300 eV se produce un cambio notable en el espectro Raman ya que la mayoría de los picos desaparecen y se forma una banda ancha.

Para energías comprendidas entre 300 y 1000 eV, aún permanece el pico del modo $A_g(2)$ desplazado hacia frecuencias bajas, pero para energías mayores, este pico también desaparece. Sólo se tiene un espectro formado por una banda ancha, la cual puede descomponerse en dos bandas centradas en 1400 y 1550 cm^{-1}. Esto sugiere que en el material se produjo amorfización, resultando en una estructura de C altamente desordenada que contiene tanto enlaces sp^2 como sp^3.

3.6. Espectroscopia por Aniquilación de Positrones (PAS)

La técnica de espectroscopia por aniquilación de positrones (PAS*: Positron Annihilation Spectroscopy*) se utilizada especialmente para la caracterización de las estructuras electrónica y de defectos de los sólidos. Esto se debe a que los positrones se distribuyen principalmente en las regiones de baja densidad electrónica de los sólidos, tales como sitios intersticiales, vacancias, etc. En consecuencia, resulta adecuado utilizar la técnica de PAS para estudiar estructuras formadas por moléculas de C_{60} ya que éstas presentan cavidades y sitios intersticiales [67-69]. Asimismo, PAS se aplicó a otras estructuras compuestas básicamente por C con el fin de estudiar la distribución de defectos existentes en ellas. Tal es el caso de películas de *a*-C [70], *a*-C:H [71] y *a*-Si_xC_{1-x} [71].

En esta sección se describe el análisis de la técnica de PAS utilizada en las películas de C obtenidas a partir de un haz de C_{60}^+ con el objeto de analizar la microestructura del material estudiando los defectos existentes en el mismo [72].

3.6.1. Introducción

La técnica de PAS es un método no destructivo que consiste en inyectar positrones (generalmente producidos a partir del decaimiento radioactivo de un núcleo) en un sólido a energías del orden de los keV. Luego de interactuar con el material, los positrones se desaceleran en unos pocos picosegundos (entre 1 y 10 ps) hasta alcanzar energías térmicas. Luego de la termalización de los positrones con el medio, estos se difunden e interactúan con los fonones del material en forma cuasi-elástica, con lo cual se conserva la distribución del momento promedio del positrón. Durante la difusión, los positrones son eficientemente atrapados por los defectos del material y pueden aniquilarse con los electrones del mismo, resultando en la emisión de rayos γ, los cuales proveen información acerca del momento del par positrón-electrón aniquilado.

Como resultado de las mediciones realizadas por PAS, se pueden determinar varios observables que aportan información sobre el sólido a estudiar, tales como el tiempo de vida del positrón en el material, el espectro del ensanchamiento Doppler de la línea de aniquilación, el espectro de la correlación angular, etc. En particular, el ensanchamiento Doppler de la línea de aniquilación constituye una de las técnicas de positrones más adecuadas para estudiar los defectos en volumen de un sólido, y fue la utilizada en este trabajo.

En el sistema centro de masa del par electrón-positrón aniquilado, debido a la conservación del momento y de la energía, se emiten dos rayos γ en direcciones opuestas, cada uno de los cuales posee una energía de 511 keV (energía correspondiente a la masa en reposo del electrón). En el sistema laboratorio, se produce un corrimiento Doppler en la energía de los fotones y estos son desviados de los 180°, dependiendo del momento del par aniquilado.

En un experimento en donde se detectan energías de varios fotones, resultantes de los pares de aniquilación electrón-positrón, el corrimiento Doppler de la línea de un rayo γ individual contribuirá a un ensanchamiento del pico total de aniquilación, lo cual se conoce como ensanchamiento Doppler: $\Delta E_\gamma = |511\text{-}E_\gamma|$, donde E_γ es la energía del rayo γ debida al corrimiento Doppler.

ΔE_γ está relacionado con la componente del momento p_z del par de aniquilación electrón-positrón en la dirección del detector mediante la relación $\Delta E_\gamma = p_z c/2$, donde c es la velocidad de la luz.

Con la técnica de ensanchamiento Doppler, la forma de la línea de aniquilación 511 keV se caracteriza con un parámetro llamado *S*. Este parámetro se calcula como el cociente entre el área central del pico y el área total del mismo (Figura 3.22).

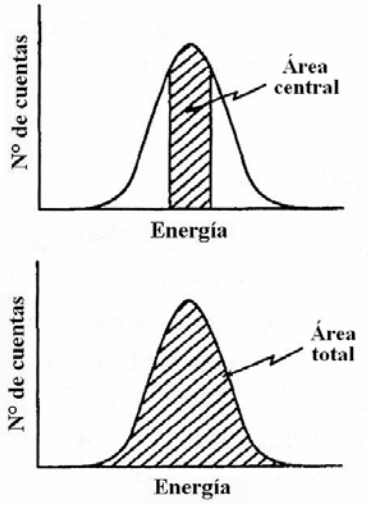

Figura 3.22. *Área central y área total del pico de aniquilación que contiene el ensanchamiento causado por el corrimiento Doppler.*

Si el pico de aniquilación es angosto, lo cual ocurre cuando los positrones se aniquilan predominantemente con electrones de bajo momento, el parámetro *S* es grande. De esta manera, dicho parámetro refleja la fracción de aniquilación de los positrones con los electrones de valencia.

El parámetro *S* se mide en función de la energía de implantación de los positrones o en función de la profundidad media de implantación. Si se compara el material a estudiar con otro que no posee defectos, un aumento de los valores del parámetro *S* indica la aniquilación de positrones en los defectos en volumen. En las condiciones de saturación, el valor del parámetro *S* se relaciona directamente con el tamaño del defecto.

En particular, mediante el estudio del perfil de profundidad de los defectos, la técnica de PAS permite realizar un análisis de la homogeneidad de películas desde la primera capa superficial hasta la interfaz con el substrato [69,74].

3.6.2. Desarrollo Experimental

Se realizaron mediciones de PAS en las películas depositadas a energías de 100 a 800 eV sobre substratos de *c*-Si.

Las mediciones se llevaron a cabo en el *Istituto Nazionale per la Fisica della Materia* del *Dipartimento de Fisica* de la *Universitá di Trento* (Trento, Italia). Se empleó un haz de positrones electrostático lento, proveniente de una fuente de ^{22}Na, usando la técnica de ensanchamiento Doppler. La línea de aniquilación 511 keV se midió mediante un detector de Ge de alta pureza (resolución de 1.2 keV en 511 keV) [75,76].

Para calcular el parámetro *S*, se tomó como área central del pico aquella que corresponde a un ensanchamiento Doppler $\Delta E_\gamma = |511\text{-}E_\gamma| \leq 0.85$ keV; mientras que como área total del pico se tomó aquella tal que $\Delta E_\gamma = |511\text{-}E_\gamma| \leq 4.25$ keV.

El parámetro *S* se obtuvo en función de la energía de implantación de los positrones en el rango de energía 0.15-20 keV. En las películas de C estudiadas, este rango corresponde a la profundidad media de implantación de positrones desde 1 a 2500 nm. Para cada energía de implantación de positrones, se acumularon $3\text{x}10^5$ cuentas en la línea de aniquilación 511 keV, lo cual corresponde a un error estadístico de 0.1% en la medición del parámetro *S*.

3.6.3. Resultados

La Figura 3.23 muestra los valores del parámetro *S* obtenidos mediante las mediciones hechas por aniquilación de positrones. El parámetro *S* está normalizado al valor del *bulk* del Si y se grafica en función de la profundidad media de implantación de los positrones ($\bar{z}$) dada por la siguiente expresión:

$$\bar{z} = \frac{AE^n}{\rho} \tag{3.9}$$

donde $A = 4.0\ \mu\text{g}^{-1}\text{cm}^{-2}\ (\text{keV})^{-n}$, ρ es la densidad (2.1-2.2 g/cm^3 para las películas de C obtenidas a partir de una haz de C_{60}^+), $n = 1.6$, y E es la energía de implantación de los

positrones (expresada en keV) [77]. Con el objeto de realizar una comparación, en la Figura 3.23 también se muestran las curvas correspondientes al *a*-C y al μc-grafito comercial.

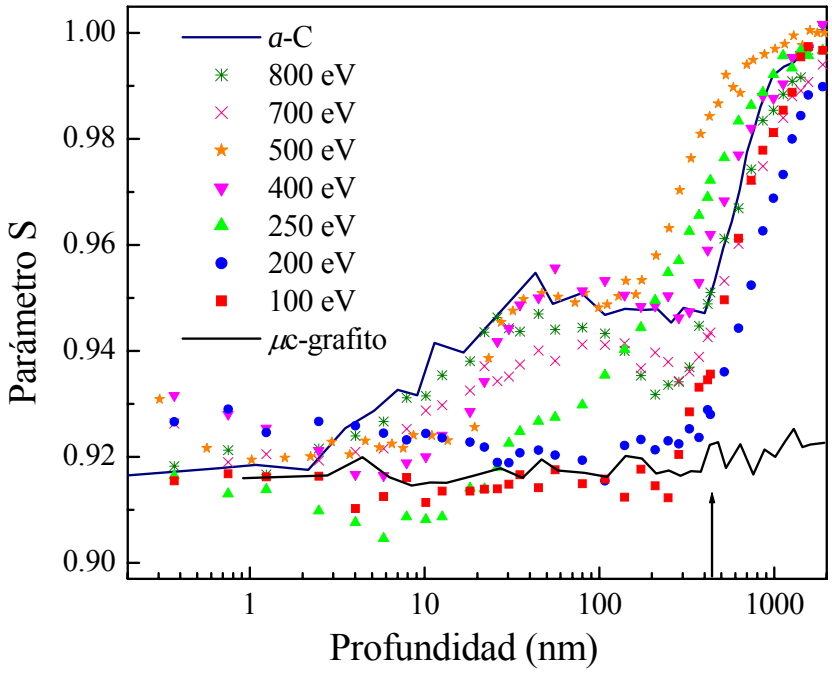

Figura 3.23. *Mediciones de PAS: parámetro S (normalizado al valor de S del Si) en función de la profundidad media de implantación de los positrones para las películas depositadas a diferentes energías. También se muestran las mediciones de PAS para el a-C y el μc-grafito a fin de realizar una comparación. La flecha indica la posición de la interfaz C-Si.*

En la curva correspondiente al *a*-C, el parámetro *S* empieza desde un valor de superficie ($S = 0.917$) y aumenta rápidamente hasta alcanzar el valor típico del *bulk* de las películas de *a*-C ($S = 0.948$). Este valor permanece constante hasta la interfaz con el substrato de Si, mostrando que los defectos tienen una distribución homogénea a través de la película.

En el caso del μc-grafito, la curva es prácticamente constante ($S = 0.92$). En este material, los positrones son atrapados eficientemente en los pequeños defectos distribuidos a lo largo de los microcristales y el tiempo de vida del positrón (τ_p) es de 370 ps [70,78].

Para el C_{60} prístino, no fue posible hallar en la literatura el valor de *S* pero sí el correspondiente a τ_p (~370-400 ps), el cual está directamente relacionado con la densidad electrónica en el sitio de aniquilación del positrón. La cercanía de los valores

de τ_p obtenidos para el μc-grafito y el C_{60} prístino, muestra que los defectos existentes en ambos materiales tienen aproximadamente las mismas características. Asimismo, otros trabajos experimentales y teóricos en donde se aplica la técnica de PAS al C_{60} prístino concuerdan en que los positrones son aniquilados con electrones ubicados en los sitios intersticiales y no en el interior de las moléculas de C_{60} [67-69].

En cuanto a las muestras obtenidas a partir de un haz de C_{60}^+, se observan diferentes comportamientos según la energía de depósito. Para las muestras depositadas hasta 200 eV, el valor del parámetro *S* es ~0.920 y permanece constante hasta la interfaz con el substrato de Si. Para energías de depósito cercanas a 250 eV, el parámetro *S* aumenta en el *bulk* (de 20 nm hasta la interfaz). Para muestras depositadas a energías más altas, el parámetro *S* comienza desde el mismo valor en superficie (S ~0.92) y aumenta rápidamente hasta alcanzar el valor de *S* más alto en *bulk*. Este valor es ~0.95 para las muestras depositadas a 400-500 eV y levemente más bajo (~0.94) para energías de depósito de 700-800 eV.

3.6.4. Discusión

El análisis de los resultados obtenidos muestra que la microestructura de las películas de C, obtenidas a partir de un haz de C_{60}^+, depende de la energía de depósito.

Para las películas depositadas a 100 y 200 eV, las mediciones de PAS muestran que el parámetro *S* es similar al del μc-grafito y al del C_{60} prístino. Esto indica que los positrones, inyectados en las películas depositadas con dichas energías, se aniquilan en los defectos del material con las mismas características que lo hacen en el μc-grafito y en el C_{60} prístino. Para energías de depósito cercanas a 250-300 eV, se produce un cambio notable. El valor del parámetro *S* es más alto que para el caso de las películas depositadas a energías menores. Finalmente, cuando la energía de depósito aumenta, los valores de *S* son similares al del *a*-C.

3.7. Conclusiones

La estructura de las películas de C producidas usando un haz de C_{60}^{+} se caracterizó mediante diferentes técnicas: microscopía óptica, AFM, XPS, EELS, espectroscopia Raman y PAS.

De esta manera, se obtuvieron películas de ~0.1-0.3 μm de espesor con un aspecto superficial homogéneo y libre de impurezas macroscópicas.

Al estudiar la topografía a nivel nanoscópico del material obtenido, se observó la formación de picos o islas sin ninguna estructura específica indicando la existencia de nucleación, la cual constituye la rugosidad de las películas.

Asimismo, las películas están contaminadas con O pero sólo superficialmente. Se obtuvo que las películas depositadas, tanto sobre substratos de *c*-Si como de *c*-Ge, presentan contribuciones C-Si y C-Ge, respectivamente, además de las C-C, indicando la existencia de una interfaz formada entre la película y el substrato.

Los resultados de las distintas técnicas permitieron llegar a una conclusión general: las propiedades estructurales de las películas dependen de la energía de depósito. Principalmente, se observó que la estructura presenta cambios muy evidentes alrededor de 300 eV: para energías menores, las moléculas de C_{60} depositadas preservan su identidad y forman algunos enlaces entre ellas y con el substrato, obteniéndose un material con ~50% de enlaces sp^2 y similar al C_{60} prístino; para energías mayores, las moléculas se fragmentan y aumenta la cantidad de enlaces, formándose un material con ~40% de enlaces sp^2, sin una estructura determinada y semejante al *a*-C con cierto grado de polimerización.

Referencias

[1] E. Hetch, A. Zajac, *Óptica*, Ed. Addison-Weslwy Publishing Company, Cap. 9 (1986).

[2] S.A. Burke, J.M. Mativetsky, P. Grütter, Phys. Rev. Lett. **94**, 096102 (2005).

[3] B. Shi, X. Lu, R. Zou, J. Luo, D. Chen, H. Liang, L. Huang, Wear **251**, 1177 (2001).

[4] R. Prioli, M. Chhowalla, F.L. Freire, Diamond Relat. Mater. **12**, 2195 (2003).

[5] K. Namuri, H. Naramoto, Surf. Coat. Technol. **158-159**, 364 (2002).

[6] B. Nysten, J.-C. Roux, S. Flandrois, C. Adulan, H. Saadaoui, Phys. Rev. B **48**, 12527 (1993).

[7] J.G. Hou, W. Yan, X. Rui, Z. Xiaoguang, W. Haiqian, Z.Q. Wu, Phys. Rev. E **58**, 2213 (1998).

[8] D. Sanvitto, M. De Seta, F. Evangelisti, Surf. Sci. **452**, 191 (2000).

[9] M. De Seta, N. Tomozeiu, D. Sanvitto, F. Evangelisti, Surf. Sci. **460**, 203 (2000).

[10] N. Hellgren, M.P. Johansson, E. Broitman, P. Sandström, L. Hultman, J.E. Sudgren, Thin Solid Films **382**, 146 (2001).

[11] K. Robbie, S.T. Jemander, N. Lin, C. Hallin, R. Erlandsson, G.V. Hansson, L.D. Madsen, Phys. Rev. B **64**, 155401 (2001).

[12] A.H. Jatatissa, T. Gupta, A.D. Pandya, Carbon **42**, 1143 (2004).

[13] A.G. Dall'Asén, M. Verdier, H. Huck, E.B. Halac, M. Reinoso, aceptado para ser publicado en la revista Appl. Surf. Sci., Octubre de 2005.

[14] G. Binning, C.F. Quate, Ch. Gerber, Phys. Rev. Lett. **56**, 930 (1986).

[15] C.J. Chen, *Introduction to Scanning Tunneling Mocroscopy*, Oxford University Press, Cap. 15 (1993).

[16] *Multimode Scanning Probe Microscope*, *Instruction Manual*, Digital Instruments Inc., Cap. 6-8 (1996).

[17] *Scanning Probe Microscope*, *Training Notebook*, Digital Instruments, Cap. 3 (2000).

[18] J.A. Leiro, M.H. Heinonen, T. Laiho and I.G. Batirev, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **128**, 205 (2003).

[19] B. Shi, X. Lu, R. Zou, J. Luo, D. Chen, H. Liang, L. Huang, Wear **251**, 1177 (2001).

[20] D. Wilk, D. Johannsmann, C. Stanners, Y.R. Shen, Phys. Rev. B **51**, 10057 (1995).

[21] A. Avila, I. Montero, L. Galán, J.M. Ripalda, R. Levy, J. Appl. Phys. **89**, 212 (2001).

[22] N.K. Huang, D.Z. Wang, Q. Xiong, B. Yang, Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B **207**, 395 (2003).

[23] W.T. Zheng, P.J. Cao, J.J. Li, X. Wang, Z.S. Jin, Suerf. Coat. Technol. **173**, 213 (2003).

[24] H. Biederman, V. Stundžia, D. Slavínská, J. Žalman, J. Pešička, M. Vaněček, J.

Zemek, W. Fukarek, Thin Solid Films **351**, 151 (1999).

[25] E.B. Halac, H. Huck, C. Oviedo, M.E. Reinoso, M.A.R. de Benyacar, Surf. Coat. Technol. **122**, 51 (1999).

[26] H. Huck, E.B. Halac, M. Reinoso, A.G. Dall'Asén, H. Ascolani, G. Zampieri, *Proceedings of the Third International Conference on Diamond and Other Carbon Materials*, Florencia, Italia, Julio 2002.

[27] J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, K.D. Bomben, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Ed. Physical Electronics, Cap. I (1995).

[28] T. Maruyama, S. Mitani, J. Non-Cryst. Solids **319**, 219 (2003).

[29] E.C. Samano, G. Soto, A. Olivas, L. Cota **202**, 1 (2002).

[30] T.G. Vladkova, I.L. Keranov, P.D. Dineff, S.Y. Youroukov, I.A. Avramova, N. Krasteva, G.P. Altankov, Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B **236**, 552 (2005).

[31] T. Bruce, I. Bello, L.J. Huang, W.M. Lau, M. High, V. Strnad, P. Panchhi, J. Appl. Phys. **76**, 552 (1994).

[32] C.Q. Hu, W.T. Zheng, B. Zheng, J.J. Li, Z.S. Jin, X.M. Bai, H.W. Tian, Q. Jiang, X.Y. Wang, J.Q. Zhu, S.H. Meng, X.D. He, J.C. Han, Vacuum **77**, 63 (2004).

[33] N. Tabet, M. Faiz, N.M. Hamdan, Z. Hussain, Surf. Sci. **523**, 68 (2003).

[34] F.R. McFeely, S.P. Kowalczyk, L. Ley, R.G. Cavell, R.A. Pollak, D.A. Shirley, Phys. Rev. B **9**, 5268 (1974).

[35] P. Reinke, P. Oelhafen, Phys. Rev. B **56**, 2183 (1997).

[36] P.C. Keliresm, Int. J. Mod. Phys. C **9**, 357 (1998).

[37] W.L. Sarney, M.C. Wood, L. Salamanca-Riba, P. Zhou, M. Spencer, J. Appl. Phys. **91**, 668 (2002).

[38] P.C. Keliresm, Int. J. Mod. Phys. C **9**, 357 (1998).

[39] M. Diani, L. Kubler, L. Simon, D. Aubel, I. Matko, B. Chenevier, Phys. Rev. B **67**, 125316 (2003).

[40] J. Robertson, Mater. Sci. Eng. R **37**, 129 (2002), y referencias citadas en este trabajo.

[41] A.C. Ferrari, A. Libassi, B.K. Tanner, V. Stolojan, J. Yuan, L.M. Brown, S.E. Podil, B. Kleinsorge, J. Robertson, Phys. Rev. B **62**, 11089 (2000).

[42] E.B. Halac, H. Huck, G. Zampieri, R.G. Pregliasco, E. Alonso, M.A.R. de Benyacar, Appl. Surf. Sci. **120**, 139 (1997).

[43] H. Huck, E.B. Halac, C. Oviedo, G. Zampieri, R.G. Pregliasco, E.V. Alonso, M.E. Reinoso, M.A.R. de Benyacar, Appl. Surf. Sci. **141**, 141 (1999).

[44] A.J. Papworth, C.J. Kiely, A.P. Burden, S.R.P. Silva, G.A.J. Amaratunga, Phys. Rev. B **62**, 12628 (2000).

[45] R.G. Pregliasco, G. Zampieri, H. Huck, E.B. Halac, M.A.R. de Benyacar, R. Righini, Appl. Surf. Sci. **103**, 261 (1996).

[46] S.D. Berger, D.R. McKenzie, P.J. Martin, Phil. Mag. Lett. **57**, 285 (1998).

[47] S.R. Morrison, *The Chemical Physics of Surfaces*, Ed. Plenum Press, Cap. 3 (1977).

[48] M.S. Golden, M. Knupfer, J. Fink, J.F. Armbruster, T.R. Cummins, H.A. Romberg, M. Roth, M. Sing, M. Schmidt, E. Sohmen, J. Phys. Condens. Matter **7**, 8219 (1995).

[49] G. Turrel, *Raman Microscopy: Developments and Applications*, Ed. Academic Press, Cap. 1 (1996).

[50] Y. Lifshitz, *Procceding of International School of Physics "Enrico Fermi": Tetrahedral Amorphous Carbon (ta-C)*, IQS Press, 209 (1997).

[51] A. Grill, Diamond Relat. Mater. **8**, 428 (1999).

[52] H. Huck, E.B. Halac, M. Reinoso, A.G. Dall'Asén, *Recent Research Developments in Physics: Hard amorphous carbon films obtained from high energy ion-beams*, Ed. Transworld Research Network, Vol. 5, Cap. 9 (2004).

[53] H. Huck, E.B. Halac, M. Reinoso, A.G. Dall'Asén, Diamond Relat. Mater. **11**, 964 (2002).

[54] K. Nakamoto, *Infrared and RamanSpectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Ed. John Wiley and Sons, Cap. I (1996).

[55] W.H. Flygare, *Molecular Structure and Dynamics*, Ed. Prentice-Hall, Cap. 8 (1978).

[56] A.C. Ferrari y J. Robertson, Phys. Rev. B **61**, 14095 (2000).

[57] R. Alben, D. Weaire, J.E. Smith, Jr., M.H. Brodsky, Phys. Rev. B **11**, 2271 (1975).

[58] J.R. Ferraro, K. Nakamoto, *Introductory Raman Spectroscopy*, Academic Press, Cap. 2 (1994).

[59] F. Tunistra, J.L. Koenig, J. Chem. Phys. **53**, 1126 (1970).

[60] P. Zhou, K. Wang, Y. Wang, P.C. Eklund, M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R.A. Jishi, Phys. Rev. B **46**, 2595 (1992).

[61] W.E. Picket, *Solid State Physics-Fullerenes: Electrons and Phonos in C_{60}-Based Materials*, Ed. Academic Press, Vol. 48, Cap. III (1994).

[62] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, *Fullerene Polymers and Fullerene Polymer Composites: Fundamental Properties of Fullerenes*, Ed. Springer, Cap. 1 (1999).

[63] Z. Iqval, S. Vepřek, J. Phys. C: Solid State Phys. **15**, 377 (1982).

[64] Y.F. Zhang, Y.H. Tang, N. Wang, C.S. Lee, I. Bello, S.T. Lee, Phys. Rev. B **61**, 4518 (2000).

[65] R. Moret, P. Launois, T. Wågberg, B. Sundqvist, Eur. Phys. B **15**, 253-263 (2000).

[66] T. Wågberg, P. Jacobsson, B. Sundqvist, Phys. Rev. B **60**, 4535-4538 (1999).

[67] Y. C. Jean, X. Lu, Y. Lou, A. Bharathi, C. S. Sundar, Y. Lyu, P. H. Hor, C. W. Chu, Phys. Rev. B **45**, 12126 (1992).

[68] H.-E. Schaefer, M. Forster, R. Würshum, W. Krätshmer, D. R. Huffman, Phys. Rev. B **45**, 12164 (1992).

[69] M.J. Puska, R.M. Nieminen, Rev. Mod. Phys. **66**, 841 (1994).

[70] R.S. Brusa, A. Somoza, H. Huck, N. Tiengo, G.P. Karwasz, A. Zecca, E.B. Halac, M. Reinoso, Appl. Surf. Sci. **150**, 202 (1999).

[71] F.L. Freire Jr., D.F. Franceschini, R.S. Brusa, G.P. Karwasz, G. Marioto, A. Zecca, J.Appl.Phys. **81**, 2451 (1997).

[72] M. Reinoso, R.S. Brusa, A. Somoza, W. Deng, G.P. Karwasz, A. Zecca, E.B. Halac, H. Huck, Appl. Surf. Sci. **177**, 96 (2001).

[73] H. Huck, E.B. Halac, M. Reinoso, A.G. Dall'Asén, A. Somoza, W. Deng, R.S. Brusa, G.P. Karwasz, A. Zecca, Appl. Surf. Sci. **211**, 379 (2003).

[74] P. Asoka-Kumar, K.G. Lynn, D.O. Welch, J. Appl. Phys. **76**, 4935 (1994).

[75] A. Zecca, M. Bettonte, J. Paridaens, G.P. Karwasz, R.S. Brusa, Meas. Sci. Technol. **9**, 409 (1998).

[76] R.S. Brusa, G.P. Karwasz, N. Tiengo, A. Zecca, F. Corni, R. Tonini, G. Ottaviani, Phys. Rev. B **61**, 10154 (2000).

[77] S. Valkealahty, R.M. Nieminen, Appl. Phys. A **35**, 51 (1984).

[78] M. Hasegawa, M. Kajino, H. Kuwahara, E. Kuramoto, M. Takenaka, and S. Yamaguchi, Mater. Sci. Forum **105-110**, 1041 (1992).

Capítulo 4

Propiedades Mecánicas

Las películas de C producidas mediante otros métodos presentan en general muy buenas propiedades mecánicas (adherencia, dureza, elasticidad, resistencia al desgaste, etc.) que permitieron que las mismas puedan ser utilizadas intensamente en aplicaciones tecnológicas. Tal es el caso de las películas de *a*-C empleadas como recubrimientos protectores [1].

Por otro lado, el descubrimiento de la molécula de C_{60} y los materiales producidos a partir de someter a la misma a altas presiones y/o temperaturas, abrió la posibilidad de obtener nuevas estructuras de C de alta dureza [2].

En este capítulo se presentan los conceptos básicos de las técnicas utilizadas para estudiar algunas propiedades mecánicas (adherencia, dureza y módulo de Young) de las películas de C obtenidas a partir de un haz de C_{60}^{+}, además de los resultados obtenidos y el análisis de los mismos en función de la energía de depósito.

4.1. Adherencia

La adherencia de un material es una propiedad que se debe tener en cuenta ya que cumple un papel fundamental en la determinación de otras propiedades mecánicas (dureza, módulo de Young, etc.) o de otro tipo de propiedades (estructurales, eléctricas, etc).

Cuando se tienen películas, puede ser muy importante tener una buena adherencia con el substrato. En el caso de las películas formadas por C, los estudios

realizados en otros trabajos muestran que la adherencia de la película al substrato puede depender del espesor de la película, del tipo de substrato, del método empleado para producir la película, etc. Por ejemplo, en el caso de películas de *a*-C depositadas sobre vidrio usando CH_4 como gas precursor, se obtuvo que la adherencia de la película con el substrato no era buena, sino que se producía delaminación, y la formación de pliegos y grietas en la superficie de la muestra. Además, se observó que este comportamiento dependía del espesor de la misma [3]. En cambio, en películas de *a*-Si_xC_{1-x} ($0 \leq x \leq 0.4$) depositadas sobre substratos de *c*-Si usando diferentes mezclas de CH_4 y SiH_4 como gas precursor, se obtuvo una muy buena adherencia entre la película y el substrato [4].

En esta sección se analizó la adherencia de las películas de C, obtenidas a partir de un haz de C_{60}^{+}, con los distintos substratos utilizados [5].

4.1.1. Planteo del Problema de Adherencia

Algunas de las películas de C depositadas sobre substratos de *c*-Si no presentaron buena adherencia con el substrato, sino que se produjo delaminación y se formaron pliegos y grietas. Se observó que este tipo de comportamiento no dependía de la energía de depósito ni del espesor de las películas y podía producirse antes, durante o después (de unas pocas horas o de unos pocos días) de extraer las muestras de la cámara de ionización y depósito. En la Figura 4.1 se muestra una imagen obtenida con el microscopio óptico de la superficie de una de las películas en donde se produjo este tipo de comportamiento.

Para mejorar la adherencia de las películas sobre el substrato se efectuaron diferentes pruebas que consistieron básicamente en limpiar al substrato más profundamente y en cambiar de substrato teniendo en cuenta el tipo de estructura.

Luego de realizar estas pruebas, la adherencia de las muestras se analizó observando su superficie a ojo desnudo y mediante el microscopio óptico. Posteriormente, si las películas no presentaban delaminación, pliegos y/o grietas, se estudió su adherencia con el substrato en forma cualitativa mediante el método de “la cinta *Scotch*”. Este método se utiliza muy frecuentemente [6,7] pues es muy sencillo de aplicar ya que consiste simplemente en pegar un trozo de cinta adhesiva (del tipo de la cinta de marca *Scotch*) sobre las películas y luego extraerla para observar si las mismas quedan adheridas al

substrato.

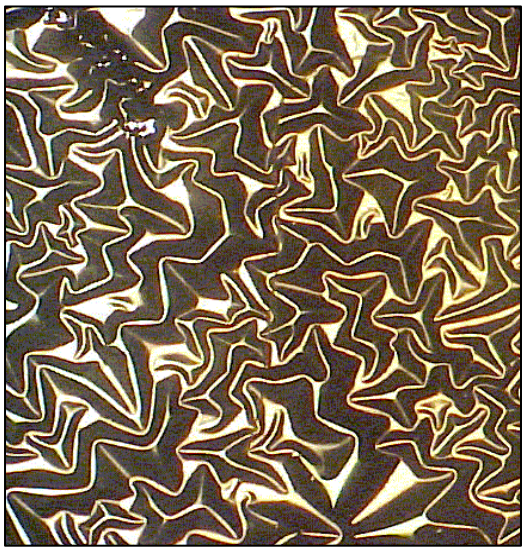

Figura 4.1. *Micrografía de la superficie de una de las películas de C depositada sobre un substrato de c-Si que desarrolló delaminación, y la formación de pliegos y grietas. Se usó un aumento de 100X.*

4.1.2. Desarrollo Experimental

Para mejorar la adherencia entre la película y el substrato, en primer medida se efectuó un tratamiento más cuidadoso del substrato de *c*-Si que consistió básicamente en realizar dos tipos de limpieza (orgánica e inorgánica) en forma sucesiva y de manera análoga al método empleado para limpiar paneles solares [8]. El primer tipo de limpieza se utiliza también en dispositivos semiconductores y sirve para remover sustancias orgánicas. Esta limpieza consistió en sumergir los substratos de *c*-Si en una solución de agua, agua oxigenada y hidróxido de amonio, en proporciones 5:1:1 a temperatura de ebullición durante 20 min. Luego, los substratos se enjuagaron con agua desionizada (ρ = 18 MΩ.cm). El segundo tipo de limpieza sirve para eliminar iones alcalinos y metales contaminantes. En este caso, la limpieza consistió en sumergir a los substratos en una solución de agua, agua oxigenada y ácido clorhídrico, en proporciones 8:2:1 a temperatura de ebullición durante 20 min. Posteriormente, los substratos se enjuagaron nuevamente con agua desionizada. Por último, los substratos se secaron con N_2 de alta pureza y se guardaron en papel de aluminio hasta el momento de colocarlos en la cámara de ionización y depósito para producir las muestras.

Como segunda medida, las películas de C se depositaron sobre otros tipos de substratos (ver sección 2.2). Se comenzó utilizando discos de *c*-Cu con el objeto de realizar pruebas con un material de estructura cristalina (cúbica centrada en las caras: fcc) diferente a la del *c*-Si. Posteriormente, se probó con obleas de *c*-Si recubiertas con una película delgada de *a*-C o de *a*-Si ya que éstas no tienen una estructura definida. Finalmente, se utilizaron substratos de *c*-Ge debido a que, a pesar de tener la misma estructura cristalina que el *c*-Si, las simulaciones numéricas realizadas mediante dinámica molecular mostraron que las moléculas de C_{60} tenían mayor penetración sobre substratos de *c*-Ge que sobre substratos de *c*-Si (ver capítulo 7), pudiendo favorecer la adherencia entre la película y el substrato.

4.1.2. Resultados

Las películas de C depositadas sobre substratos de *c*-Si limpiados profundamente con los dos tipos de limpieza (orgánica e inorgánica) y sobre los substratos *c*-Cu y de *c*-Ge no presentaron una buena adherencia ya que se produjo el comportamiento mostrado en la Figura 4.1 o no quedaron adheridas al substrato luego de aplicar el método de "la cinta *Scotch*".

En cambio, las películas depositadas sobre substratos de *c*-Si recubiertos con una película delgada de *a*-C o de *a*-Si, sí presentaron una buena adherencia con el substrato.

4.1.3. Discusión

La presencia de delaminación, pliegos y/o grietas observados en la superficie de las muestras se debe al estrés interno existente en las mismas [3], lo cual provoca que no haya una buena adherencia entre la película y el substrato.

Luego de realizar varias pruebas sobre los substratos en cuanto a su limpieza y a su estructura cristalina, se obtuvo que la mejor adherencia de las películas se produjo en aquellas que se depositaron sobre substratos de *c*-Si recubiertos con una película delgada de *a*-C o de *a*-Si. Esto puede atribuirse a que el material amorfo, ubicado entre el substrato cristalino y la película, provoca que las moléculas de C_{60} o sus fragmentos

se acomoden mejor sobre el substrato permitiendo reducir el estrés interno existente en las muestras [9,10].

4.2. Dureza y Módulo de Young

La alta dureza de los materiales formados con C se atribuye a la presencia de porcentajes altos de enlaces sp^3, como ocurre en el caso de algunos materiales de *a*-C. Por otro lado, la formación de películas blandas se asigna a una alta concentración de enlaces sp^2, tal como sucede con el grafito. Sin embargo, el descubrimiento de la molécula de C_{60} (con una hibridización $sp^{2.3}$ [11]) y de los nanotubos de C (formados por enlaces sp^2) abrió la posibilidad de obtener estructuras tridimensionales con los enlaces que tiene el grafito en el plano, los cuales son extremadamente fuertes (aún más fuertes que los del diamante) [12]. Esta posibilidad de obtener materiales duros formados con C fue uno de los motivos principales por los cuales se fabricaron películas de C a partir de moléculas de C_{60}. Por lo tanto, una de las caracterizaciones más importantes que se tuvieron en cuenta para realizar sobre las muestras consistió en medir la dureza de las mismas.

Por otro lado, la caracterización estructural de las películas de C, obtenidas mediante un haz de C_{60}^+, mostró que en las mismas se producen cambios notables para energías de depósito cercanas a 300 eV (ver capítulo 3). Estos cambios microestructurales motivaron a determinar la dureza de las películas producidas para energías próximas a dicho valor: de 100 a 500 eV [13].

En esta sección se presenta, entonces, un estudio de la dureza y el módulo de Young de las películas obtenidas en función de la energía de depósito.

4.2.1. Introducción

Tratar de determinar la dureza de un material probablemente constituye una de las pruebas más antiguas. Una de las formas de hacerlo consistía en frotar un material

contra otro para ver cuál de los dos era más duro o más blando. Esta técnica la formalizó Friedich Mohs en 1822 desarrollando una escala de dureza relativa para los minerales, llamada “escala de Mohs”. En esta escala se encuentran 10 minerales de los más comunes, a los cuales se les asigna un número del 1 al 10 teniendo en cuenta su dureza en sentido creciente. Entonces, de estos 10 minerales, el número 1 es el más blando y el número 10 es el más duro. El primer caso corresponde al talco y el último al diamante.

Posteriormente, Johan Brinell introdujo en el año 1900 un método para determinar la dureza de un material mediante la técnica de indentación. En una prueba de “dureza Brinell”, se hace presionar una esfera sobre la superficie del material a estudiar durante un determinado tiempo. Entonces, la dureza está definida como el cociente entre la carga aplicada y el área de la impronta residual, la cual se determina tradicionalmente mediante microscopía óptica.

Desde los tiempos de Brinell, el principio de la técnica de indentación no cambió y tanto este método como sus derivados (Vickers, Knoop, Rockwell, etc.) se siguen utilizando en la actualidad. Durante las últimas décadas, el interés de la gente se volcó en estudiar las propiedades mecánicas de volúmenes más pequeños, tales como películas delgadas o una fase en una aleación multifase. Para ello, se necesita aplicar cargas muy pequeñas en el indentador (en el rango de los micro-milinewtons) produciendo improntas con una profundidad en el orden de los nanómetros. Pero con la tradicional microscopía óptica no es posible determinar el área de la impronta residual de estas pequeñas indentaciones. Si bien se desarrollaron otros tipos de microscopías que poseen mucha más resolución, tales como AFM o microscopía de barrido electrónico (SEM: *Scanning Electron Microscopy*), con estas técnicas es muy difícil localizar las improntas sobre la superficie de la muestra. Por lo tanto, se desarrolló un nuevo método que no necesita de la imagen de la impronta para poder determinar la dureza de un material: la técnica de nanoindentación dinámica [14].

Esta técnica consiste en aplicar, mediante el indentador, pequeñas cargas sobre una muestra y luego medir, para cada instante de tiempo, la penetración de la punta del indentador en la muestra y la fuerza o carga aplicada sobre la misma.

El equipo utilizado para realizar mediciones mediante la técnica de nanoindentación está formado por tres componentes básicas: (a) un indentador de geometría específica usualmente montado sobre una columna rígida a través de la cual se transmite la fuerza aplicada, (b) un aplicador de la fuerza, y (c) un sensor para medir los desplazamientos del indentador (Figura 4.2) [15].

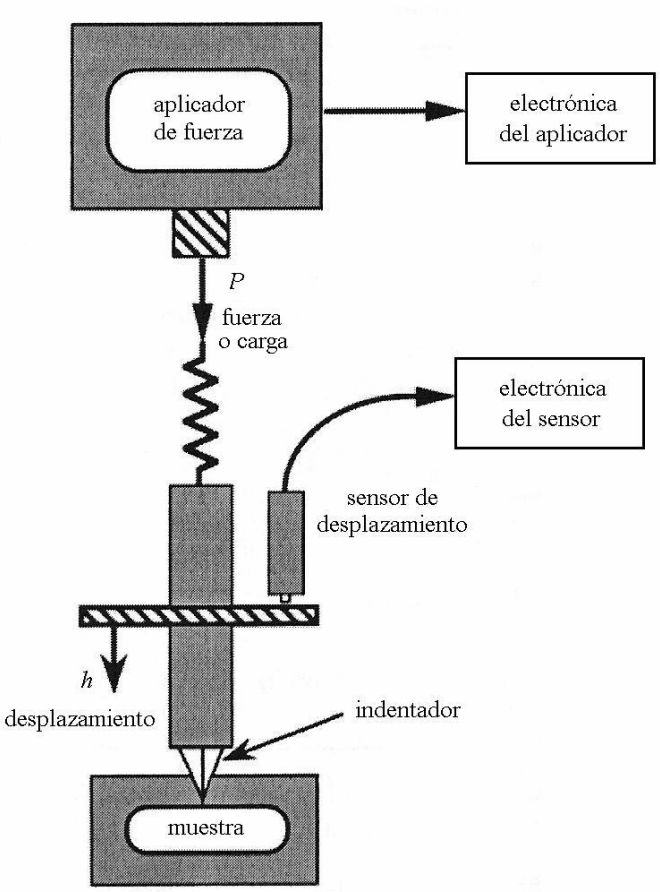

Figura 4.2. *Esquema de los componentes básicos de un sistema de nanoindentación.*

Los indentadores pueden estar hechos de diferentes materiales, tales como diamante, zafiro, carburo de tungsteno o acero duro. El diamante es el material más usado debido a que su alta dureza y su alto módulo elástico minimizan la contribución del desplazamiento medido debido al indentador en sí mismo.

Existen indentadores de diferente geometría: piramidal, esférica, cónica y con esquinas cúbicas. El indentador más utilizado es el indentador Berkovich que consiste en una pirámide de tres caras tal que el ángulo formado por la línea vertical y una de las caras (α) es de 65.3°. Este indentador tiene la misma relación área-profundidad que el indentador piramidal de cuatro lados Vickers, usado comúnmente en trabajos de microdureza.

En la técnica de nanoindentación, se prefiere la geometría del indentador Berkovich más que la de los otros indentadores debido principalmente a que es factible fabricar una pirámide de tres lados de diamante con una punta muy aguda tal que

mantenga esta geometría a escalas muy pequeñas.

A medida que se introduce el indentador en el material, se producen procesos de deformación elástica y plástica, provocando una impronta de radio *a* y con una profundidad de contacto h_c. Luego de retirar el indentador del material, sólo se recupera la porción elástica del desplazamiento, lo cual permite separar las propiedades elásticas de las plásticas. En la Figura 4.3 se muestra un esquema del proceso de nanoindentación para un indentador axisimétrico de perfil arbitrario.

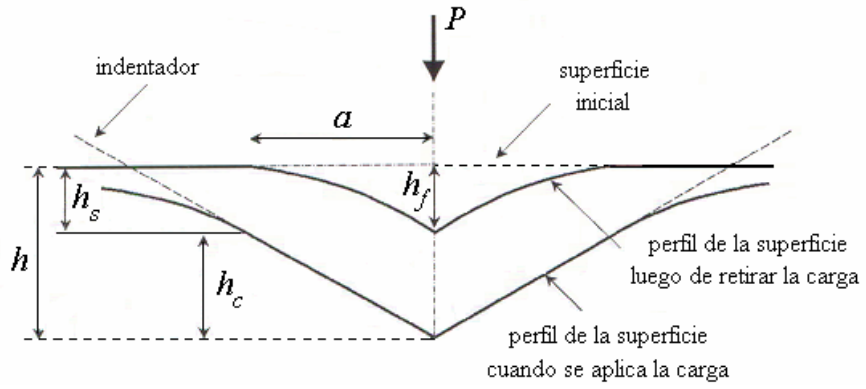

Figura 4.3. *Esquema del proceso de nanoindentación para un indentador axisimétrico de perfil arbitrario con los parámetros que se necesitan para realizar el análisis de las mediciones.*

En este proceso de nanoindentación, se obtiene una curva de carga (*P*) en función de desplazamiento (*h*) durante un ciclo completo de carga y descarga. A partir de las curvas *P*-*h* es posible determinar la dureza (*H*) y el módulo de Young (*E*), las cuales constituyen las propiedades mecánicas más frecuentemente medidas. Para ello, se deben medir básicamente cuatro parámetros importantes: la carga máxima (P_{max}), la profundidad máxima (h_{max}), la profundidad residual o final luego de la descarga (h_f), y la pendiente de la porción superior de la curva de descarga ($S = dP/dh$). El parámetro *S* se conoce como “rigidez de contacto elástica” o simplemente como “rigidez de contacto”. En la Figura 4.4 se muestra un esquema de una curva típica *P*-*h* obtenida durante un ciclo de carga y descarga.

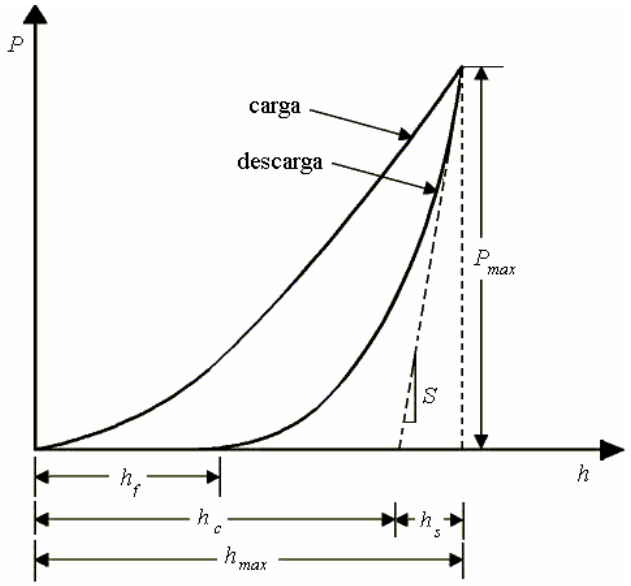

Figura 4.4. *Esquema de una curva típica de carga en función del desplazamiento durante un ciclo completo de carga y descarga con los parámetros que se necesitan para realizar el análisis de las mediciones.*

Las relaciones fundamentales para determinar *H* y *E* son las siguientes:

$$H = \frac{P_{\max}}{A} \tag{4.1}$$

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2\beta}\frac{S}{\sqrt{A}} \tag{4.2}$$

donde *A* es el área de contacto (entre el indentador y la muestra) proyectada para P_{max}, E_r es el módulo elástico reducido y β es una constante que depende de la geometría del indentador [16,17]. En el caso del indentador Berkovich, β es 1.034.

El módulo reducido E_r, expresado en la ecuación (4.2), se usa para tener en cuenta el hecho de que los desplazamientos elásticos ocurren tanto en el indentador como en la muestra. Esta ecuación se sostiene para todo indentador que puede ser descripto como un cuerpo con simetría de revolución.

A partir de E_r se puede calcular el módulo del material a estudiar (*E)* mediante la siguiente expresión:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i} \tag{4.3}$$

donde ν es el coeficiente de Poisson del material estudiado, E_i y ν_i son el módulo elástico y el coeficiente de Poisson del indentador, respectivamente. Para el diamante, E_i = 1141 GPa y ν_i = 0.07 [16].

Para poder calcular *H* y *E* mediante las ecuaciones (4.1) y (4.2) se deben hallar *S* y *A*, las cuales se determinan a partir de los parámetros obtenidos en las curvas de *P*-*h*.

El método más ampliamente usado para hallar *A* es el desarrollado por W.C. Oliver y G.M. Pharr [16,17]. Este método comienza con el ajuste de la porción de descarga de la curva de *P*-*h* usando la siguiente relación de potencias:

$$P = B\left(h - h_f\right)^m \tag{4.4}$$

donde *B* y *m* son parámetros que se determinan empíricamente mediante el ajuste.

El siguiente paso consiste en hallar *S* analíticamente derivando la ecuación (4.4) y evaluando el resultado en h_{max}:

$$S = \left(\frac{dP}{dh}\right)_{h=h_{\max}} = Bm\left(h_{\max} - h_f\right)^{m-1} \tag{4.5}$$

La experiencia muestra que la ecuación (4.4) no siempre provee una descripción adecuada de toda la curva de descarga, entonces para determinar *S*, se toma para el ajuste sólo la porción superior de la curva de descarga. Usualmente es suficiente tomar entre el 25 y el 50% de los datos.

Un vez obtenido el valor de *S*, se procede a determinar la profundidad de contacto h_c, la cual es menor que h_{max} cuando el contacto es elástico:

$$h_c = h_{\max} - h_s = h_{\max} - \varepsilon\frac{P_{\max}}{S} \tag{4.6}$$

donde ε es una constante que depende de la geometría del indentador. Para el caso del indentador Berkovich, ε es 0.72 [16].

Como último paso en el análisis, A se calcula evaluando una función área del indentador determinada empíricamente y evaluada en h_c:

$$A = f(h_c) \tag{4.7}$$

Para un indentador Berkovich, A está dada por la siguiente expresión:

$$A(h_c) = 3\sqrt{3}sen(\alpha)h_c^2 = 24.5h_c^2 \tag{4.8}$$

Otra manera de hallar S consiste en usar técnicas dinámicas de medición. Estos métodos permiten medir S en forma continua mientras el indentador penetra en la muestra durante la carga. La medición se acompaña superponiendo una pequeña oscilación de fuerza en la señal de carga y analizando la respuesta del desplazamiento resultante mediante un amplificador de frecuencia. La amplitud de la oscilación de fuerza se mantiene lo suficientemente pequeña como para que el proceso de deformación no se vea afectado significativamente por esta fuerza adicional.

A partir de la amplitud de la señal del desplazamiento o de la diferencia de fase entre las señales de la fuerza y del desplazamiento es posible determinar el valor de S [16].

Este método de medición dinámica de S es particularmente útil para películas delgadas, para las cuales es importante que las propiedades del substrato no influyan sobre las de las películas. Para esto, en general se realiza una aproximación que consiste en hacer mediciones a profundidades que constituyan una pequeña fracción del espesor de la película y que el comportamiento sea esencialmente el del material en *bulk*. La técnica de medición dinámica de S permite determinar de cuánto debe ser la profundidad máxima que el indentador debe alcanzar para que el substrato no influya sobre las propiedades de la película, ya que la profundidad a partir de la cual influye el substrato se hace evidente en los datos de este parámetro. En general, para que el substrato no influya sobre las propiedades de la película, se aplican cargas tales que la profundidad del indentador sea menor a un 20% del espesor de la película [18,19].

4.2.2. Desarrollo Experimental

Se empleó la técnica de nanoindentación para hallar los valores de *H* y *E* de las películas de C depositadas, con energías desde 100 hasta 500 eV, sobre substratos de *c*-Si recubiertos con una película delgada de *a*-Si. Se usó este substrato debido a que presentó mejor adherencia con la película (ver sección 4.1), lo cual es fundamental para poder aplicar la técnica de indentación.

Las mediciones se realizaron utilizando un nanodurómetro comercial (MTS-XP) equipado con un indentador de diamante Berkovich perteneciente al *Laboratoire de Thermodinamique et Physico-Chimie Métallurgique, Institut National Polytechnique de Grenoble* (Grenoble, Francia). El equipo se calibró usando una muestra de silicona fundida. La resolución en la carga y en la profundidad es de 0.5 μN y de 2 nm, respectivamente.

Los resultados se obtuvieron a partir del análisis de las curvas de carga y descarga, y de la técnica de medición dinámica de la rigidez. Los valores finales de *H* y *E* se hallaron haciendo el promedio de al menos 5 indentaciones individuales.

Con el fin de evitar los efectos del substrato, se limitó la profundidad de penetración del indentador a una profundidad máxima de ~20% del espesor de la película de C. En consecuencia, se aplicaron cargas de hasta 2 mN.

4.2.3. Resultados

A partir del análisis de las curvas *P-h*, según lo expuesto en la sección 4.2.1, se determinaron los valores de *H* y *E*.

La Figura 4.5 muestra los valores de *H* y *E* obtenidos en función de la energía de depósito. Se puede observar que *H* y *E* aumentan con la energía de depósito, tomando valores desde ~1.6 y ~45 GPa hasta ~11 y ~116 GPa, respectivamente.

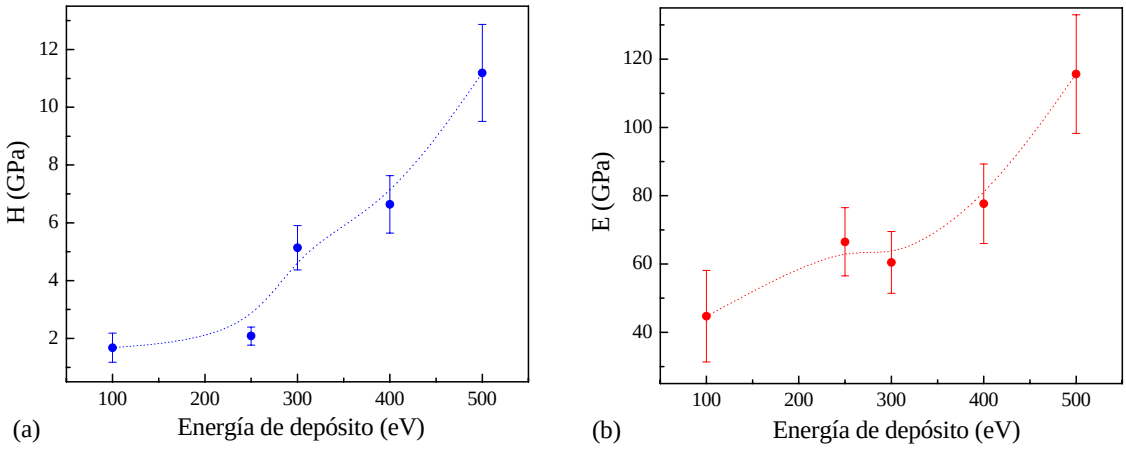

Figura 4.5. *(a) Dureza, y (b) módulo de Young, de las películas de C obtenidas a partir de un haz de* C_{60}^{+} *en función de la energía de depósito. Las líneas punteadas sólo representan una guía para el ojo.*

4.2.4. Discusión

Los resultados obtenidos para la dureza y el módulo de Young muestran que sus valores dependen de la energía de depósito: *H* y *E* tienen un comportamiento creciente con la energía hasta alcanzar un valor de ~11 y ~116 GPa, respectivamente.

Sin embargo, la morfología de las películas juega un rol muy importante en la técnica de nanoindentación cuando se quieren obtener los valores de *H* y *E*. La rugosidad de las películas, estimada a partir de las imágenes obtenidas por AFM (ver sección 3.2) es de alrededor del ~30% de la profundidad de contacto (h_c), provocando que los valores de *H* y *E* obtenidos estén subestimados. Esto se debe a que el área de contacto entre el indentador y la película es menor que el área calculada considerando que se produce un contacto total entre la muestra y las caras del indentador Berkovich. Por lo tanto, esto valores medidos con la técnica de nanoindentación pasan a representar un límite inferior para los valores reales.

Para estimar un límite superior de los valores de *H* y *E*, el área de contacto proyectada (*A*) debería recalcularse teniendo en cuenta la rugosidad de las películas. Para el caso de *H*, esta corrección es sencilla de realizar y consiste en obtener h_c como la diferencia entre el valor medido por el nanodurómetro y la rugosidad de la película. Luego, se recalcula *A* utilizando la ecuación (4.8). De esta manera, se obtiene que los nuevos valores de *H* deberían ser mayores a los obtenidos con la técnica de nanoindentación por un factor 3, aproximadamente.

Haciendo una comparación con los resultados obtenidos en otros trabajos, se observa que para las películas depositadas a energías menores de 300 eV, aunque su microestructura es similar a la del C_{60} prístino (ver secciones 3.4-3.6), los valores de *H* son más altos que los reportados para películas delgadas de C_{60} (~0.3 GPa) [20-22]. Por otro lado, para las películas depositadas a energías ≥ 300 eV, la microestructura es similar a la de las películas de *a*-C (ver secciones 3.4-3.6) y los valores de *H* obtenidos están en el rango de los valores encontrados usualmente para películas de *a*-C producidas mediante otros métodos [4,23,24].

En cuanto al comportamiento de *H* y *E* con la energía de depósito, el crecimiento obtenido puede ser correlacionado con el contenido de enlaces sp^2 y sp^3. Los resultados experimentales obtenidos mediante la técnica de EELS (ver sección 3.4) mostraron que el contenido de enlaces sp^2 de las muestras decrece con la energía de depósito [25]. La misma tendencia se obtuvo para el crecimiento de películas delgadas de C realizado mediante el depósito de moléculas de C_{60} sobre substratos de Si (100) utilizando simulaciones de dinámica molecular (ver capítulo 7). En este caso, se obtuvo que el cociente sp^2/sp^3 decrece con la energía de depósito [26]. Este análisis sugiere que la reducción del contenido de enlaces sp^2 aumenta el valor de *H* y *E*. Esto concuerda con los resultados experimentales obtenidos en películas delgadas de *a*-C producidas por otros métodos [10,19]. Asimismo, en otro trabajo se obtuvo que *H* y *E* crecen con la amorfización del material producida mediante la irradiación de películas de C_{60} con iones de He y N [21], lo cual concuerda con los resultados expuestos en la sección anterior ya que los valores de *H* y *E* más altos corresponden a las muestras que presentan amorfización (ver secciones 3.4-3.6).

4.3. Conclusiones

Algunas de las películas de C depositadas sobre substratos con estructura cristalina desarrollaron delaminación, y la formación de pliegos y grietas debido al estrés interno existente en las muestras [3], provocando que no se produzca una buena adherencia entre la película y el substrato. Este estrés pudo reducirse, y en

consecuencia, producir una mejora en la adherencia de las muestras, utilizando substratos sin una estructura definida, para lo cual se recubrieron con películas delgadas de *a*-C o *a*-Si a los substratos de *c*-Si.

Luego de conseguir una buena adherencia, fue posible aplicar la técnica de nanoindentación para determinar la dureza y el módulo de Young de las películas. Los resultados obtenidos mostraron que *H* y *E* aumentan con la energía de depósito.

Las películas presentaron una rugosidad importante que debe ser tomada en cuenta en los cálculos realizados para determinar los valores de *H* y *E* mediante la técnica de nanoindentación, pues sino los valores están subestimados. Para el caso de *H*, fue posible hacer una corrección sencilla en el cálculo resultando en una dureza de ~30 GPa para las películas depositadas a 500 eV. Este valor de dureza se encuentra en el rango de valores que poseen los llamados "materiales súper-duros".

Finalmente, el comportamiento creciente de *H* y *E* con la energía de depósito puede atribuirse al incremento de la amorfización y a la reducción del contenido de enlaces sp^2 en la muestras, lo cual concuerda con los resultados estructurales obtenidos experimentalmente (ver secciones 3.4-3.6) y mediante simulación numérica (ver capítulo 7).

Referencias

[1] J. Robertson, Mater. Sci. Eng. R **37**, 129 (2002).

[2] S.M. Bennington, N. Kitamura, M.G. Cain, M.H. Lewis, M. Arai, Physica B **263**, 632 (1999); K.P. Meletov, S. Assimopoulos, I. Tsilika, G.A. Kourouklis, J. Arvanitidis, S. Ves, B. Sundqvist, T. Wågberg, Chem. Phys. Lett. **341**, 435 (2001); R. Moret, P. Launois, T. Wågberg, B. Sundqvist, Eur. Phys. J. B **15**, 253 (2000); V.D. Blank, V.M. Levin, V.M. Prokhorov, S.G. Buga, G.A. Dubitski, N. R. Serebryanaya, JETP **87**, 741 (1998).

[3] K.-R. Lee, Y.-J. Baik, K.-Y. Eun, Diamond Relat. Mater. **2**, 218 (1993).

[4] J. Esteve, A. Lousa, E. Martínez, H. Huck, E.B. Halac, M. Reinoso, Diamond Relat. Mater. **10**, 1053 (2001).

[5] A.G. Dall'Asén, E.B. Halac, H. Huck, M. Reinoso, *V Meeting on Diamond*,

Amorphous Carbon, Nanotubes and Related Materials, Río de Janeiro, Brasil (2003).

[6] M. Garza, J. Liu, N. P. Magtoto, J. A. Kelber, Appl. Surf. Sci. **222**, 253 (2004).

[7] D.-J. Jan, C.-F. Ai, C.-C. Lee, Vacuum **74**, 531 (2004).

[8] W. Kern, *Proceedings of The First International Symposium on Cleaning Technology in Semiconductor Device Manufacturing, Semiconductor Cleaning Technology 1989*, Ed. The Electrochemical Society, **90-9**, 3 (1990).

[9] S. Logothetidis, M. Gioti, C. Charitidis, P. Patsalas, J. Arvanitidis, J. Stoemenos, Appl. Surf. Sci. **138-139**, 244 (1999).

[10] S. Logothetidis, S. Kassavetis, C. Charitidis, Y. Panayiotatos, A. Laskarakis, Carbon **42**, 1133 (2004).

[11] R.C. Haddon, L.E. Brus, K. Raghvachari, Chem. Phys. Lett. **131**, 165 (1986).

[12] I. Alexandrou, H.J. Scheibe, C.J. Kiely, A.J. Papworth, C.A.J. Amaratunga, B. Schultrich, Phys. Rev. B **60**, 10903 (1999).

[13] A.G. Dall'Asén, M. Verdier, H. Huck, E.B. Halac, M. Reinoso, trabajo aceptado para ser publicado en la revista Appl. Surf. Sci., Octubre de 2005.

[14] M. Kunert, *Mechanical Properties on Nanometer Scale and Their Relations to Composition and Microstructure*, Tesis de Doctorado, Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart, Alemania (2000).

[15] J.L. Hay, G.M. Pharr, *ASM Handbook Volumen 8 - Mechanical Testing and Evaluation: Instrumented Indentation Testing*, Ed. ASM International, 231 (2000).

[16] W.C. Oliver, G.M. Pharr, J. Mater. Res. **7**, 1564 (1992).

[17] W.C. Oliver, G.M. Pharr, J. Mater. Res. **19**, 3 (2004).

[18] S. Bec, A. Tonck, J.M. Georges, E. Georges, J.L. Loubet, Phil. Mag. A **74**, 1061 (1061).

[19] E. Martínez, J.L. Andújar, M.C. Polo, J. Esteve, J. Robertson, W.I. Milne, Diamond Relat. Mater. **10**, 145 (2001).

[20] A.V. Talyzin, L.S. Dubrovinsky, M. Oden, U. Jansson, Diamond Relat. Mater. **10**, 2044 (2001).

[21] C.E. Foerster, F.C. Serbena, C.M. Lepiensky, D.L. Baptista, F.C. Zawislak, Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B **148**, 634 (1999).

[22] A. Richter, R. Ries, R. Smith, M. Henkel, B. Wolf, Diamond Relat. Mater. **9**, 170 (2000).

[23] E. Martínez, M.C. Polo, E. Pascual, J. Esteve, Diamond Relat. Mater. **8**, 563 (1999).

[24] Zhi-Hui Xu, D. Rowcliffe, Surf. Coat. Technol. **161**, 4 (2002).

[25] H. Huck, E.B. Halac, M. Reinoso, A.G. Dall'Asén, H. Ascolani, G. Zampieri, *Proceedings of The Third International Conference on Diamond and Other Carbon Materials*, Florencia, Italia, Julio (2002).

[26] E.B. Halac, M. Reinoso, A.G. Dall'Asén, E. Burgos, Phys. Rev. B **71**, 5431 (2005).

Capítulo 5

Propiedades Eléctricas

La resistividad constituye una de las propiedades eléctricas más comúnmente estudiadas en un material.

En el caso de los materiales formados por C, los valores de resistividad pueden ser completamente diferentes según el tipo de estructura que presenten. Por ejemplo, el diamante y el C_{60} prístino presentan valores de resistividad eléctrica altos (~10^{16} Ω.cm [1], ~10^{14} Ω.cm [2], respectivamente), resultando en materiales aislantes. En cambio el grafito es un material conductor ya que su resistividad eléctrica es de ~10^{-2} Ω.cm [1]. Para el *a*-C, si bien fue reportado que puede tener un valor de resistividad eléctrica muy bajo (< 1 Ω.cm [1]), en general los trabajos muestran que este material resulta ser aislante con valores de resistividad de ~10^{10} - 10^{16} Ω.cm [3, 4].

En este capítulo se estudian las propiedades eléctricas de las películas producidas usando un haz de C_{60}^{+}, mediante la determinación de su resistividad eléctrica, en función de la energía de depósito [5].

5.1. Introducción

Para hallar los valores de resistividad eléctrica de las películas, hay que tener en cuenta la influencia del substrato debido a que el espesor de las mismas es pequeño (ver sección 3.1). Para ello, se propuso y utilizó un modelo sencillo que tiene en cuenta las resistencias de la película y del substrato. En la Figura 5.1 se muestra un esquema del circuito empleado para hallar la resistividad eléctrica de las películas.

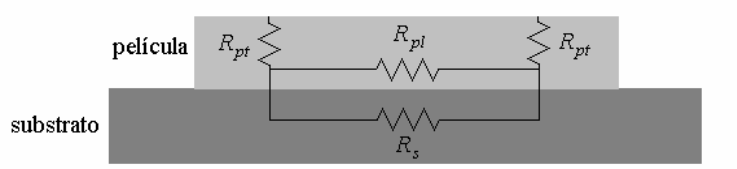

Figura 5.1. *Esquema del circuito adoptado para estimar la resistividad de las películas de C obtenidas a partir de una haz de C_{60}^+. R_s es la resistencia del substrato, R_{pl} y R_{pt} son la "resistencia longitudinal" y la "resistencia transversal" de la película, respectivamente.*

La resistencia equivalente de dicho circuito es la resistencia total medida sobre la muestra (R_{total}) y está dada por la siguiente expresión:

$$R_{total} = \frac{R_{pl} R_s}{R_s + R_{pl}} + 2R_{pt} \tag{5.1}$$

donde R_s es la resistencia del substrato, R_{pl} y R_{pt} son la "resistencia longitudinal" y la "resistencia transversal" de la película, respectivamente. Si el substrato es conductor, entonces R_{total} será igual a $2R_{pt}$; mientras que si el substrato es aislante, entonces R_{total} será igual a $R_{pl} + 2R_{pt}$.

R_s se mide, mientras que R_{pl} y R_{pt} se calculan utilizando la expresión que relaciona la resistividad de un material (ρ) con su resistencia (R):

$$R = \frac{\rho L}{S} \tag{5.2}$$

siendo L y S la longitud y la sección de conducción, respectivamente. En el caso de R_{pl}, L está dada por la distancia entre contactos (utilizados para medir R_{total}), S es el producto entre el espesor de la película y el diámetro del contacto, y ρ es la resistividad de la película. En tanto que para R_{pt}, L es el espesor de la película, S es la superficie del contacto, y ρ es la resistividad de la película.

Por lo tanto, reemplazando R_{pl} y R_{pt} en la ecuación (5.1) por sus correspondientes expresiones, dadas por la ecuación (5.2), se obtiene el valor de ρ de la película.

5.2. Desarrollo Experimental

Se calculó la resistividad eléctrica de las películas de C obtenidas para energías de depósito de 200 a 800 eV sobre substratos de *c*-Si de alta y baja resistividad eléctrica.

Las resistencias R_{total} y R_s se midieron utilizando un electrómetro Keithley 619, el cual permite medir valores en el rango de 10^{-2} y $2x10^{12}$ Ω. Para ello, se hicieron dos contactos con pintura de Ag sobre la película y sobre el substrato. Los contactos tenían un diámetro de ~1 mm y la distancia entre los mismos era de ~5 mm. El espesor de las películas variaba entre 0.1 y 0.3 μm (ver sección 3.1).

5.3. Resultados

La Figura 5.2 muestra los valores de resistividad eléctrica de las películas en función de la energía de depósito.

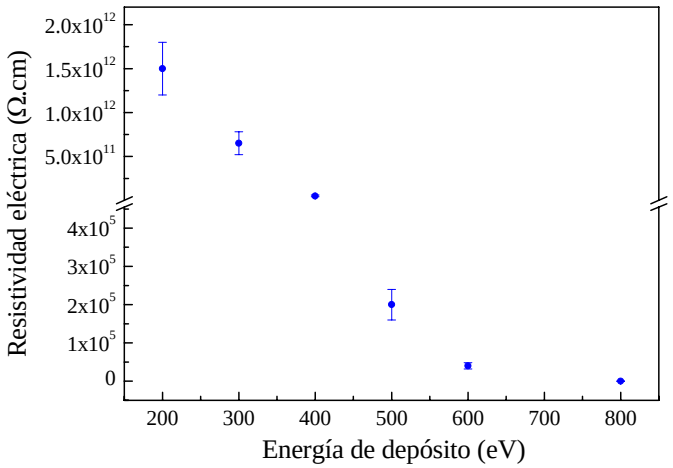

Figura 5.2. *Resistividad eléctrica de las películas de C obtenidas usando un haz de C_{60}^+ en función de la energía de depósito.*

Para energías menores a 400 eV, la resistividad de las películas toma valores desde ~10^{12} a ~10^{10} Ω.cm. Para las muestras depositadas a 500 eV, la resistividad cae

abruptamente tomando un valor de ~10^5 Ω.cm y continúa decreciendo a medida que la energía de depósito aumenta. Finalmente, para las películas depositadas a 800 eV, la resistividad es de ~10 Ω.cm.

5.4. Discusión y Conclusiones

Los resultados obtenidos de las mediciones de resistividad eléctrica, muestran que ésta depende de la energía de depósito. Asimismo, estos resultados pueden ser correlacionados con la microestructura de las películas (ver capítulo 3). Por lo tanto, para energías de depósito bajas, las muestras son aislantes, con lo cual presentan el mismo comportamiento eléctrico que las películas de C_{60} prístino [2]. En cambio, para energías de depósito más altas, la resistividad eléctrica de las muestras cae abruptamente, resultando en un material conductor. En este último caso, si bien se obtuvo que la estructura de las películas (ver capítulo 3) y los valores de dureza son similares a los del *a*-C (ver sección 4.2), el comportamiento eléctrico resultante en las películas no corresponde al de un típico material de *a*-C, ya que éste es aislante [3,4].

Referencias

[1] Y. Lifshitz, Diamond and Relat. Mater. **8**, 1659 (1999).

[2] J. Mort, R. Ziolo, M. Machonkin, D.R. Huffman, M.I. Ferguson, Chem. Phys. Lett. **186**, 284 (1991).

[3] R.S. Brusa, A. Somoza, H. Huck, N. Tiengo, G.P. Karwasz, A. Zecca, M. Reinoso, E.B. Halac, Appl. Surf. Sci. **150**, 202 (1999).

[4] A. Grill, Diamond Relat. Mater. **8**, 428 (1999).

[5] H. Huck, E.B. Halac, M. Reinoso, A.G. Dall'Asén, Diamond Relat. Mater. **11**, 964 (2002).

Capítulo 6

Estabilidad Térmica

Estudiar la estabilidad térmica de un material permite analizar si se producen cambios en las diferentes propiedades del mismo cuando se lo somete a variaciones de temperatura.

Esta clase de estudios se realizó en distintos tipos de materiales formados por C. En el caso de películas de *a*-C, se obtuvo que, luego de ser sometidas a tratamientos térmicos, la estructura de las mismas se reorganiza a partir de una temperatura de 500°C, resultando en materiales del tipo grafito (*μc*-grafito o *glassy carbon*) [1]. Esta clase de cambios también se observaron en películas de *a*-C:H [2,3] y de *a*-C:N [1]. Para mejorar la estabilidad térmica de los materiales de *a*-C, se incorporó Si a los mismos, fabricándose películas de *a*-$Si_{1-x}C_x$ (x = 0.54-0.71). En este caso, se obtuvo que estos materiales presentaban mejores condiciones de estabilidad térmica ya que para una temperatura de recocido de 900 °C todavía no se observaba una completa "grafitización" en la estructura de las películas [1].

Con el fin de analizar si también se producen cambios estructurales con la temperatura en materiales de C obtenidos usando fullerenos como material precursor, se sometieron a tratamientos térmicos a las películas obtenidas mediante un haz de C_{60}^{+}.

En este capítulo, se expone entonces el dispositivo experimental utilizado para los recocidos a las películas, así como el análisis de los resultados obtenidos en la estructura de las mismas mediante espectroscopias Raman y por aniquilación de positrones [4].

6.1. Desarrollo Experimental

Las películas de C, depositadas a energías de 100 a 800 eV, se sometieron a recocidos en vacío a una temperatura de ~600 °C durante aproximadamente 1 h. Para esto, las muestras se colocaron en navecillas de alúmina dentro de un tubo de pirex. Luego de alcanzar el vacío deseado (10^{-5} mbar) dentro del tubo, éste se colocó en la zona del *plateau* de un horno comercial (Lindberg). La Figura 6.1 muestra un esquema del arreglo experimental utilizado.

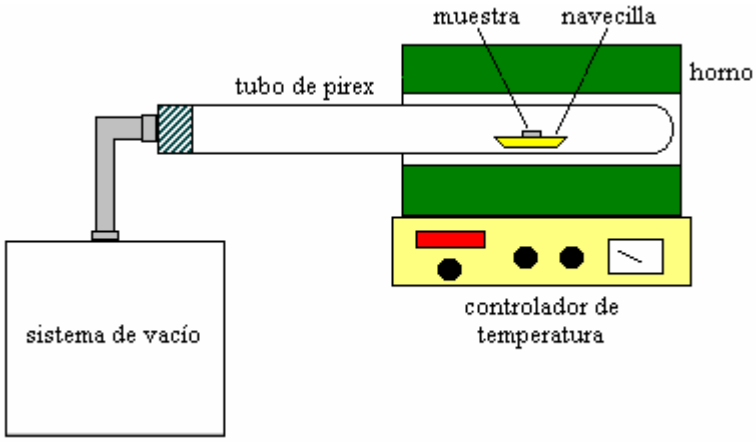

Figura 6.1. *Esquema del arreglo experimental empleado para someter a las películas de C, obtenidas partir de un haz de C_{60}^{+}, a tratamientos térmicos.*

La temperatura deseada se alcanzó en forma paulatina: primero se estableció una temperatura de ~300 °C durante 15 min, posteriormente se dispuso una temperatura de ~450 °C durante 15 min, y finalmente se elevó la temperatura a ~600 °C manteniéndola durante 1 h. Luego de cumplimentar este tiempo, se apagó el horno y se dejó enfriar al sistema a temperatura ambiente antes de romper el vacío y extraer las muestras. No se utilizó un tiempo mayor de recocido ya que la experiencia mostró que para procesos más largos se obtenían los mismos resultados.

Las muestras obtenidas luego del tratamiento térmico se caracterizaron mediante espectroscopia Raman y PAS, cuyos conceptos y modo de funcionamiento fueron detallados en las secciones 3.5 y 3.6, respectivamente.

6.2. Resultados

6.2.1. Espectroscopia Raman

La Figura 6.2 muestra los espectros Raman de las películas tratadas térmicamente para las diferentes energías de depósito. Con el objeto de realizar una comparación, también se muestra el espectro de una película de *a*-C tratada térmicamente a una temperatura de ~600 °C durante 20 min [5].

El espectro del *a*-C sometido a recocido presenta dos bandas centradas en 1350 y 1580 cm^{-1}, las cuales corresponden a las obtenidas en el espectro del μc-grafito (ver sección 3.5.3).

Los espectros de las películas recocidas presentan un comportamiento similar para todas las energías de depósito. Se observan una banda alrededor de 700 cm^{-1}, otra banda centrada en 1350 cm^{-1} y tres picos ubicados en 1426, 1469 y 1573 cm^{-1}. Sin embargo, a medida que la energía de depósito crece, es posible distinguir algunos cambios: el pico de 1573 cm^{-1} aumenta en intensidad y se corre hacia frecuencias más altas aproximándose a 1580 cm^{-1}; la intensidad de la banda ubicada en ~700 cm^{-1} y de los picos de 1426 y 1469 cm^{-1}, disminuyen gradualmente.

6.2.2. Espectroscopia por Aniquilación de Positrones (PAS)

La Figura 6.3 muestra los valores del parámetro *S* de las muestras tratadas térmicamente obtenidos mediante las mediciones de PAS. Además, también se muestra la curva del parámetro *S* del grafito μc-grafito con el fin de realizar una comparación.

Como se expuso en la sección 3.6.3, la curva del parámetro *S* del μc-grafito es prácticamente constante y toma un valor de ~0.92.

En el caso de las películas recocidas, se puede observar que el parámetro *S* es muy parecido para todas las energías de depósito (*S* ~0.922). Además, el valor de *S* en el *bulk* es similar al de la superficie de las películas.

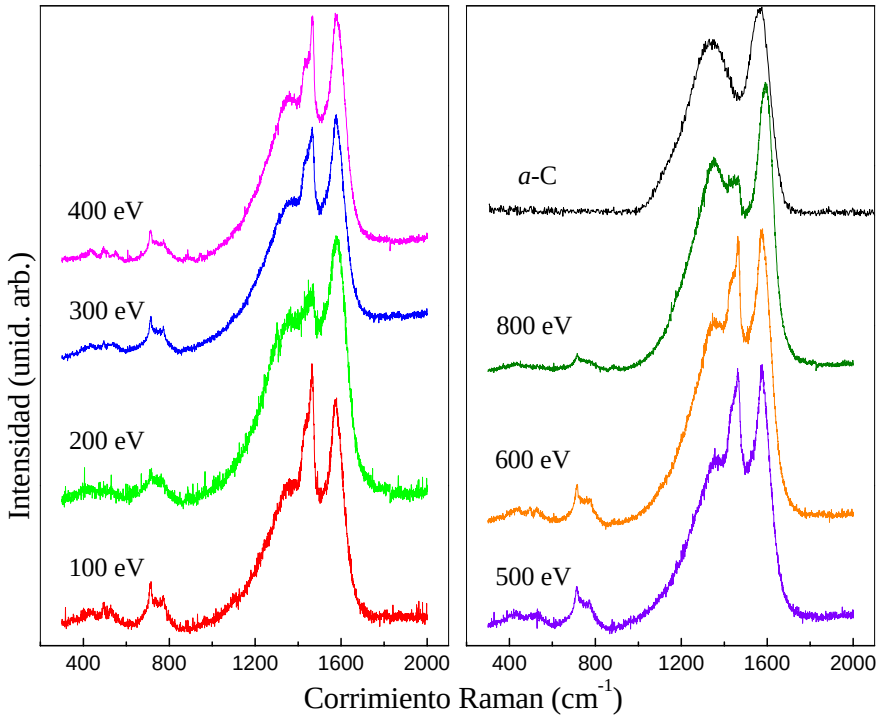

Figura 6.2. *Espectros Raman de las películas de C sometidas a tratamientos térmicos (~600 °C) en función de la energía de depósito. Con el objeto de realizar una comparación, también se muestra el espectro de una muestra de a-C sometida a tratamientos térmicos.*

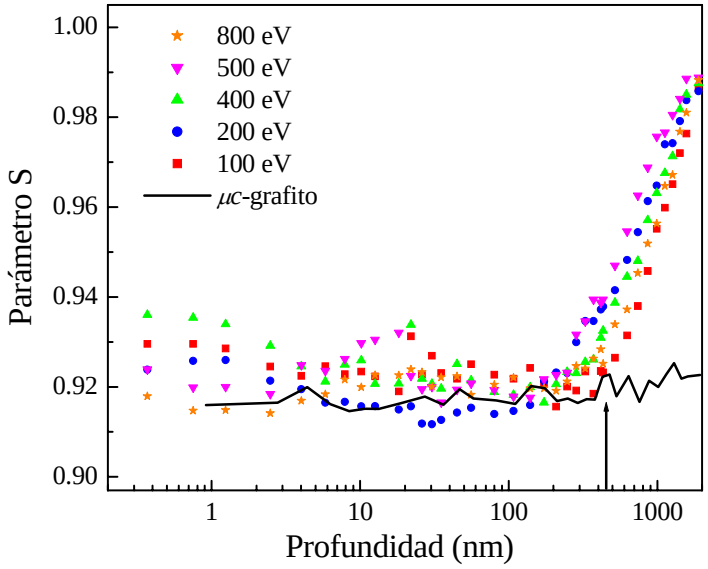

Figura 6.3. *Mediciones de PAS: parámetro S (normalizado al valor de S del Si) en función de la profundidad media de implantación de los positrones para las películas depositadas a diferentes energías y sometidas a tratamientos térmicos (~600 °C). También se muestran las mediciones de PAS para μc-grafito a fin de realizar una comparación. La flecha indica la posición de la interfaz C-Si.*

6.3. Discusión

Los resultados hallados, mediante espectroscopia Raman, de las películas de C depositadas a distintas energías y tratadas térmicamente muestran comportamientos diferentes respecto de las películas antes de ser recocidas (ver sección 3.5.3.3).

Los espectros de las películas recocidas son similares al del *a*-C tratado térmicamente en donde se tienen dos bandas centradas en 1350 y 1580 cm^{-1}. Estas bandas corresponden al espectro del μc-grafito (ver sección 3.5.3.1). En el caso del *a*-C, este comportamiento se conoce muy bien y se debe a que los átomos de C se organizan por ellos mismos en *clusters* de grafito [5].

Asimismo, los espectros de las películas recocidas, para todas las energías de depósito estudiadas, presentan algunos picos que son característicos del C_{60} prístino: 1426, 1469 cm^{-1} y un grupo en ~700 cm^{-1} (ver sección 3.5.3.1), lo cual sugiere la existencia de fullerenos depolimerizados [6].

Con respecto a los resultados obtenidos de las mediciones de PAS, las curvas del parámetro *S* de las películas tratadas térmicamente no tienen exactamente el mismo comportamiento que el de las películas sin tratar. Para bajas energías, el parámetro *S* es similar al obtenido para las películas antes de someterlas al tratamiento térmico (S ~0.92); mientras que para energías más altas, se observa que el valor de *S* es menor respecto del obtenido para las películas sin recocido (S ~0.948).

El valor de *S* de las películas recocidas, para todas las energías de depósito, es similar al del *a*-C tratado térmicamente (S ~0.91) [5] y al del μc-grafito (S ~0.92). Además, por lo expuesto en la sección 3.6.3, se tiene que los defectos existentes en el μc-grafito tienen características semejantes a los del C_{60} prístino.

Por lo tanto, las películas recocidas a esta temperatura (~600 °C) poseen una distribución homogénea de pequeños defectos en todo su espesor.

6.4. Conclusiones

La caracterización de las películas depositadas para diferentes energías de depósito, realizada mediante espectroscopia Raman (ver sección 3.5), mostró que el material obtenido estaba formado por fases amorfa y polimérica.

Luego del tratamiento térmico efectuado a ~600 °C, los resultados obtenidos por espectroscopia Raman y PAS, sugieren que dichas fases se reorganizan. En el caso de la fase amorfa, los átomos de C se redistribuyen en *clusters* de μc-grafito, mientras que en la fase polimérica, las moléculas de C_{60} que no se habían fragmentado se vuelven a transformar en C_{60} prístino y C_{60} levemente polimerizado.

Referencias

[1] H. Huck, E.B. Halac, M. Reinoso, A.G. Dall'Asén, *Recent Research Development Physics: Hard amorphous carbon films obtained from high energy ion-beams*, Ed. Transworld Research Netwok, Vol. 5, Cap. 9 (2004).

[2] A. Grill, Diamond Relat. Mater. **8**, 428 (1999).

[3] J. Robertson, Mater. Sci. Eng. R **37**, 129 (2002).

[4] H. Huck, E.B. Halac, M. Reinoso, A.G. Dall'Asén, A. Somoza, W. Deng, R.S. Brusa, G.P. Karwasz, A. Zecca, Appl. Surf. Sci. **211**, 379 (2003).

[5] R.S. Brusa, A. Somoza, H. Huck, N. Tiengo, G.P. Karwasz, A. Zecca, M. Reinoso, E.B. Halac, Appl. Surf. Sci. **150**, 202 (1999).

[6] P. Nagel, V.Pasler, S. Lebedkin, A. Soldatov, C. Meingast, B. Sundqvist, P.A. Persson, T. Tanaka, K. Komatsu, S. Buga, A. Inaba, Phys. Rev. B **60**, 16920 (1999).

Capítulo 7

Simulaciones Numéricas

Los estudios realizados mediante simulación numérica del proceso de depósito de las películas de C permiten analizar desde el punto de vista teórico y en escala atómica la estructura del material producido, y en consecuencia complementar los resultados obtenidos experimentalmente.

En particular, existen numerosos trabajos sobre materiales de C usando métodos *ab initio* y también potenciales semiempíricos. Algunos de ellos consistieron en efectuar simulaciones numéricas del crecimiento de películas de *a*-C depositando átomos de C sobre substrato de diamante y Si para estudiar sus propiedades físicas [1-4]. En otros trabajos, se realizaron cálculos de propiedades estáticas y dinámicas de fullerenos polimerizados mediante el empleo de potenciales semiempíricos, y posteriormente se usaron métodos *ab inito* para estudiar sus propiedades electrónicas [5]. Además, en varios trabajos, se simuló numéricamente el impacto de una molécula de C_{60} sobre diferentes substratos, tales como, grafito, diamante y Si [6-14].

En este capítulo se presentan los estudios teóricos, realizados mediante simulación numérica, de las propiedades estructurales y dinámicas de las películas obtenidas depositando moléculas de C_{60} sobre substratos ideales en función de la energía de depósito [15].

7.1. Modelo Computacional

Con el objeto de realizar un estudio teórico del proceso de depósito de moléculas de C_{60} sobre diferentes substratos ideales se efectuaron simulaciones numéricas

mediante dinámica molecular.

Las interacciones entre los átomos de la molécula de C_{60} y los substratos involucrados se describieron utilizando el potencial semiempírico de muchos cuerpos (*many-body*) de Tersoff [16-18].

Como substratos, se eligieron cristales ideales de: (i) diamante (100) a fin de comparar los resultados obtenidos con los reportados en otros trabajos en donde se utilizaron otros potenciales [10-13]; (ii) diamante (111) para analizar si los resultados dependen de la orientación del substrato; (iii) Si (100) con el objeto de comparar los resultados simulados con los experimentales, presentados en capítulos anteriores de esta tesis, y con los publicados en otros trabajos [14]; y (iv) Ge (100) debido a que, la posibilidad de tener una mayor penetración de las moléculas de C_{60} generando una mayor interfaz respecto del substrato de Si (100), podría permitir mejorar la adherencia entre la película y el substrato (ver sección 4.1).

A diferencia del trabajo experimental realizado (ver capítulo 2), en estos estudios realizados por simulación numérica se usaron átomos y moléculas neutras.

7.1.1. Dinámica Molecular

La evolución del sistema se realizó mediante dinámica molecular usando el algoritmo de Verlet. Este algoritmo es simple de implementar, preciso, estable y reversible temporalmente. Además, tiene muy buenas propiedades de conservación de la energía aún en pasos largos de tiempo [20-22].

Para calcular las posiciones de los átomos del paso siguiente ($\mathbf{r}(t+\Delta t)$), el algoritmo de Verlet necesita básicamente las posiciones de los mismos en los dos pasos anteriores ($\mathbf{r}(t)$ y $\mathbf{r}(t-\Delta t)$) y la fuerza total existente en el sistema ($\mathbf{F}(t)$), la cual se obtiene como menos el gradiente del potencial utilizado, pero no necesita las velocidades de los átomos:

$$\mathrm{r}(t+\Delta t) = 2\mathrm{r}(t) - \mathrm{r}(t-\Delta t) + \frac{\mathrm{F}(t)}{m}\Delta t^2 + O(\Delta t^4) \qquad (7.1)$$

donde Δt es el paso de tiempo en el esquema de la dinámica molecular y m es la masa

del átomo.

Una vez obtenida la posición de los átomos, es posible calcular la velocidad de los mismos mediante la siguiente ecuación:

$$\mathrm{v}(t) = \frac{\mathrm{r}(t+\Delta t) - \mathrm{r}(t-\Delta t)}{2\Delta t} + O(\Delta t^2) \qquad (7.2)$$

La expresión de la nueva posición contiene un error de orden 4, mientras que la de la velocidad tiene un error de orden 2.

7.1.2. Potencial de Tersoff

Para describir las interacciones entre los átomos de las moléculas de C_{60} y de los substratos (C-C, C-Si, C-Ge, Si-Si, Ge-Ge) involucrados se utilizó el potencial semiempírico de muchos cuerpos (*many-body*) de Tersoff [16-18]. Este potencial tiene en cuenta la interacción entre tres cuerpos y permite representar correctamente los enlaces covalentes.

El potencial de Tersoff se aplicó a distintos politipos de C incluyendo moléculas de C_{60} y fullerenos polimerizados [23], lo cual hace pensar que resulta adecuado emplear dicho potencial para describir películas de *a*-C, en particular, obtenidas mediante moléculas de C_{60}, y en donde los átomos pueden presentar distintos tipos de enlaces.

Por otro lado, el potencial de Tersoff conduce a resultados menos precisos que los métodos *ab initio* ya que es un potencial clásico que no tiene en cuenta la estructura electrónica del sistema. Sin embargo, cuando se desean estudiar sistemas formados por una gran cantidad de átomos, dichos métodos involucran un alto costo computacional.

La energía de interacción del sistema (E) se expresa como una suma de los términos de interacción correspondientes a cada átomo:

$$E = \sum_i E_i = \frac{1}{2}\sum_{i \neq j} V_{ij} \qquad (7.3)$$

V_{ij} es el potencial de Tersoff y expresa la interacción entre los átomos i y j mediante la

siguiente expresión:

$$V_{ij} = f_c(r_{ij})[V_R(r_{ij}) + b_{ij}{}^{sym} V_A(r_{ij})] \tag{7.4}$$

donde r_{ij} es la longitud del enlace *ij* y $f_c(r_{ij})$ es una función de corte de la forma:

$$f_c(r_{ij}) = \begin{cases} 1, & r_{ij} < R_{ij} \\ \frac{1}{2} + \frac{1}{2}\cos[\frac{\pi\left(r_{ij} - R_{ij}\right)}{\left(S_{ij} - R_{ij}\right)}], & R_{ij} < r_{ij} < S_{ij} \quad \text{con } R_{ij} = \sqrt{R_i R_j} \text{ y } S_{ij} = \sqrt{S_i S_j}\,, \\ 0, & r_{ij} > S_{ij} \end{cases} \tag{7.5}$$

V_R es el término repulsivo del potencial, tiene simetría esférica y está dado por:

$$V_R(r_{ij}) = A_{ij}\exp(-\lambda_{ij} r_{ij}) \qquad \text{con} \quad A_{ij} = \sqrt{A_i A_j} \quad \text{y} \quad \lambda_{ij} = \frac{\lambda_i + \lambda_j}{2}, \tag{7.6}$$

V_A es la parte atractiva del potencial, cuya expresión es:

$$V_A(r_{ij}) = B_{ij}\exp(-\mu_{ij} r_{ij}) \qquad \text{con} \quad B_{ij} = \sqrt{B_i B_j} \quad \text{y} \quad \mu_{ij} = \frac{\mu_i + \mu_j}{2}, \tag{7.7}$$

y finalmente $b_{ij}{}^{sym}$ es la parte simetrizada que contiene la información sobre la interacción de tres cuerpos y es está dada por:

$$b_{ij}{}^{sym} = \frac{b_{ij} + b_{ji}}{2} \qquad \text{con} \quad b_{ij} = \chi_{ij}(1 + \beta_i^{n_i}\zeta_{ij}^{n_i})^{-1/2n_i} \tag{7.8}$$

donde $\chi_{ii} = 1$, $\chi_{ij} = \chi_{ji}$, y

$$\zeta_{ij} = \sum_{k \neq i,j} f_c(r_{ik}) \left[1 + \frac{c_i^2}{d_i^2} - \frac{c_i^2}{d_i^2 + \left(h_i - \cos\theta_{ijk} \right)^2} \right] \tag{7.9}$$

i,*j*,*k* designan a los átomos del sistema y θ_{ijk} es el ángulo entre los enlaces *ij* e *ik* (Figura 7.1).

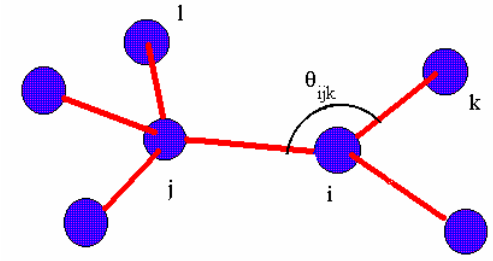

Figura 7.1. *Ángulo formado entre los enlaces ij e ik (θ_{ijk}), el cual expresa la interacción de tres átomos ijk en el potencial de Tersoff.*

Finalmente, las constantes *A*, *B*, λ, μ, β, χ, *n*, *c*, *d*, *h*, *R* y *S* son los parámetros de los elementos empleados y de las interacciones producidas entre ellos. Los parámetros correspondientes al C, Si y Ge se obtienen ajustando energías de cohesión, constantes de red, módulos de *bulk*, etc. de distintos politipos de estos elementos [18,23,24]. La Tabla 7.1 muestra los valores utilizados de los parámetros del potencial de Tersoff.

7.1.3. Baño térmico

Para simular el enfriamiento del sistema durante el depósito de las moléculas sobre los substratos, se empleó el método de Berendsen [25]. Este método permite mantener la temperatura (*T*) del sistema en un valor deseado (T_0) y se aplica corrigiendo la velocidad (**v**) de los átomos tal que:

$$\mathbf{v}(t) = \lambda \mathbf{v}(t) \tag{7.10}$$

con

$$\lambda = \sqrt{1 + \frac{\Delta t}{\tau}\left[\frac{T_0}{T} - 1\right]} \tag{7.11}$$

donde τ es la constante de relajación térmica.

Tabla 7.1. *Valores de los parámetros utilizados en el potencial de Tersoff para C, Si y Ge.*

Parámetro	**C**	**Si**	**Ge**
A [eV]	1.3936×10^{3}	1.8308×10^{3}	1.769×10^{3}
B [eV]	3.467×10^{2}	4.7118×10^{2}	4.1923×10^{2}
λ [Å^{-1}]	3.4879	2.4799	2.4451
μ [Å^{-1}]	2.2119	1.7322	1.7047
β	1.5724×10^{-7}	1.1000×10^{-6}	9.0166×10^{-7}
n	7.2751×10^{-1}	7.8734×10^{-1}	7.5627×10^{-1}
c	3.8049×10^{4}	1.0039×10^{5}	1.0643×10^{5}
d	4.384	1.6217×10^{1}	1.5652×10^{1}
h	-5.7058×10^{-1}	-5.8925×10^{-1}	-4.3884×10^{-1}
R [Å]	1.8	2.7	2.8
S [Å]	2.1	3.0	3.1
$\chi_{C\text{-}Si} = 0.9776$		$\chi_{C\text{-}Ge} = 1$	

7.2. Características de la Simulación

Las simulaciones numéricas se realizaron para estudiar las propiedades estructurales y dinámicas de dos casos. El primero consistió en hacer incidir una molécula de C_{60} sobre substratos ideales de diamante (100), diamante (111), Si (100) y Ge (100). En el segundo, se crecieron películas de C depositando varias moléculas de C_{60} sobre substratos ideales de Si (100) y Ge (100).

El paso de tiempo (Δt) se eligió en el rango 0.1-0.5 fs de modo que los

desplazamientos atómicos resulten menores a 0.01 Å en el sistema relajado luego de incorporar a la molécula de C_{60}, para todo el rango de energías estudiado.

La caracterización estructural se realizó mediante el análisis de las funciones de distribución radial $g_{cc}(r)$ y angular $g(\theta)$, de los perfiles de densidad, de la composición de enlaces, y del espesor de la interfaz película-substrato, para las distintas energías de depósito.

Las propiedades dinámicas de los sistemas se estudiaron mediante el análisis de la densidad de estados vibracionales en función de la energía de depósito. Para hallar esta densidad de estados, se utilizó la función de autocorrelación de velocidades, la cual se obtuvo como el resultado de promediar sobre 10 orígenes de tiempo tomados a intervalos de 5000 fs.

7.2.1. Molécula de C_{60}

En los dos casos estudiados, se hizo incidir a la molécula de C_{60} sobre el substrato en forma perpendicular, con orientación al azar, vibrando con velocidades atómicas correspondientes a una temperatura de 300 K, y con energía cinética traslacional (energía de depósito) en el rango de 1 a 1000 eV.

En el sistema estudiado con un única molécula incidente, se repitió el proceso de depósito 50 veces a fin de realizar estudios estadísticos.

En el caso del crecimiento de películas, se depositaron 30 moléculas de C_{60} sobre el substrato de Si (100) y 50 moléculas sobre el substrato de Ge (100), para cada una de las energías estudiadas.

7.2.2. Substratos

Los substratos utilizados en los dos sistemas consistieron en cristales ideales. Para el caso en que incide sólo una molécula de C_{60}, se usaron substratos de diamante (100), diamante (111), Si (100) y Ge (100); mientras que para el crecimiento de películas, se emplearon substratos de Si (100) y Ge (100).

El número de planos atómicos de los substratos depende de la penetración de las

moléculas. Esta penetración se estimó haciendo incidir átomos individuales de C sobre los diferentes substratos para las distintas energías de depósito. En consecuencia, tanto para el diamante como para el Si, se construyeron cristales con 8 planos atómicos, cada uno de las cuales formado por 50 átomos. En el caso del substrato de Ge (100), para energías de depósito bajas (de 1 a 600 eV), el cristal se formó con 12 planos atómicos con 50 átomos cada uno; mientras que para energías más altas (de 700 a 1000 eV), el cristal se construyó con 20 planos atómicos de 50 átomos cada uno.

En todos los casos, los dos planos atómicos inferiores se dejaron fijos en sus posiciones de equilibrio con el fin de representar un cristal semi-infinito. Por otro lado, se permitió que los átomos de los restantes planos se movieran por dinámica molecular con condiciones periódicas de contorno en el plano (x-y).

7.2.3. Relajación y Termalización

Previo al depósito de las moléculas, se permitió la relajación de los substratos durante 1000 fs a una temperatura T = 300 K y a una presión P = 0.

Para el baño térmico, se utilizó una constante de relajación $\tau = 50\Delta t$ y las velocidades se corrigieron a intervalos de $4\Delta t$.

En el caso del sistema estudiado usando una única molécula, se siguió a la misma durante 3000 fs hasta alcanzar el equilibrio del sistema.

Para el crecimiento de las películas, las moléculas utilizadas se depositaron a intervalos de tiempo de 5000 fs, de modo tal que cada molécula pudiera disipar su energía al substrato antes de que la próxima golpee contra la superficie del mismo. Además, con el objeto de permitir una completa transferencia de energía de la molécula de C_{60} al substrato, no se incluyó la última molécula en el proceso de termalización. Este procedimiento es análogo al utilizado en otros trabajos para el crecimiento de películas de *a*-C mediante haces energéticos de átomos de C [26]. Finalmente, luego del crecimiento de las películas y antes de realizar el análisis estructural y dinámico, se permitió relajar al sistema durante ~10^4 fs.

7.3. Resultados y Discusión

La Figura 7.2 muestra los resultados estadísticos de la penetración promedio de los átomos individuales de C en los substratos de diamante (100), Si (100) y Ge (100) en función de la energía de depósito. Se puede observar que para todos ellos se tiene un comportamiento similar en cuanto a que la penetración es proporcional a la velocidad de depósito. Además, la penetración es mayor para el caso del substrato de Ge, seguido por el de Si, y luego por el de diamante.

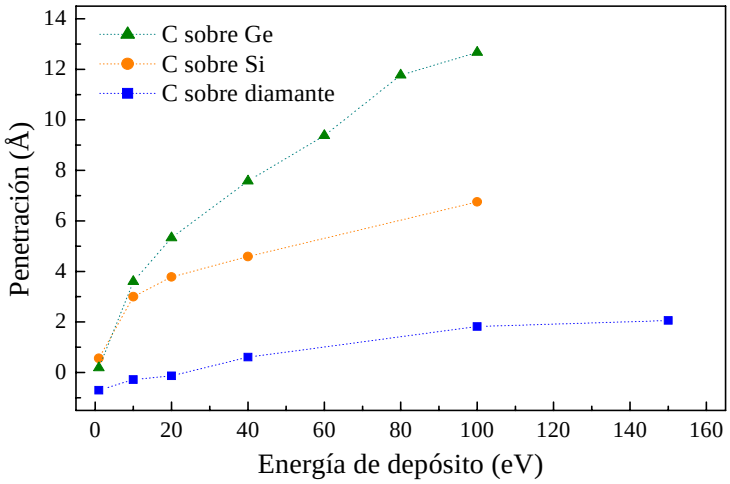

Figura 7.2. *Penetración promedio de los átomos individuales de C en los substratos de diamante (100), Si (100) y Ge (100) en función de la energía de depósito.*

7.3.1. Incidencia de una única molécula de C_{60}

Los resultados obtenidos para una única molécula de C_{60} que incide sobre un substrato, mostraron que es posible distinguir en regímenes según la energía de depósito: para energías bajas (menores a 10 eV), la molécula rebota o permanece débilmente ligada al substrato con una pequeña distorsión en la geometría de la molécula; para energías intermedias (hasta 100 eV para el substrato de diamante (100), hasta 300 eV para los substratos de Si (100) y Ge (100)), la molécula forma progresivamente más enlaces con el substrato y aumenta la distorsión de su geometría; y a energías más altas, la molécula se rompe separándose en fragmentos formados por

varios átomos, algunos de los cuales se ligan al substrato, mientras que otros rebotan y el resto, principalmente los fragmentos monoatómicos y diatómicos, pueden penetrar en el substrato (Figura 7.3).

Un comportamiento similar se observó en los resultados obtenidos al realizar simulaciones numéricas usando el método de *tight-binding* para una molécula de C_{60} que incide sobre un substrato de diamante (100): para energías de depósito ≤ 120 eV, la molécula rebota sin formar ligaduras con el substrato; para energías mayores hasta 240 eV, la molécula forma algunos enlaces covalentes con la superficie del substrato; y para energías más grandes, la molécula se fragmenta formando enlaces estables con el substrato, el cual permanece un poco distorsionado luego de la colisión [10].

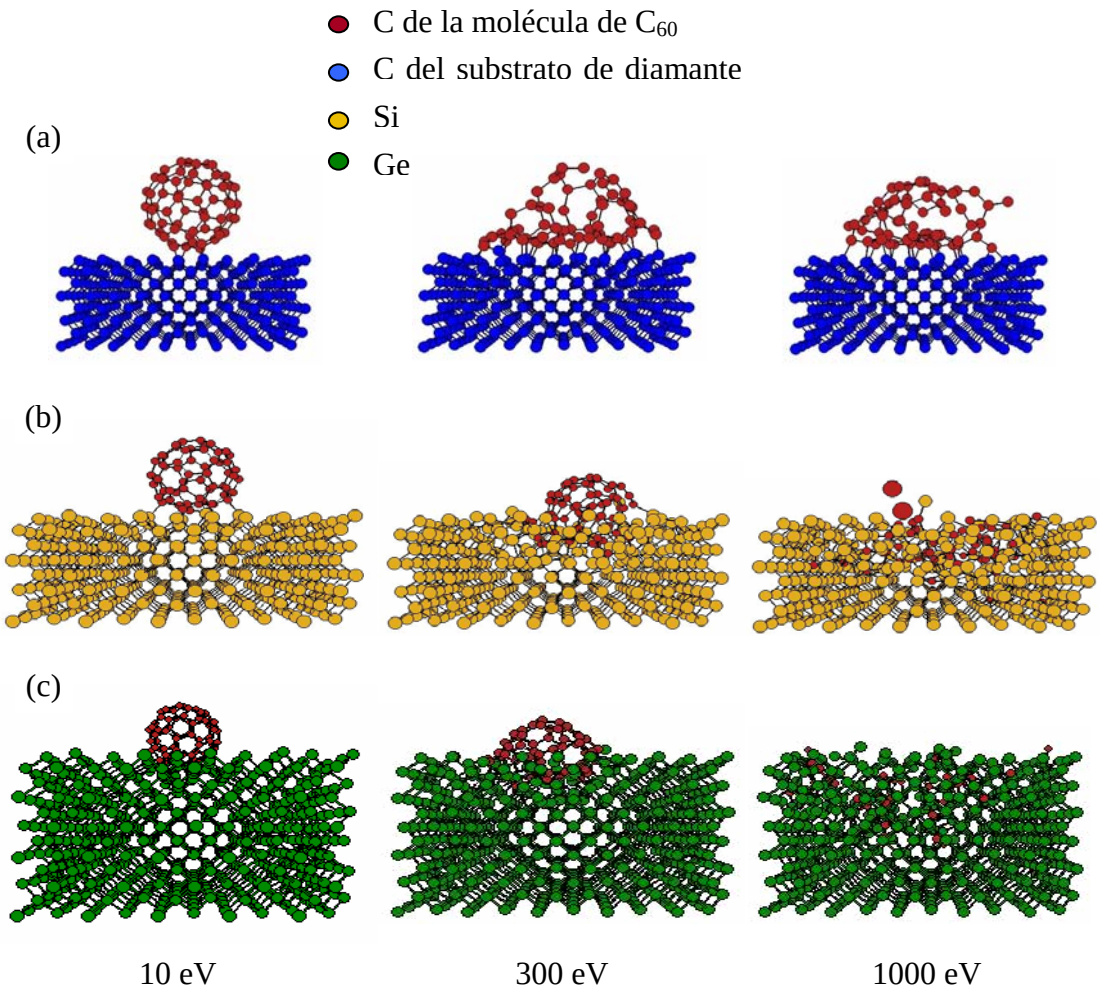

Figura 7.3. *Fotos de una molécula de C_{60} que incide a diferentes energías sobre substratos de (a) diamante (100); (b) Si (100); y (c) Ge (100).*

Con el objeto de investigar si estos resultados dependen de la orientación del substrato, también se hizo incidir una molécula de C_{60} sobre un substrato de diamante (111). En este caso, se obtuvo que el umbral de energía para la fragmentación de la molécula es significativamente más bajo que en el caso del substrato de diamante (100), puesto que para una energía de depósito de 100 eV, la molécula de C_{60} ya se fragmenta (Figura 7.4).

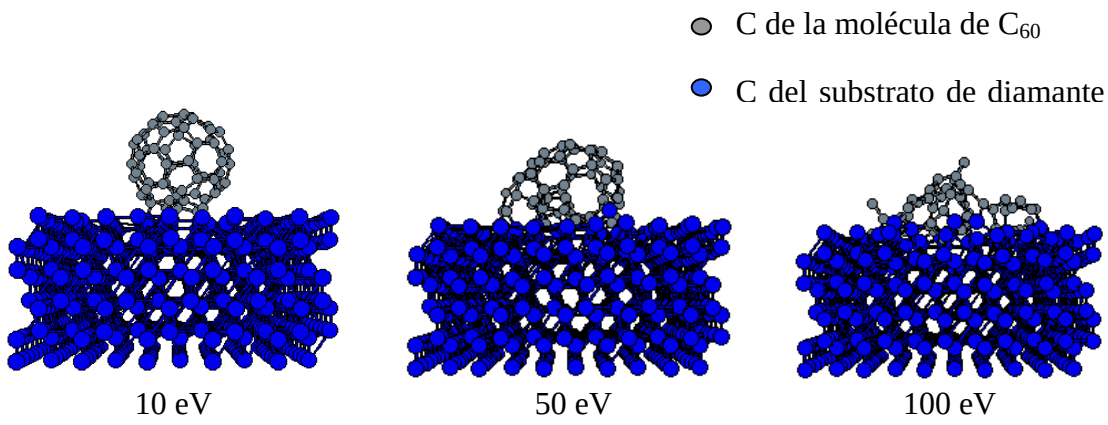

Figura 7.4. *Fotos de una molécula de C_{60} que incide a diferentes energías sobre un substrato de diamante (111).*

Los cambios estructurales expuestos anteriormente también se reflejan en las propiedades dinámicas tales como la densidad de estados vibracionales, la cual se obtuvo mediante la transformada de Fourier de la función de autocorrelación de velocidades. La Figura 7.5 muestra los resultados obtenidos de la densidad de estados vibracionales para el caso en que una molécula de C_{60} incide sobre un substrato de Si (100) a distintas energías de depósito. Se puede observar que para energías bajas, los espectros muestran picos bien definidos, lo cual se asemeja al espectro del C_{60} prístino. En cambio, en el régimen de altas energías, la estructura de picos desaparece, formándose una banda, lo cual se espera para el espectro del *a*-C (ver sección 3.5).

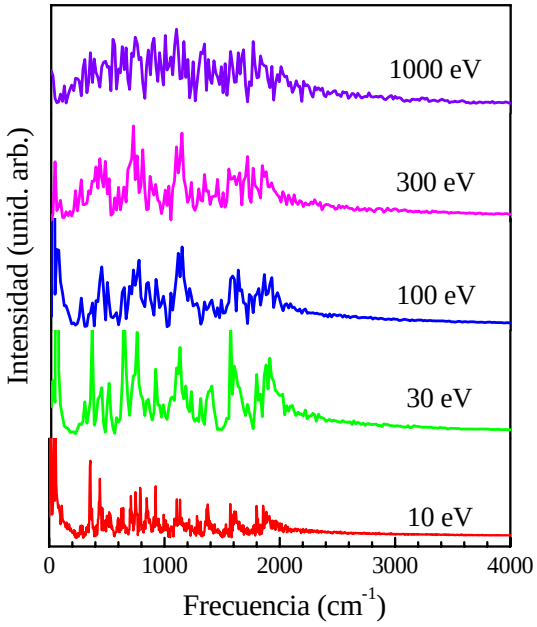

Figura 7.5. *Densidad de estados vibracionales de una molécula de C_{60} que incide sobre un substrato de Si (100) a diferentes energías de depósito.*

Estos espectros resultan corridos hacia la zona de alta frecuencia en relación a los observados experimentalmente. En la Tabla 7.2, este corrimiento se observa claramente al comparar las frecuencias vibracionales de las estructuras de C conocidas (diamante, grafito y molécula de C_{60}) calculadas usando el potencial de Tersoff [5,23,27] con las obtenidas experimentalmente [28,29]

Tabla 7.2. *Frecuencias de algunos alótropos del C (diamante, grafito, molécula de C_{60}) calculadas usando el potencial de Tersoff y obtenidas experimentalmente.*

Estructura de C	**Frecuencia [cm^{-1}] Potencial de Tersoff** *	**Frecuencia [cm^{-1}] Experimental** ✧
Diamante	1568	1333
Grafito	2474	1585
Molécula de C_{60}		
modos Raman A_g	437.6	493.0
	1600.9	1468.5
modos Raman H_g	281.0	270.0
	454.1	430.5
	718.4	708.5

	759.9	772.5
	1116.8	1099.0
	1388.2	1248.0
	1619.2	1426.0
	1927.6	1573.0
modos infrarrojos F_{1u}	521.7	527
	622.5	577
	1166.9	1183
	1603.6	1428

* [5,23,27].

✧ Modos Raman [28]; modos Infrarrojos [29].

7.3.2. Crecimiento de películas usando moléculas de C_{60}

Los resultados obtenidos de simular el crecimiento de películas haciendo incidir moléculas de C_{60} sobre un substrato, tanto de Si como de Ge, muestran que la estructura de las mismas depende de la energía de depósito: para energías bajas, las películas presentan distorsión en las moléculas de C_{60} con grandes huecos intermoleculares, obteniéndose películas de muy baja densidad; para energías mayores (hasta ~300 eV), las moléculas de C_{60} aún preservan su identidad, pero la densidad de la película aumenta y el substrato se distorsiona levemente; a energías ≥ 300 eV, ya no se observan moléculas de C_{60} pues éstas se fragmentaron formando películas de alta densidad. Este comportamiento se muestra en la Figura 7.6 para las películas crecidas sobre substratos de Si (100) y Ge (100) con energías de depósito de 10, 300 y 1000 eV.

La dependencia con la energía de depósito también se observa en la densidad de las películas: a medida que aumenta la energía, las películas son más densas. Esto se aprecia en la Figura 7.7, en donde se exponen los perfiles de densidad de las películas crecidas sobre substratos de Si (100) y Ge (100) para diferentes energías de depósito. Asimismo, se puede ver que, para la misma energía, la densidad de las películas es similar para los dos tipos de substratos.

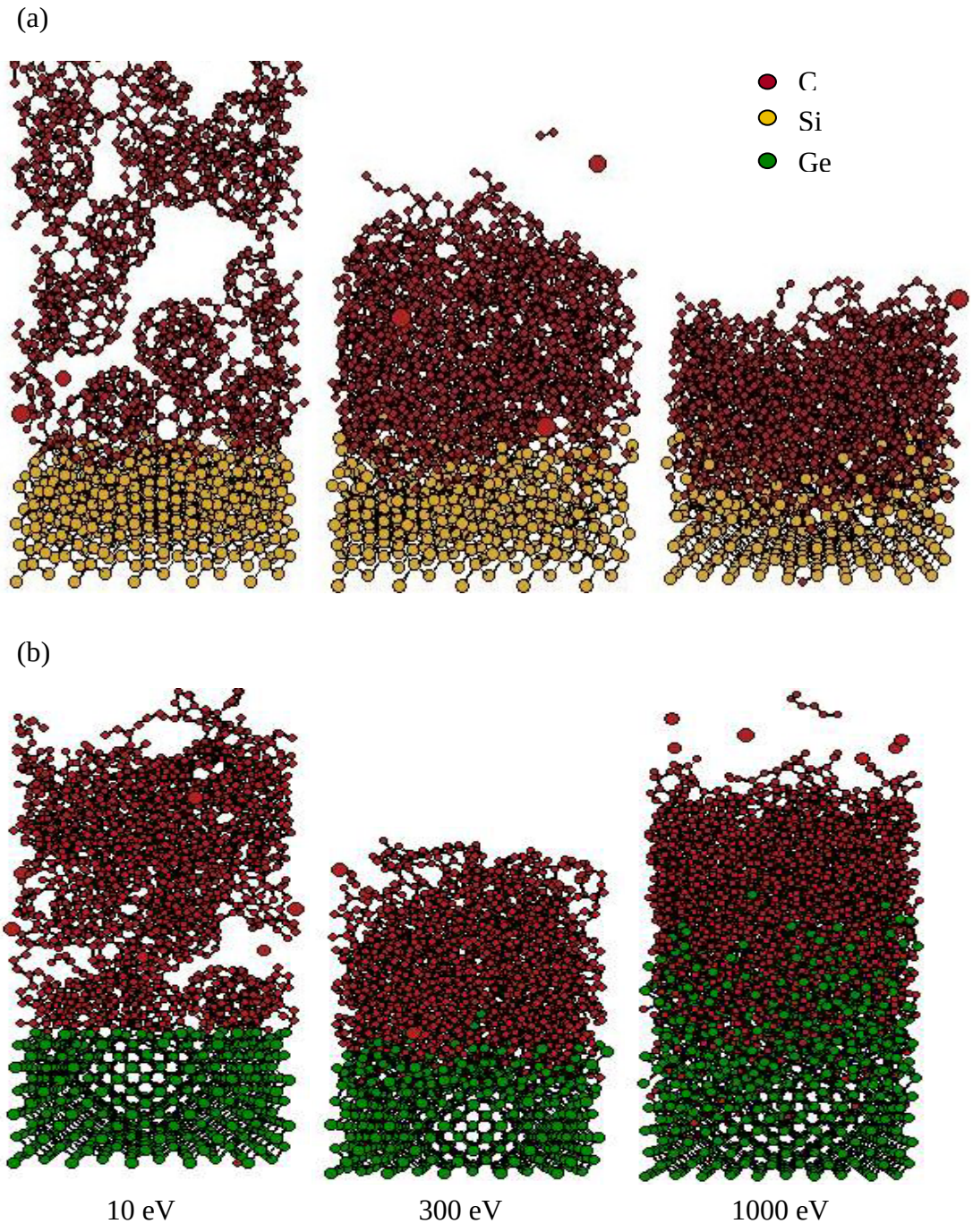

Figura 7.6. *Películas de C crecidas a partir de hacer incidir moléculas de C_{60} sobre substratos de Si (100) y Ge (100).*

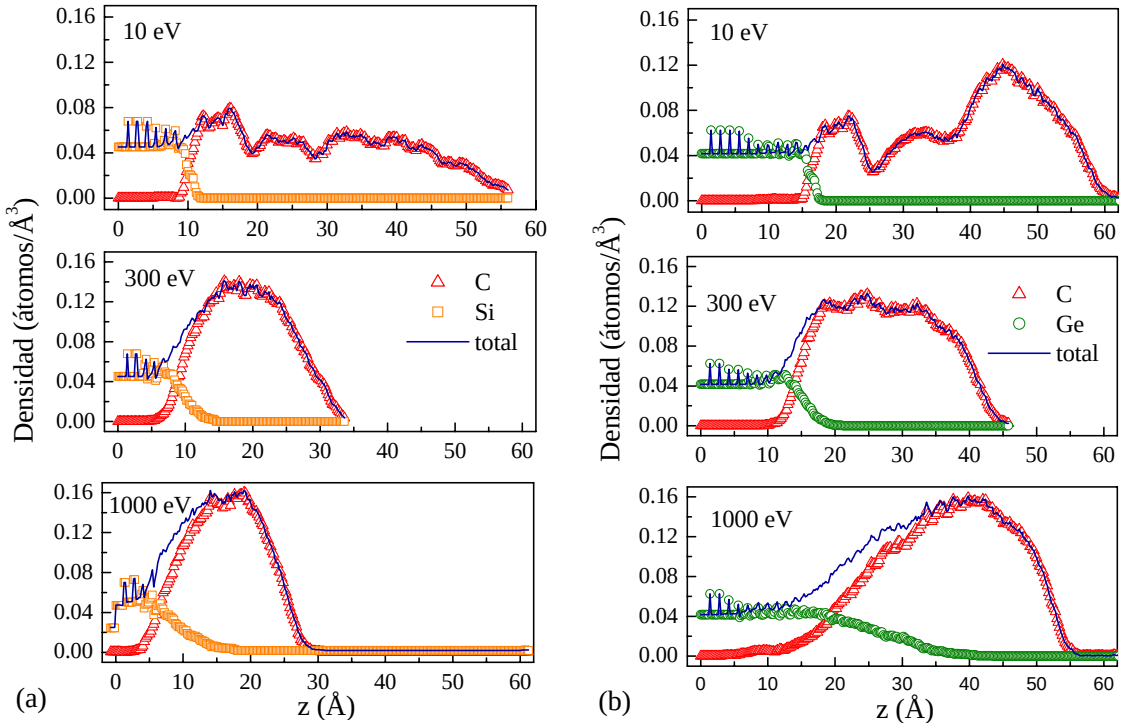

Figura 7.7. *Perfiles de densidad de las películas de C crecidas a partir de hacer incidir moléculas de C_{60} sobre substratos de: (a) Si (100); y (b) Ge (100).*

A partir de los perfiles de densidad es posible estimar el espesor de la interfaz formada entre la película de C y el substrato. La Figura 7.8 muestra dicho espesor para los substratos de Si (100) y Ge (100) en función de la energía de depósito. Es evidente que para energías mayores a 500 eV, el espesor de la interfaz en el caso del Ge crece abruptamente comparado con el correspondiente al Si.

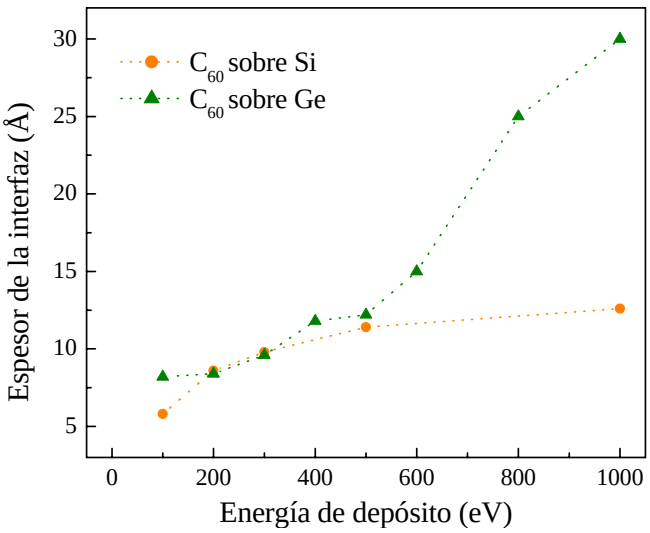

Figura 7.8. *Espesor de la interfaz formada entre la película de C y el substrato (Si (100) y Ge (100)) en función de la energía de depósito.*

Además, para el caso del substrato de Si (100), la Figura 7.9 muestra la densidad de las películas relativa a la del diamante, y el cociente entre enlaces sp^2 y sp^3 en función de la energía de depósito. A fin de realizar una comparación, en la Figura 7.9(a) también se muestra la densidad del cristal de C_{60} de van der Waals y la de un polímero de fullerita tridimensional; mientras que en la Figura 7.9(b) se muestra el cociente entre enlaces sp^2 y sp^3 obtenido experimentalmente (ver sección 3.4). Es posible observar que para energías de depósito menores a 50 eV, la densidad de las películas es baja, aún más baja que para el cristal molecular de C_{60} de van der Waals, debido al hecho de que las moléculas de C_{60} preservan su identidad formando una estructura porosa con grandes huecos intermoleculares. Los átomos de C en las películas tienen mayormente coordinación 3. Para energías de 50 hasta ~500 eV, la densidad de las películas crece, tal que, para energías mayores a 300 eV, las películas son más densas que las fulleritas polimerizadas tridimensionales, tomando un valor de ~75% de la del diamante [30].

Por otro lado, para energías de hasta 300 eV, se ve que el cociente sp^2/sp^3 cae abruptamente con el incremento de la energía de depósito. Para energías más altas, dicho cociente es ~1. Este comportamiento se observa experimentalmente para energías mayores a 200 eV, pero el cociente sp^2/sp^3 calculado es mayor que el experimental (ver sección 3.4). Esta diferencia entre los valores experimentales y teóricos de dicho cociente también fue reportada en otros trabajos [1-3] y se debe a que el potencial de Tersoff subestima la fracción de sp^3 en las películas delgadas de C.

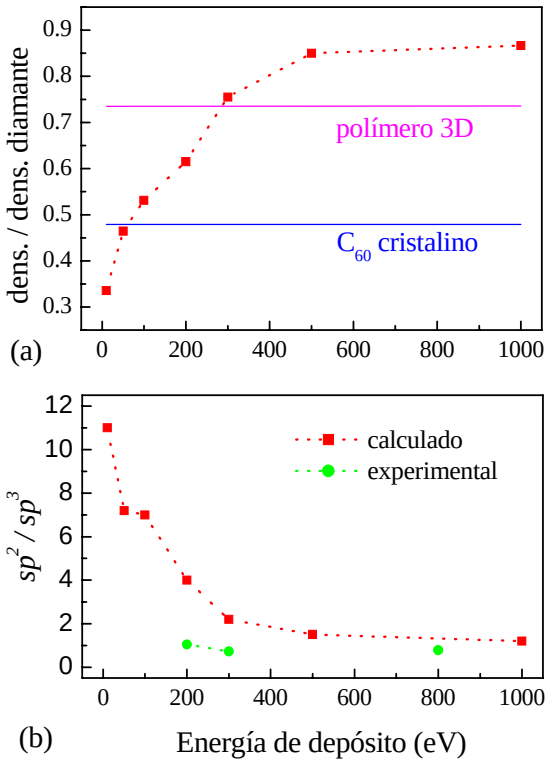

Figura 7.9. *(a) Densidad relativa, y (b) cociente sp^2/sp^3 en función de la energía de depósito para películas de C crecidas a partir de hacer incidir moléculas de C_{60} sobre un substrato de Si (100). A fin de realizar una comparación, también en (a) se muestra la densidad del cristal de C_{60} de van der Waals y la de un polímero de fullerita tridimensional; y en (b) se muestra el cociente sp^2/sp^3 obtenido experimentalmente.*

Las funciones de distribución radial $g_{cc}(r)$ se calcularon tal que $\int_0^R g_{CC}(r)4\pi r^2 dr$ es el número medio de átomos de C dentro de una esfera de radio R centrada en el átomo de C. La Figura 7.10 muestra la función $g_{cc}(r)$ para películas crecidas sobre substratos de Si (100) con energías de depósito de 10 a 100 eV. Se obtuvo que a bajas energías, $g_{cc}(r)$ exhibe picos correspondientes a las distancias interatómicas en la molécula de C_{60}. Cuando la energía de depósito aumenta, se produce un ensanchamiento progresivo de los picos hasta que ellos prácticamente desaparecen, quedando sólo uno correspondiente a primeros vecinos.

Asimismo, se observa que la intensidad del pico ubicado en 2.1 Å aumenta con la energía de depósito a partir de aproximadamente 100 eV. La aparición de este pico se debe a un artificio del potencial ya que corresponde exactamente al radio de corte dado por los parámetros de Tersoff. De hecho, se encontró que la posición del pico cambia

con el radio de corte. En este caso, este pico es evidente para densidades altas cuando existe un número considerable de átomos de C, para los cuales no es energéticamente favorable adoptar la coordinación 5.

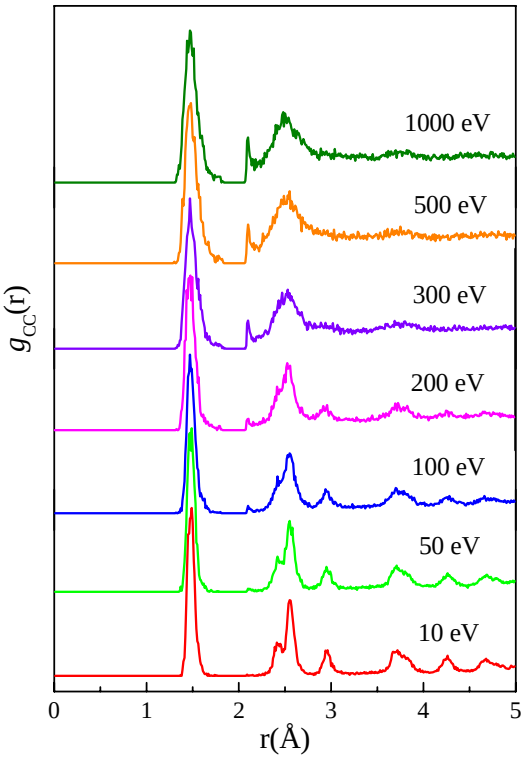

Figura 7.10. *Función de distribución radial para películas producidas a partir de hacer incidir moléculas de C_{60} sobre substratos de Si (100) a diferentes energías.*

Las funciones de distribución angular $g(\theta)$ para películas crecidas sobre substratos de Si (100) con energías de depósito de 10 a 100 eV, se muestran en la Figura 7.11. Estas funciones se calcularon tomando ángulos con vértices en los átomos de C con enlaces sp^2, en los átomos de C con enlaces sp^3 y en los átomos de Si. Es posible distinguir átomos de C con coordinación 3 y 4. A bajas energías, la gran mayoría de átomos de C tienen coordinación 3 con enlaces correspondientes a caras pentagonales (108°) y hexagonales (120°) de las moléculas de C_{60}. Cuando la energía aumenta, los picos se ensanchan y el pico de 108° desaparece denotando la fragmentación de las moléculas de C_{60}. Además, comienzan a aparecer los átomos de C con coordinación 4 como vértices de los ángulos, formando un nuevo pico ancho centrado alrededor del ángulo tetraédrico en 109°.

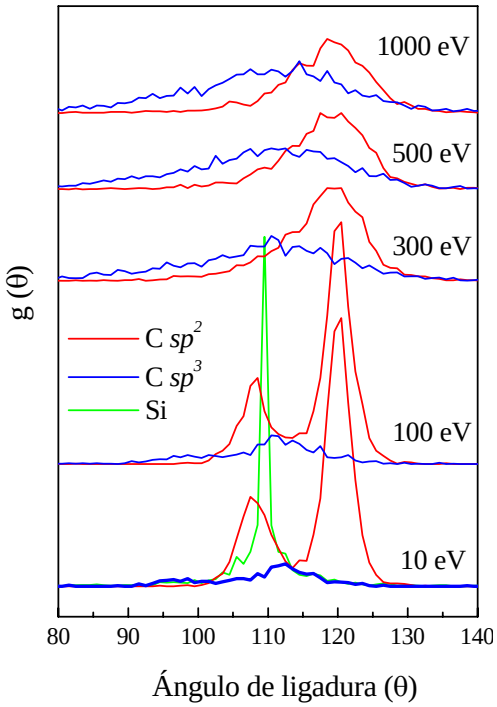

Figura 7.11. *Función de distribución angular para películas producidas a partir de moléculas de C_{60} que inciden sobre substratos de Si (100) a distintas energías de depósito.*

Por último, la Figura 7.12 muestra los espectros vibracionales calculados para las películas crecidas sobre substratos de Si (100) a diferentes energías junto con el correspondiente al del C_{60} prístino, a fin de realizar una comparación. Al igual que lo ocurrido en el caso de una única molécula de C_{60} incidente, se observa que para energías de hasta ~200 eV, la estructura de picos es similar a la observada para el C_{60} prístino. Para energías más altas, esta estructura se pierde y se forma una banda ancha con un continuo de frecuencias, tal como sucede para un material amorfo. Las frecuencias más altas que 2000 cm^{-1} se pueden atribuir a las fallas anteriormente mencionadas debidas al potencial de Tersoff.

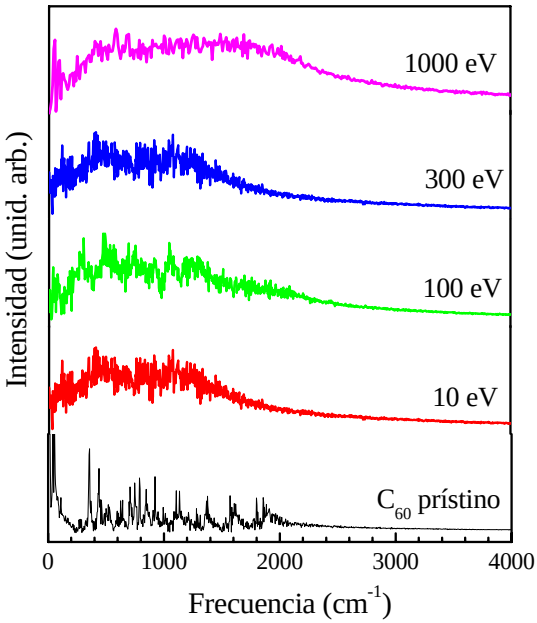

Figura 7.12. *Densidad de estados vibracionales para las películas producidas a partir de moléculas de C_{60} que inciden sobre substratos de Si (100) a diferentes energías de depósito. También se muestra la densidad de estados calculada con el mismo método para el C_{60} prístino con el fin de hacer una comparación.*

7.4. Conclusiones

La penetración de los átomos de C en los substratos es considerablemente mayor para el caso del Ge, seguida para el Si y luego para el diamante. Este comportamiento es el esperado si se tienen en cuenta sus respectivos parámetros de red: 5.658, 5.431, 3.569 Å [31].

Los resultados obtenidos de los estudios de simulación numérica muestran que las propiedades estructurales y dinámicas de los sistemas analizados dependen de la energía de depósito.

En el caso de una única molécula de C_{60} incidente, se tiene que, para energías bajas, la molécula rebota, sufre una pequeña distorsión o permanece débilmente ligada al substrato. Para energías intermedias, la molécula forma más enlaces con el substrato y

aumenta la distorsión en la geometría de la misma. Para energías más altas, la molécula se rompe y algunos de sus fragmentos rebotan, se ligan al substrato o lo penetran.

La energía de depósito para la cual se produce la deformación de la molécula de C_{60}, su fraccionamiento y la penetración de sus fragmentos depende del substrato y de su orientación. Haciendo una comparación entre los tres substratos utilizados (diamante, Si y Ge) con la misma orientación, la energía a partir de la cual la molécula se deforma es menor para el caso del diamante que para los otros dos substratos. Sin embargo, la energía a partir de la cual la molécula se fragmenta es menor para el caso del Ge, seguido por el Si y luego por el diamante. Esto permite que la penetración de los fragmentos de la molécula de C_{60}, al igual que para el caso de los átomos de C individuales, sea mayor para el Ge, luego para el Si y por último para el diamante. En cuanto a la comparación entre los substratos de diamante con distinta orientación, (100) y (111), el umbral de energía es más bajo para el segundo caso.

Con respecto a las películas de C, se tiene que para energías bajas, las moléculas de C_{60} se distorsionan formando algunos enlaces con el substrato; a medida que aumenta la energía, las moléculas se van fragmentando, produciéndose un desorden creciente hasta alcanzar las características de las películas de *a*-C.

Comparando entre los substratos de Si y Ge, se observa que para el segundo caso el espesor de la interfaz entre la película y el substrato crece abruptamente a partir de una energía de depósito de 500 eV. Este resultado sugirió la utilización de substratos de Ge (100) en la producción de películas de C a partir de un haz de C_{60}^{+} (ver capítulo 2) para tratar de solucionar el problema de adherencia observado experimentalmente con otros substratos. Sin embargo, por lo expuesto en la sección 4.1, el problema de adherencia no pudo ser solucionado de esta manera.

Los cambios producidos según la energía de depósito también se evidencian en las funciones de distribución radial y angular como una pérdida de picos correspondientes a la molécula de C_{60} y a la ausencia de orden de largo rango.

Asimismo, la densidad de las películas crece con la energía de depósito, obteniéndose un máximo que corresponde al 85% de la del diamante; mientras que el cociente sp^2/sp^3 decrece con dicha energía, al igual que lo ocurrido experimentalmente.

Por último, tanto para una única molécula de C_{60} como para las películas de C, los cambios en las propiedades estructurales también se observan en las propiedades dinámicas analizadas mediante la densidad de estados vibracionales: para energías menores a 300 eV, los espectros exhiben una estructura de picos similar a la del C_{60}

prístino; mientras que para energías mayores, los espectros presentan una banda similar a la que posee el espectro del *a*-C. Estos resultados concuerdan con los obtenidos experimentalmente mediante espectroscopia Raman (ver sección 3.5).

Referencias

[1] M.P. Kaukonen, R. M. Nieminen, Phys. Rev. B **68**, 620 (1992).

[2] H.U. Jäger, K. Albe, J. Appl. Phys. **88**, 1129 (2000).

[3] H.U. Jäger, A.Yu. Belov, Phys. Rev. B **68**, 024201 (2003).

[4] N. Marks, J. Phys.: Condens. Matter. **14**, 2901 (2002).

[5] E. Burgos, E. Halac, R. Weht, H. Bonadeo, E. Artacho, P. Ordejón, Phys. Rev. Lett. **85**, 2328 (2000).

[6] M. Kaukonen, R. M. Nieminen, Phys. Rev. B **61**, 2806 (2000).

[7] S. Uhlmann, Th. Frauenheim, Y. Lifshitz, Phys. Rev. Lett. **81**, 641 (1998).

[8] S. H. Lee, C. S. Lee, S. Ch. Lee, K. H. Lee, K. R. Lee, Surf. Coat. Technol. **177-178**, 812 (2004).

[9] R. P. Webb, J. J. Jimenez-Rodriguez, M. Kerford, R. P. Silva, Diamond Relat. Mater. **7**, 1163 (1998).

[10] G. Galli, Comp. Mater. Sci. **12**, 242 (1998).

[11] Z. Y. Pan, J. Xie, Z. Y. Man, Nucl. Instr. and Meth. B **135**, 346 (1998).

[12] Y. Ma, Y. Xia, Y. Mu, S. Li, H. Zhang, M. Zhao, R. Wang, Nucl. Instr. and Meth. B **168**, 169 (2000).

[13] J. G. Chang, C. C. Hwang, S. P. Ju, S. H. Huang, Carbon **42**, 2609 (2004)

[14] X. Hu, K. Albe, R. S. Averback, J. Appl. Phys. **88**, 49 (2000).

[15] E.B. Halac, M. Reinoso, A.G. Dall'Asén, E. Burgos, Phys. Rev. B **71**, 115431 (2005).

[16] J. Tersoff, Phys. Rev. Lett. **61**, 2879 (1988).

[17] J. Tersoff, Phys. Rev. B **37**, 6991 (1988).

[18] J. Tersoff. Phys. Rev. B **39**, 5566 (1989).

[19] X. Hu, K. Albe, R. S. Averback, J. Appl. Phys. **88**, 49 (2000).

[20] D. Frenkel y B. Smit, *Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to*

Applications, Ed. Academic Press, Cap. 4 (1996).

[21] F. Ercolessi, *A Molecular Dynamics Primer*, International School for Avanced Studies, Trieste, Italia, Cap. 2, Junio 1997.

[22] M.P. Allen, D.J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*, Ed. Oxford University Press (1987).

[23] E. Burgos, E.B. Halac, H. Bonadeo, Chem. Phys. Lett. **298**, 273 (1998).

[24] M.T. Yin, M.L. Cohen, Phys. Rev. B **26**, 5668 (1982).

[25] H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. van Gunsteren, A. DiNola, J. R. Haak, J. Chem. Phys. **81**, 3684 (1984).

[26] H.P. Kaukonen, R.M. Nieminen, Phys. Rev. Lett. **68**, 620 (1992).

[27] E. Halac, E. Burgos, H. Bonadeo, Phys. Rev. B **65**, 125202 (2002).

[28] P. Zhou, K. Wang, Y. Wang, P.C. Eklund, M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R.A. Jishi, Phys. Rev. B **46**, 2595 (1992).

[29] R. Taylor, J.P. Hare, A.K. Abdul-Sada, H.W. Kroto, J. Chem. Soc. Chem Commun. **20**, 1423 (1990).

[30] L. Marques, M. Mezouar, J. L. Hodeau, M. Núñez Regueiro, N. R. Serebryanaya, V. A. Ivdenko, V. D. Blank, G. A. Dubitsky, Science **283**, 1720 (1999).

[31] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, *Solid State Physics*, Ed. Saunders Collage Publishing, Cap. 4 (1976).

Capítulo 8

Conclusiones Generales

En este trabajo, se diseñó y construyó un dispositivo experimental para producir películas delgadas de carbono usando una haz de iones de C_{60} que incide sobre un substrato a una determinada energía de depósito. Este equipo permitió fabricar dichas películas en forma controlada usando diferentes tipos de substratos y distintas energías de depósito (de 100 a 2000 eV).

El material obtenido se caracterizó mediante diferentes técnicas a fin de estudiar sus propiedades estructurales, eléctricas y mecánicas, y su estabilidad térmica.

Por otro lado, se realizaron simulaciones numéricas del proceso de depósito de moléculas de C_{60} sobre diferentes substratos mediante dinámica molecular y usando potenciales semiempíricos. Se estudiaron las propiedades estructurales y dinámicas del material obtenido a escala atómica a fin de realizar una comparación con los resultados experimentales y complementarlos.

Mediante la caracterización experimental, se determinó que las películas obtenidas tienen un espesor de ~0.1-0.3 μm, presentan un aspecto superficial homogéneo y libre de impurezas macroscópicas.

A escala nanoscópica, se observaron picos sobre la superficie de las películas, sugiriendo que se produjo algún tipo de nucleación. La formación de dichos picos no posee una estructura definida y representa la rugosidad de las películas.

Asimismo, las películas presentaron contaminación de oxígeno pero sólo superficialmente, y la formación de una interfaz entre la película y el substrato, tanto para el substrato de silicio cristalino como para el de germanio cristalino.

La existencia de la interfaz entre la película y el substrato concuerda con lo obtenido de simular numéricamente el proceso de depósito de moléculas de C_{60} sobre substratos ideales de silicio y germanio. Además, los resultados teóricos mostraron que el espesor de dicha interfaz es mayor para el germanio que para el silicio. Este hecho

condujo a pensar que el problema de adherencia producido entre las películas y los substratos de silicio cristalino, observado experimentalmente, se podría remediar usando substratos de germanio cristalino. Sin embargo, el problema no se solucionó de esta manera sino empleando substratos de silicio cristalino recubiertos por una delgada película de carbono amorfo o silicio amorfo, debido a que estos materiales no tienen una estructura definida, permitiendo la reducción del estrés generado en las muestras al tratar de insertar en el substrato numerosas moléculas de C_{60}.

Tanto los resultados experimentales como los obtenidos de las simulaciones numéricas mostraron que las propiedades estructurales y dinámicas de las películas dependen de la energía de depósito, produciéndose cambios notables alrededor de 300 eV. Para energías menores a dicho valor, los fullerenos depositados preservan su identidad molecular y forman algunos enlaces entre ellos y con el substrato, resultando en un material que se asemeja al C_{60} prístino. En cambio, para energías mayores a 300 eV, las moléculas se fragmentan y la cantidad de enlaces aumenta, obteniéndose un material con una estructura similar a la del carbono amorfo.

Estos cambios producidos en la estructura de las películas, también se reflejan en sus propiedades eléctricas, ya que a energías de depósito bajas, las muestras son aislantes; mientras que para energías altas, las muestras son conductoras.

No obstante, no se observaron cambios estructurales significativos con la energía de depósito al estudiar la estabilidad de las películas cuando se las somete a tratamientos térmicos. Para una temperatura de recocido de 600 °C, se obtuvo que el material se reorganiza formando una mezcla de grafito microcristalino, C_{60} prístino y C_{60} polimerizado.

En cuanto a la dureza y al módulo de Young de las películas, también se observó que estas magnitudes dependen de la energía de depósito, pero no se observaron cambios evidentes alrededor de 300 eV. En este caso, los valores de dureza y módulo de Young crecen con la energía hasta aproximadamente 11 y 116 GPa, respectivamente, los cuales corresponden a las películas depositadas a 500 eV.

Sin embargo, es importante tener en cuenta la influencia de la rugosidad de las películas cuando se utiliza la técnica de nanoindentación para hallar los valores de dureza y módulo de Young, ya que de no ser así, estos valores estarían subestimados. En el caso de la dureza, fue posible hacer una corrección sencilla en el cálculo, resultando que para las películas depositadas a 500 eV, se tiene un valor de

aproximadamente 30 GPa, el cual se encuentra en el rango de valores de los llamados "materiales súper-duros".

El comportamiento creciente de la dureza y del módulo de Young con la energía de depósito puede atribuirse al incremento de la amorfización y a la reducción del contenido de enlaces sp^2 en las muestras. Esto concuerda con los resultados obtenidos experimentalmente y mediante simulación numérica.

Por otro lado, si bien los resultados estructurales condujeron a la conclusión que para energías bajas, las películas son similares a las de C_{60} prístino, esto no se refleja en los valores de dureza y módulo de Young, ya que los correspondientes a las películas producidas para este trabajo son mayores en más de un orden de magnitud que los de las películas de C_{60} prístino. Asimismo, para energías altas, si bien la estructura y los valores de dureza y módulo de Young son similares a los del carbono amorfo, los valores de resistividad eléctrica no corresponden a un típico material de carbono amorfo, el cual se caracteriza por ser aislante cuando tiene valores altos de dureza y módulo de Young. Esto también se refleja en la estabilidad térmica, ya que un material de carbono amorfo, luego de ser recocido a esa misma temperatura, sólo presenta una reorganización en *clusters* de grafito microcristalino.

Por lo tanto, luego de las diferentes caracterizaciones realizadas, es posible concluir que en este trabajo se obtuvo un nuevo material formado por carbono que, para bajas energías de depósito presenta algunos rasgos semejantes a los del C_{60} prístino, mientras que para energías más altas tiene ciertas características similares a las del carbono amorfo, alcanzando valores elevados de dureza.

Las propiedades mecánicas de las películas producidas podrían ser mucho más interesantes si las mismas estuvieran formadas íntegramente por enlaces fuertes, como los enlaces sp^2, en tres dimensiones. La estructura debería ser similar a la del C_{60} prístino pero con moléculas ligadas completamente mediante enlaces covalentes. Para esto, sería necesario incorporar algún elemento con el objeto de aumentar el número de este tipo de enlaces. Actualmente, se están estudiando las propiedades físicas de *clusters* formados por moléculas de C_{60} y átomos de Si mediante simulaciones numéricas usando dinámica molecular. Los resultados obtenidos hasta el momento mostraron que la incorporación de átomos de Si en la estructura aumenta el número de enlaces covalentes entre moléculas de C_{60}. Teniendo en cuenta estos resultados teóricos, se podrían producir películas delgadas de carbono a partir de un haz de C_{60}^{+} con incorporación de gas de silano y así obtener un material con mejores propiedades mecánicas.

Agradecimientos

Quisiera expresar mi agradecimiento a todos aquellos que contribuyeron con el desarrollo de mi tesis de doctorado:

A mis directores Betty Halac y Hugo Huck por guiarme durante todo la realización de la tesis, por su estímulo y excelente predisposición.

A las instituciones que me otorgaron las becas de doctorado y financiaron el trabajo sin las cuales no hubiera podido desarrollarlo: Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (ANPCT), Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA), Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), y Fundación Antorchas.

A la Unidad de Actividad Física del Centro Atómico Constituyentes (CNEA) por darme el lugar para poder desempeñar mi labor.

A Hernán Bonadeo por invitarme a trabajar en los Grupos de Superficies y Materia Condensada, y por ser mi consejero.

A Mariel Reinoso y Marcelo Igarzábal por ser muy buenos compañeros en el Grupo de Superficies, dándome una mano cada vez que lo necesité, sobre todo al comienzo de esta tesis.

A los integrantes del Grupo de Materia Condensada por el apoyo general recibido siempre. Especialmente a Quique Burgos por las discusiones en lo referente a los fullerenos; a Rubén Weht por todo lo que me enseñó sobre programación y dinámica molecular; y a Daniel Vega por su aliento y por permitirme usar la “súper-impresora” de su equipo de trabajo para poder imprimir la mayor parte de esta tesis.

A los integrantes del Grupo de Energía Solar de la Unidad de Actividad de Física (CAC-CNEA) por donarme infinitos pedacitos de obleas de silicio, que constituyó el substrato fundamental de mis muestras. Especialmente a Mónica Martínez Bogado por enseñarme la técnica para limpiar profundamente los substratos.

A Alejandro Fainstein y Jens Kreisel por permitirme usar sus espectrómetros Raman.

A Guillermo Zampieri y Hugo Ascolani por las mediciones y discusiones de EELS.

A Roberto Brusa y Alberto Somoza por las mediciones y discusiones de PAS.

A Ramón Castillo y Ricardo Montero por el apoyo que me dieron durante las infinitas horas dedicadas a medir dureza con el nanoindentador de la Unidad de Actividad de Materiales (CAC-CNEA).

A Manuel Núñez Regueiro por permitirme trabajar con él en el exterior en temas relacionados con mi tesis.

A Marc Verdier por las mediciones y discusiones de nanoindentación.

A Lía Pietrasanta y Silvio Ludueña por las mediciones y discusiones de AFM.

A Cristina Oviedo y Flavio Conde por las mediciones y discusiones de XPS.

A la gente del TANDAR en general (científicos, secretarias y técnicos) que me brindaron su colaboración y “buena onda”.

A Marta Pedernera por su excelente predisposición y eficiencia como secretaria de la subcomisión doctorado del Depto. de Física (FCEyN-UBA).

A “los chicos de la CNEA y de la facu” por ser grandes amigos y compañeros a lo largo de estos años: Claudio, Julián, Lucas, Joaquín, Miguel, Ignacio, Inés, Solange, Verónica, Leticia, Mariano, Flavio, Florencia, Andrés, Sara, Daniel y Gastón.

A Claudio además por ser el mejor compañero de oficina.

A Juge (Eugenia), mi gran amiga y compañera de ruta, por estar siempre conmigo a pesar de los kilómetros de distancia que nos separan.

A tutta la mia famiglia y a mis amigos de la vida por el aliento constante que me brindaron.

Finalmente, a Giorgio (Jorge) por todo su amor y el apoyo que me dio siempre durante este período y en muchas ocaciones más.