

Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid
Dpto. de Física e Ingeniería de Superficies
Consejo Superior de Investigaciones Científicas

**CAPAS DE CARBONO Y NITRURO DE CARBONO
NANOESTRUCTURADAS. ESTUDIO DE LOS
PROCESOS DE SÍNTESIS ASISTIDOS POR PLASMA**

Directores del trabajo

**DRA. CRISTINA GÓMEZ-ALEIXANDRE FERNÁNDEZ
DR. FRANCISCO JOSÉ GORDILLO VÁZQUEZ**

Memoria presentada por

MANUEL DANIEL CAMERO HERNANZ

en la Facultad de Ciencias de la
Universidad Autónoma de Madrid para optar al grado de
DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS

MADRID, Julio 2006

Itaca

Cuando emprendes el viaje hacia Itaca
debes pedir que el camino sea largo,
lleno de aventuras, lleno de conocimiento.

Debes pedir que el camino sea largo
que sean muchas las madrugadas
en las que entres en un puerto que tus ojos desconocían,
y vayas a ciudades a aprender de los que saben.

Ten siempre en el corazón la idea de Itaca.
Has de llegar a ella, es tu destino,
pero no fuerces nada la travesía.
Es preferible que dure muchos años,
que seas viejo cuando fondees en la isla,
enriquecido con todo lo que habrás ganado en el camino
sin esperar que te ofrezca más riquezas.

Itaca te ha dado el hermoso viaje,
sin ella, no habrías zarpado.
Y si la encuentras pobre, no pienses que Itaca
te ha engañado. Sabio como te habrás hecho,
sabrás muy bien qué significan las Itacas.

Kavafis

A Pilar.

En primer lugar, debo decir que en el duro proceso que ha supuesto la realización de este trabajo, han sido muchas las personas que de una forma u otra han contribuido con su esfuerzo y dedicación a hacer posible que hoy pueda presentaros esta Memoria. Por este motivo, debo trasladar mi más profundo agradecimiento a todas estas personas, que siempre ocuparán un espacio muy especial en mi vida.

En primer lugar, me gustaría agradecer a mis directores de tesis, la Dra. Cristina Gómez-Aleixandre y el Dr. Francisco José Gordillo Vázquez la inestimable ayuda que me han proporcionado para realizar este trabajo. Los conocimientos científicos que me han transmitido así como su dedicación profesional durante estos años, han supuesto el pilar más importante de este proyecto. Agradezco el cariño y apoyo que me habéis de mostrado desde el primer día.

En segundo lugar, debo agradecer al Prof. Jose Maria Albella su ayuda sin la cual no hubiese sido posible este trabajo. Gracias, por esos cinco minutos que siempre te sobraron para compartir un café con tus becarios.

Debo reconocer también la participación de otras personas:

Al Dr. Raúl Gago por su amistad durante estos años, y su ayuda en la caracterización de los materiales estudiados en esta Memoria.

Al Dr. Ignacio Jiménez me gustaría agradecerle su colaboración y ayuda en las dudas y problemas que me han surgido durante todo este tiempo, tanto en el ámbito profesional como personal. Gracias a él, ha sido posible presentar resultados de XANES que se presentan en este trabajo.

Al Dr. Luis Vázquez por realizar las medidas de AFM de las muestras estudiadas. Además, me gustaría agradecer la ayuda y dedicación que me ha proporcionado discutiendo y debatiendo sobre infinidad de cuestiones que me asaltaron durante estos años.

Al Dr. Angel Landa, por su ayuda en las medidas de microscopia electrónica de transmisión, compartiendo conmigo toda su experiencia y conocimientos.

A la Dra. Olga Sánchez le agradezco su ayuda desinteresada en muchos aspectos de la tesis donde la he necesitado.

A D. Javier Ortiz le agradezco el tiempo que ha pasado reparando los equipos, sin los que no hubiese sido posible realizar este trabajo. Debo agradecerle también el empeño y dedicación empleados en la realización de medidas de nanoindentación, cuyos resultados se muestran en esta Memoria.

A la Dra. Mercedes Fernández por interesarse por mi trabajo y mi vida.

Al Dr. Carlos Palacios por su ayuda y dedicación desinteresada en el largo proceso que supone realizar la tesis.

A mis compañeros becarios; a Bielza y especialmente a Marian por recibirme en su despacho y acogerme como uno más, dándome y enseñándome todo lo que necesitaba para comenzar este trabajo. A Jose Manuel por darme su confianza y amistad desde el primer día que nos conocimos. A Elena por su amistad y comprensión en los momentos difíciles. A Eduardo por permitirme ser su amigo y compañero en esta y otras aventuras. A Ramón por la amistad que me ha demostrado desde el primer momento. A Rafa, el teórico adoptado, gracias por tu amistad y apoyo en los momentos difíciles en donde siempre sacabas una excusa para hacernos reír. A Jangel por permitirnos tantas y tantas bromas sin enfadarte nunca, y por estar siempre ahí cuando te necesité en algo. A Ivan por compartir todo su conocimiento conmigo y por continuar el camino que un día comencé... gracias también, por esas charlas donde me enseñaste infinidad de cosas. Por último y no menos importante, gracias a Nacho el “boludo” por darme su amistad y enseñarme que siempre existe un camino alternativo. Muchas gracias a todos mis compañeros del CSIC sin los cuales no hubiese sido posible realizar este trabajo. Gracias por las risas y bromas en el CNB.

Además, me gustaría dar las gracias a los profesores y becarios del departamento de química inorgánica de la UAH, y especialmente a la Dra. Pilar Gómez Sal y al Dr. Ernesto de Jesús Alcañiz por ayudarme a dar mis primeros pasos científicos.

Agradecer también a mis amigos y compañeros de Silicio Solar, especialmente los tecnólogos, por apoyarme durante esos meses en los que debía seguir escribiendo la tesis a toda costa. A mis chicas de la zona de composición por saber dar la talla, compartiendo su amistad y cariño durante los meses en los que viví en la Mancha. A mis actuales compañeros de AGEM por ayudarme en el día a día de esta nueva aventura.

Gracias a mis padres, mi hermana y la familia de Pilar, por ayudarme y apoyarme en las decisiones que he tomado a lo largo de mi vida. Ellos creyeron en este proyecto desde el primer día y gracias a ellos estoy hoy aquí.

Para finalizar, muy especialmente, agradecer a Pilar su apoyo, comprensión, cariño y amor durante los once años que llevamos caminando juntos. Tú sabes mejor que nadie el esfuerzo que ha supuesto este trabajo. Tú me has ayudado a hacerlo y por eso sin ti nada hubiese sido igual. Gracias por apoyarme en mis decisiones, por comprenderlas y respetarlas.

Manuel Daniel Camero Hernanz

Motivación y objetivos

Este trabajo ha sido desarrollado en el Departamento de Física e Ingeniería de Superficie del Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid perteneciente al CSIC, bajo la dirección de la Dra. Cristina Gómez-Aleixandre (ICMM) y el Dr. Francisco José Gordillo Vázquez (Instituto de Óptica “Daza de Valdés”). El trabajo del grupo está centrado fundamentalmente en el estudio de los procesos de síntesis mediante técnicas en fase de vapor, y caracterización de materiales crecidos en forma de lámina delgada. En los últimos años, los principales esfuerzos se han dirigido hacia la obtención de capas con aplicaciones tribológicas. Este tipo de recubrimientos se caracteriza por presentar un alto valor de la dureza así como bajos coeficientes de fricción y desgaste. Entre los materiales estudiados interesa señalar los recubrimientos de carbono tipo diamante (DLC), capas de carbono con estructura diamante, nitruro de boro y compuestos ternarios basados en nitruro de boro, todos ellos sintetizados mediante técnicas de deposición química en fase de vapor.

En la actualidad, dentro de los recubrimientos con aplicaciones tribológicas existe un interés creciente dirigido hacia la obtención de recubrimientos químicamente estables con bajo coeficiente de fricción para su aplicación como capa autolubrificante, para así evitar en lo posible los lubricantes altamente contaminantes utilizados hasta el momento. Entre los materiales que presentan esas características destacan las películas delgadas con base carbono, ya que poseen bajos valores de los coeficientes de fricción y desgaste. Como es sabido, la preparación de capas de diamante requiere unas condiciones experimentales críticas como es la inducción a la nucleación, suministro lento de átomos de carbono y altas temperaturas (900-1000 °C), que sin embargo en el caso de capas con base carbono amorfas son mucho menos restrictivas. Las apreciadas propiedades de este tipo de materiales con estructura mayoritariamente amorfa, han sido asociadas a la presencia de enlaces tetraédricos (hibridación sp^3) entre átomos de carbono. Sin embargo, en la actualidad, el desarrollo de las técnicas de análisis de alta resolución (HRSEM, HRTEM y AFM) ha permitido detectar diferentes tipos de nanoestructura en estos materiales, que de acuerdo con resultados recientes se considera

les confiere una mejora significativa de las propiedades tribológicas. Entre las nanoestructuras de carbono con buenas propiedades, destacan los nanotubos de carbono y fulerenos, así como las nanoestructuras de carbono tipo fullereno (fullerene-like). Estas nanoestructuras consisten en capas gráficas superpuestas formadas por hexágonos de átomos de carbono con estructuras pentagonales intercaladas que producen la estabilización de la estructura y le confieren una elevada rigidez. Como resultado, el material puede presentar una dureza elevada manteniendo bajo el coeficiente de fricción.

Dentro del grupo de materiales con base carbono, se incluye también el nitruro de carbono, que fue propuesto por Liu y Cohen [Science, 245 (1989) 841] como sustituto del diamante por su previsible alta dureza, calculada teóricamente a partir del tipo de enlaces presentes en su estructura β -C₃N₄. Al mismo tiempo, la estructura y tipo de enlace, semejante a la del diamante es de esperar que le confiera también un bajo coeficiente de fricción así como una baja velocidad de desgaste.

Las capas sintetizadas para aplicaciones tribológicas deben tener una composición controlada, y además el recubrimiento tiene que ser uniforme en las diferentes zonas del sustrato. Ambas características son típicas de las películas depositadas por la técnica CVD asistida por plasma, que se ha utilizado en este trabajo. En los diferentes procesos estudiados se utiliza como fuente precursora una mezcla de gases conteniendo un hidrocarburo (CH₄, C₂H₂,...), que suministra los átomos de carbono. En particular, en los plasmas ECR (Electron Cyclotron Resonance CVD) es posible por una parte conseguir altos niveles de ionización de la mezcla gaseosa (~10%) debido a las características de la descarga y por otra parte, también es posible controlar externamente la energía de los iones generados, todo lo cual favorece la formación de depósitos densos con átomos fuertemente enlazados.

El objetivo principal de este trabajo ha sido el estudio de los procesos de la preparación por técnicas de CVD asistidas por plasma y propiedades de recubrimientos de carbono y nitruro de carbono. Se ha tratado de conseguir una mejora apreciable de las propiedades tribológicas de las capas mediante la formación de determinadas nanoestructuras (nanocomposites, estructuras fullerénicas...). Con este objetivo se ha

estudiado el mecanismo de formación de las capas de carbono por RF-CVD y ECR-CVD y el de formación de nitruro de carbono por ECR-CVD mediante el análisis y caracterización tanto del plasma como del material depositado. Por último y teniendo en cuenta el interés de estas capas para su aplicación como recubrimientos mecánicos, se ha relacionado la composición, nanoestructura y morfología de las capas depositadas con el comportamiento tribológico (dureza, fricción y desgaste) de las capas.

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN	1
1.1 Antecedentes y estado actual del tema	2
1.1.1 Consideraciones generales.....	2
1.1.2 Clasificación de las capas de carbono	3
1.1.3 Nitruro de carbono.....	5
1.1.4 Influencia de la nanoestructura en las propiedades tribológicas del material	7
1.2 Síntesis de películas delgadas de carbono y nitruro de carbono.....	8
1.2.1 Síntesis por PVD de capas con base carbono	8
1.2.2 Síntesis por CVD de capas con base carbono	10
1.3 Referencias	14

CAPÍTULO 2

TÉCNICAS DE PREPARACIÓN	19
2.1 Introducción.....	20
2.2 Sistema de deposición química en fase de vapor asistido por plasma de radiofrecuencia (RF-CVD)	20
2.2.1 Característica de la descarga.....	20
2.2.2 Descripción del sistema experimental	24
2.3 Sistema de deposición química en fase de vapor asistido por plasma de resonancia ciclotrónica del electrón (ECR-CVD)	26
2.3.1 Características de la descarga.....	26
2.3.2 Descripción del sistema experimental	27
2.3.3 Energía de los iones en el plasma ECR. Aplicación de una tensión negativa... 29	
2.4 Referencias	32

CAPÍTULO 3

TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	35
3.1 Introducción.....	36
3.2 Técnicas de caracterización del plasma.....	36
3.2.1 Espectroscopía de emisión óptica (OES).....	36
3.2.1.1 Conceptos generales	37

3.2.1.2 Configuración experimental	41
3.2.1.3 Análisis de las descargas RF-PECVD	41
3.2.1.4 Análisis de las descargas ECR-CVD	43
3.3 Técnicas de caracterización del material	45
3.3.1 Perfilometría	45
3.3.2 Espectroscopía de retroceso elástico de iones (ERDA).....	45
3.3.3 Espectroscopía infrarroja (IR)	46
3.3.4 Espectroscopía de absorción de Rayos X en el borde cercano (XANES).....	48
3.3.5 Microscopia de fuerzas atómicas (AFM)	49
3.3.6 Microscopia electrónica de barrido (SEM)	50
3.3.7 Microscopia electrónica de transmisión (TEM)	51
3.3.8 Caracterización mecánica: Nanoidentación.....	51
3.3.9 Caracterización mecánica: Test pin-on-disc.....	52
3.4 Referencias	54

CAPÍTULO 4

NANOPARTÍCULAS DE CARBONO EN DESCARGAS RF.....	57
4.1 Introducción.....	58
4.2 Estudio de plasmas producidos por radiofrecuencia	58
4.2.1 Método de medida de la temperatura electrónica.....	62
4.2.2 Temperatura electrónica y regímenes de calentamiento de los electrones del plasma.....	68
4.3 Caracterización de las capas de carbono	78
4.3.1 Composición de las capas.....	78
4.3.2 Caracterización estructural: Tipo de enlaces	80
4.3.3 Caracterización morfológica.....	81
4.3.4 Caracterización mecánica	85
4.4 Mecanismo de crecimiento de nanopartículas de carbono	88
4.5 Referencias	92

CAPÍTULO 5

NITRURO DE CARBONO AMORFO HIDROGENADO.....	97
5.1 Introducción.....	98
5.2 Preparación de capas de nitruro de carbono amorfo hidrogenado por ECR-CVD... 98	
5.2.1 Efecto de la potencia de la descarga.....	99
5.2.2 Efecto de la presión	100
5.2.3 Influencia de la concentración de metano	102
5.2.4 Mecanismo de activación de las moléculas CH ₄	104
5.2.4.1 Agentes activantes: nitrógeno y argon.....	104
5.2.4.2 Influencia de la concentración de gases activantes en el mecanismo de activación. Procesos de ataque químico	107
5.3 Caracterización de las capas de nitruro de carbono.....	110
5.3.1 Composición del material.....	111
5.3.2 Caracterización estructural: Tipo de enlaces y estructura atómica.....	112
5.3.3 Estudio morfológico (AFM): Influencia del contenido de nitrógeno.....	120
5.3.4 Caracterización mecánica.....	122
5.4 Mecanismo de crecimiento de las capas de nitruro de carbono hidrogenado	124
5.5 Referencias	128

CAPÍTULO 6

CAPAS DE CARBONO Y NITRURO DE CARBONO

NANOESTRUCTURADAS. ESTRUCTURAS TIPO FULERENO	131
6.1 Introducción.....	132
6.2 Capas de carbono con estructura tipo-fuleroeno	133
6.2.1 Efecto de la aplicación de tensión bias durante el proceso de crecimiento.....	134
6.2.1.1 Velocidad de crecimiento	134
6.2.1.2 Composición de las capas de carbono	136
6.2.1.3 Caracterización estructural: Tipo de enlaces y nanoestructura	137
6.2.1.4 Estudio morfológico (AFM).....	145
6.2.1.5 Caracterización mecánica	148
6.3 Capas de nitruro de carbono con estructura tipo-fuleroeno.....	153
6.3.1 Efecto de la aplicación de tensión bias durante el proceso de crecimiento.....	153

6.3.1.1 Velocidad de crecimiento	153
6.3.1.2 Composición de las capas de nitruro de carbono	156
6.3.1.3 Caracterización estructural: Tipo de enlaces y nanoestructura	157
6.3.1.4 Estudio morfológico (AFM).....	160
6.3.1.5 Caracterización mecánica	162
6.4 Mecanismo de crecimiento de las capas de carbono y nitruro de carbono. Efecto de la energía de los iones.....	163
6.5 Referencias	167

CAPÍTULO 7

CONCLUSIONES	171
7.1 Nanopartículas de carbono en descargas RF	172
7.2 Nitruro de carbono amorfo hidrogenado	174
7.3 Capas de carbono y nitruro de carbono nanoestructuradas. Estructuras tipo fulereno.....	175

Capítulo 1

Introducción

1.1 Antecedentes y estado actual del tema

1.1.1 Consideraciones generales

Los átomos de carbono poseen una extraordinaria capacidad para combinarse entre sí o bien con otros elementos, lo que explica la diversidad de formas alotrópicas y las grandes diferencias que presentan en sus propiedades. En la actualidad junto a las estructuras de diamante y grafito clásicas, se considera la familia de los fullerenos (incluidos los nanotubos de carbono) como una tercera forma alotrópica del carbono. En el diamante, cada átomo de carbono está unido a los cuatro átomos vecinos mediante orbitales híbridos sp^3 , formando una estructura tetraédrica con una distancia de 1.544 Å entre átomos, lo que le confiere sus excelentes propiedades: alta dureza (material más duro de la escala Mohs), bajo coeficiente de fricción, alta resistividad eléctrica y también elevada conductividad térmica [Field, 1993]. En el caso del grafito, su estructura cristalina está formada por planos de átomos de carbono dispuestos en hexágonos (grafeno). Los átomos de carbono están unidos por orbitales híbridos sp^2 , resultando una distancia entre átomos vecinos de la misma capa de 1.421 Å (inferior a la del diamante) y una distancia muy superior (3.354 Å) entre las capas de grafito [Nelly, 1981]. Debido a su estructura, el grafito presenta un comportamiento eléctrico diferente dependiendo de la dirección considerada. Así, como es sabido, el grafito presenta un comportamiento conductor en el plano del grafeno mientras que en la dirección perpendicular presenta baja conductividad. Además, debido a la débil interacción entre los planos, el grafito presenta excelentes propiedades como lubricante. Por otro lado, a finales de los años 80 se descubrieron moléculas cerradas y huecas formadas por átomos de carbono, entre las que destaca por su especial estabilidad la molécula C_{60} [Dresselhaus, 1996]. Estas moléculas reciben el nombre de fullerenos, y se caracterizan por estar constituidas por átomos de carbono unidos mediante enlaces sp^2 formando pentágonos y hexágonos, lo que da lugar a estructuras más estables que el grafito en agrupaciones de $30-10^3$ átomos de carbono [Kroto, 1985; Krätschmer, 1990]. En la molécula del fullereno, cada átomo de carbono está unido a sus tres átomos vecinos más próximos por dos enlaces simples de ~ 1.45 Å y uno doble de ~ 1.40 Å, de manera que los enlaces dobles se hallan entre los hexágonos mientras que los sencillos unen los lados comunes de un hexágono y un pentágono.

Por último, es importante señalar el interés que presentan, tanto a nivel de laboratorio como a nivel industrial, los recubrimientos de carbono amorfo, en los cuales los átomos de carbono están unidos entre sí por los diferentes tipos de orbitales híbridos. Dependiendo del contenido de estos tipos de enlace, las películas de carbono amorfo pueden presentar alguna de las excelentes propiedades arriba mencionadas [Robertson, 2002].

1.1.2 Clasificación de las capas de carbono

En 1971, Aisenberg y Chabot sintetizaron por primera vez recubrimientos duros de carbono mediante técnicas asistidas por haces de iones [Aisenberg, 1971]. Desde entonces muchos grupos de investigación de todo el mundo han centrado su interés en el estudio y síntesis de este material. Las películas delgadas de carbono amorfo se pueden definir como formas metaestables de carbono, donde los átomos de carbono están unidos mediante hibridaciones tipo sp^3 , sp^2 o sp^1 [Robertson, 2002]. Un aspecto importante en este tipo de compuestos es la presencia de hidrógeno en su estructura, como consecuencia de la utilización de gases hidrogenados como por ejemplo hidrógeno molecular e hidrocarburos (CH_4 , C_2H_2 , $C_6H_6...$) en la síntesis del material. Dependiendo del contenido de hidrógeno así como del porcentaje de enlaces sp^3 ó sp^2 en el material, Jacob y Moller [Jacob, 1993] propusieron una clasificación de los recubrimientos de carbono mostrada en la figura 1.1.

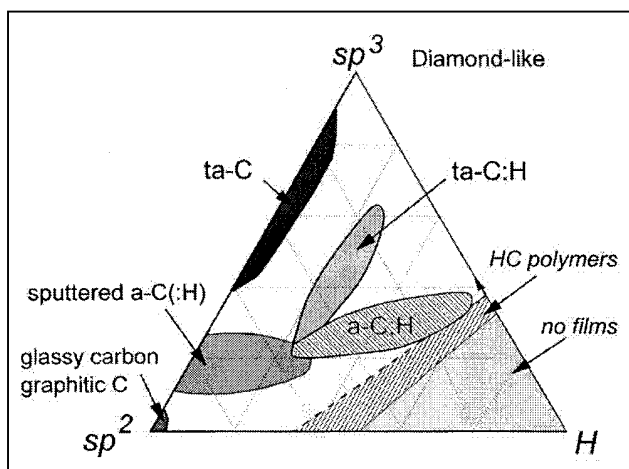


Figura 1.1- Diagrama de fase ternario que clasifica las películas delgadas de carbono amorfo según el tipo de hibridación y contenido de hidrógeno.

Como puede verse en la figura 1.1, las películas con más alto contenido de hidrógeno presentan un fuerte carácter polimérico y en ellas el alto contenido de enlaces sp^3 debe ser asociado, al menos parcialmente, al enlace de los átomos de carbono con los átomos de hidrógeno vecinos. El resto de las películas de carbono, con o sin hidrógeno incorporado en su estructura, se pueden clasificar atendiendo a la relación entre enlaces sp^3 y sp^2 presentes en su estructura. Las películas de carbono amorfo tipo a-C (a-C:H) se caracterizan por contener un elevado porcentaje de enlaces sp^2 . Cuando el porcentaje de enlaces sp^3 es mayoritario en el material, las películas de carbono se conocen con el nombre de carbono amorfo tetraédrico (ta-C y ta-C:H).

Los diferentes tipos de películas de carbono descritas en la literatura se pueden relacionar con los métodos de síntesis empleados para su obtención. En la siguiente sección se detallarán las técnicas de síntesis más empleadas para la obtención de estos materiales. Un aspecto importante a destacar entre los numerosos resultados obtenidos en la síntesis y caracterización de películas de carbono es la relación existente entre la nanoestructura de los recubrimientos y sus propiedades [Robertson, 2002]. Tradicionalmente, las películas de carbono con un alto porcentaje de enlaces sp^3 se caracterizan por presentar alguna de sus propiedades semejantes a las del diamante, como por ejemplo: elevada dureza y módulo elástico [Grill, 1999], bajo coeficiente de fricción y desgaste [Robertson, 2002], transparencia óptica, etc. Este tipo de películas se conocen con el nombre de carbono cuasi-diamante (DLC, diamond like carbon). En cuanto a la aplicación tribológica de estas capas, es importante mencionar que uno de los problemas principales es su elevada tensión interna, lo cual dificulta la adherencia del material al sustrato. El stress de un recubrimiento de carbono se encuentra directamente relacionado con el porcentaje de enlaces sp^3 presente en el material, lo que hace difícil la obtención de recubrimientos con estas características y espesores mayores de una micra. De nuevo estas propiedades dependen de la nanoestructura de la película aunque también de las condiciones trabajo del recubrimiento (temperatura y humedad) [Enke, 1981; Voevodin, 1996]. Otra de las aplicaciones que se han desarrollado atendiendo a la baja fricción que presentan estos materiales es su utilización como recubrimiento de discos duros magnéticos utilizados en informática. En este caso, los recubrimientos deben ser extremadamente finos (1-2 nm) con baja rugosidad superficial, y con bajo coeficiente de fricción para que la punta de lectura de la

información del disco duro pueda aproximarse al máximo sin dañar el sistema [Doetter, 1996; Goglia, 2001].

Las películas de carbono también pueden presentar una elevada transparencia óptica en el rango visible-infrarrojo. Esta propiedad permite su utilización en algunas aplicaciones ópticas como recubrimientos antirreflectantes [Robertson, 2002]. Otra característica que pueden presentar estos materiales es una conductividad eléctrica muy baja [Grill, 1998; Thiel, 1999; Robertson, 2002], lo que les hace muy adecuados para su utilización como aislantes en circuitos integrados. En este sentido, el problema principal de este tipo de recubrimientos se encuentra en la necesidad de reducir fuertemente la tensión interna de la capa y conseguir materiales con alta estabilidad térmica. Los estudios encontrados muestran que estos requisitos son, en muchos casos, incompatibles [Grill, 1999]. Otra de las características que merece la pena mencionar es la electroafinidad superficial negativa que presentan estos recubrimientos. Esta propiedad de las películas de carbono es particularmente interesante para su utilización en pantallas de emisión de electrones por efecto campo (FED) [Robertson, 1997; Grill, 1999]. Por último, otra de las propiedades de las películas de carbono es su inercia química a baja temperatura, lo que hace de ellas firmes candidatos para su utilización como recubrimientos biocompatibles [Lettington, 1993; Cui, 2000; Allen, 2001]. La escasa reactividad junto con las buenas propiedades mecánicas que poseen las películas de carbono resulta una combinación excelente para aumentar la eficacia de los injertos e implantes practicados en medicina [Doetter, 1996; Goglia, 2001].

1.1.3 Nitruro de carbono

Algunas de las limitaciones de las películas de carbono han sido resueltas mediante la incorporación de elementos como silicio, oxígeno, fluor o nitrógeno a su estructura [Grill, 1999; Robertson, 2002]. De esta forma han surgido un conjunto de nuevos materiales que pueden resolver parcialmente los requerimientos tecnológicos no alcanzados por las películas de carbono. Entre estos nuevos materiales destacan las películas de nitruro de carbono. El interés en estos recubrimientos surgió a partir de los trabajos teóricos realizados por Liu y Cohen en 1989 [Cohen, 1985; Liu A.Y., 1989]. Los cálculos teóricos se realizaron considerando una estructura cristalina del nitruro de

carbono similar a la del β -Si₃N₄. De este modo, se calcularon algunas propiedades de este material como, por ejemplo, el módulo de compresión, la ionicidad y la distancia entre átomos. Estos cálculos mostraron que el módulo de compresión obtenido para el nitruro de carbono (4.83 mbar) era mayor que el correspondiente al diamante (4.35 mbar). Dada la relación entre la dureza de un material y su módulo de compresión, predijeron la posibilidad de obtener un nuevo material: el β -C₃N₄, con una dureza superior a la del diamante. En este sentido, cálculos teóricos posteriores [Teter, 1996; Michel, 1997] indicaron la posible existencia de otras estructuras cristalinas del nitruro de carbono, como el α -C₃N₄, que podrían alcanzar durezas elevadas, aunque no tan altas como la del diamante. Desde las primeras predicciones teóricas se han realizado importantes esfuerzos para la obtención de películas de nitruro de carbono, tanto como material en forma másica, como en capa fina o gradual [Gruger, 1996; He, 1998]. Hasta el momento, los resultados no han sido los esperados ya que no se han conseguido producir recubrimientos de estequiometría y estructura cristalina asociada a la fase β del nitruro de carbono. Sólo en algunos casos, y bajo condiciones muy estrictas, se ha señalado la obtención de cristales de nitruro de carbono con estructura α -C₃N₄ y β -C₃N₄. Generalmente, el contenido de nitrógeno conseguido es bajo y la estructura no es cristalina o bien ésta aparece en pequeños clusters embebida en una matriz amorfa [Song, 1994; Su, 1995]. Sin embargo, estos trabajos han servido de punto de partida para el estudio de una nueva familia de recubrimientos formados fundamentalmente por átomos de carbono y nitrógeno. La clasificación de estos materiales se puede realizar en base al porcentaje de hidrógeno así como al contenido de enlaces sp³/sp². De esta forma, la clasificación que se realiza de estos materiales es similar a la que se ha comentado anteriormente para las películas de carbono (figura 1.1). Además, igual que en el caso de las películas de carbono, la formación de un tipo de material u otro está condicionado por el método de síntesis utilizado. En estos compuestos, la incorporación de nitrógeno a la estructura de la película de carbono produce cambios significativos, como por ejemplo el aumento de enlaces sp² [Yoon, 1999; Rodil, 2000]. Este hecho provoca un incremento de la conductividad eléctrica de las películas de carbono, reduciendo por tanto el gap óptico [Yoon, 1999; Rodil, 2000]. Por este motivo, el control del contenido de nitrógeno en el material permite conseguir las características opto-electrónicas requeridas para una determinada aplicación óptica

de estos materiales [Silva, 1997; Cameron, 2003]. El nitruro de carbono presenta también interesantes propiedades tribológicas y de estabilidad química que le hace idóneo para su aplicación como recubrimientos biocompatibles en injertos e implantes practicados en medicina [Cui, 2000].

1.1.4 Influencia de la nanoestructura en las propiedades tribológicas del material

Tradicionalmente las buenas propiedades tribológicas que presentan los recubrimientos de carbono y nitruro de carbono se han atribuido a la presencia de enlaces sp^3 en la estructura del material [Grill, 1999], mientras que el contenido de enlaces sp^2 se ha relacionado con bajos valores de dureza. Sin embargo, los descubrimientos de la molécula de fullereno C_{60} [Kroto, 1985; Krätschmer, 1990] y de los nanotubos de carbono [Ijima, 1991], han abierto la posibilidad de conseguir nanoestructuras tridimensionales de átomos de carbono unidos mediante enlaces sp^2 , con alta dureza asociada a la fortaleza del enlace entre átomos de carbono de un mismo plano grafitico [Treacy, 1996]. De esta forma, se puede hablar de un nuevo grupo de películas delgadas de carbono caracterizadas por presentar buenas propiedades tribológicas (dureza, modulo elástico, fricción y desgaste) con una estructura carbonada constituida principalmente por átomos de carbono unidos mediante enlace tipo sp^2 formando *planos grafiticos curvados*. Los primeros trabajos sobre la formación de materiales duros con un alto contenido de enlaces con hibridación tipo sp^2 comenzaron con la síntesis de nanopartículas de carbono tipo fullereno, embebidas en una matriz amorfa de carbono, sometiendo las moléculas de fullereno a una presión anisotrópica. Estos estudios pusieron de manifiesto la posibilidad de obtener recubrimientos, con átomos de carbono unidos principalmente mediante enlaces sp^2 , con excelentes características tribológicas [Voevodin, 2002].

Por otra parte, en los últimos años los avances en las técnicas de caracterización y análisis, han permitido observar aspectos de la morfología y nanoestructura de estos recubrimientos de carbono y nitruro de carbono que hasta el momento eran totalmente desconocidos [Pereira, 2005]. De esta forma, ha sido posible detectar la formación de

nanopartículas de carbono y nitruro de carbono embebidas en una matriz amorfa [Geraud-Grenier, 2004]. En este sentido, debemos comentar que en descargas eléctricas de mezclas gaseosas ($\text{CH}_4/\text{H}_2/\text{Ar}$, $\text{C}_2\text{H}_2/\text{H}_2/\text{Ar}$ ó $\text{C}_2\text{H}_2/\text{N}_2/\text{Ar}$) usadas para la síntesis de películas carbonadas se ha detectado la formación de estas nanopartículas durante el crecimiento del material [Hong, 2003; Gordillo-Vázquez 2006]. Sin embargo, existen pocos estudios donde se analizan los mecanismos de formación de estas partículas. Por otro lado, resulta de gran interés analizar el efecto que tiene la presencia de estas nanopartículas sobre las propiedades mecánicas del material.

1.2 Síntesis de películas delgadas de carbono y nitruro de carbono

Como se ha comentado en la sección anterior, los distintos tipos de películas de carbono y nitruro de carbono descritas en la literatura se pueden relacionar con los métodos de síntesis empleados para su obtención. Entre los métodos de preparación de láminas delgadas de carbono, destacan las técnicas denominadas en fase de vapor, tanto técnicas físicas (PVD) como químicas (CVD), las cuales se describen a continuación como métodos de síntesis de este tipo de materiales

1.2.1 Síntesis por PVD de capas con base carbono

La deposición física en fase de vapor se define como la extracción o evaporación de un compuesto sólido para producir un material en forma volátil que, posteriormente, se condensa sobre un sustrato. Existen diferentes técnicas de deposición física empleadas para la síntesis de recubrimientos carbonados. Entre estas técnicas, destacan aquellas relacionadas con la evaporación de compuestos sólidos [Albella¹, 2003]. La forma más simple de evaporar compuestos es por calentamiento. Sin embargo, dado que en el caso de los recubrimientos carbonados el material de partida suele ser el grafito, caracterizado por una temperatura de evaporación elevada, ha sido necesario el desarrollo de otras técnicas de evaporación como por ejemplo por bombardeo por haz de electrones. Esta técnica consiste en la utilización de un cañón de electrones generado por un filamento incandescente (cátodo) capaz de emitir electrones que son acelerados

hacia un ánodo polarizado con una tensión de varios kilovoltios. El ánodo suele ser un crisol en donde se encuentra el material que se pretende evaporar. Este método, comparado con la evaporación por calentamiento, es de mayor coste, aunque permite evaporar materiales con un elevado punto de fusión como es el caso del grafito, manteniendo un preciso control de la temperatura y por tanto de la velocidad de evaporación [Albella¹, 2003]. La evaporación de materiales mediante haz de electrones puede ir acompañada de la asistencia simultánea de un haz de iones de alta energía. Esta técnica se conoce como deposición asistida por haces de iones (IBAD) [Jiménez, 2003]. Los iones extraídos y acelerados desde el cañón inciden sobre la superficie del material. Debido a la alta energía de los iones se producen efectos de densificación del material, favoreciéndose así la formación de enlaces tipo sp^3 . Esta técnica ha sido utilizada para sintetizar películas de carbono amorfo tetraédrico (ta-C) mediante la evaporación de grafito acompañada de bombardeo intenso con iones argón [Ming He, 1996; Jun, 2000]. Además, esta técnica se ha utilizado para la obtención de películas de nitruro de carbono, introduciendo un haz de iones de nitrógeno durante el bombardeo del material [Safran, 2002; Alonso, 2002].

Otra técnica utilizada habitualmente para la síntesis de compuestos carbonados es la descarga en arco [Mulh, 1999; Robertson, 2002]. Esta técnica se basa en la evaporación del sólido mediante la aplicación de un voltaje elevado entre un electrodo inerte (ánodo) y el blanco (cátodo), lo que conduce a la formación de una descarga. La ventaja que presenta esta técnica es que se forma un plasma totalmente ionizado en el que es posible controlar tanto la trayectoria como la energía de los iones hacia el sustrato que se desea recubrir. El material evaporado está formado por iones, además de por pequeños agregados atómicos y partículas, lo cual afecta a la uniformidad y adherencia del depósito. En el caso de que estas partículas sean filtradas mediante la aplicación de un campo magnético que las elimina de la trayectoria de los iones, la técnica se denomina arco catódico filtrado (FCVA). Esta técnica ha sido ampliamente utilizada para la obtención de materiales de carbono y nitruro de carbono [Xu, 1997]. Un aspecto interesante a destacar es la capacidad de esta técnica para conseguir la síntesis de películas con estructura tipo fullereno [McKenzie, 1991].

Otra técnica de PVD también utilizada en la preparación de materiales carbonados es la pulverización catódica ó sputtering. Esta técnica se basa en el bombardeo intenso de un material con iones producidos en un plasma [Albella², 2003]. Posteriormente el material arrancado se condensa sobre el sustrato a recubrir. En la síntesis de películas carbonadas el material habitualmente utilizado es el grafito. El gas que se utiliza normalmente para producir la descarga es argón ya que, debido a su baja reactividad y alto peso molecular, no interfiere en el proceso y permite la utilización de diversos blancos. Una variante de esta técnica es el sputtering reactivo, que consiste en producir el plasma a partir de un gas reactivo. Las especies de este gas reactivo son incorporadas en el material depositado dando lugar a la síntesis de materiales compuestos. De esta forma, introduciendo hidrógeno molecular durante el crecimiento de películas de carbono se han formando películas hidrogenadas de carbono (a-C:H) [Robertson, 2002]. Por otra parte, al introducir nitrógeno en el proceso de pulverización catódica reactiva, con un blanco de grafito se han sintetizado películas de nitruro de carbono tipo a-CN_x [Durand-Drouhin, 2004]. Por último, un aspecto a destacar de esta técnica, es que en los últimos años se ha conseguido la síntesis de películas de carbono y nitruro de carbono con estructura tipo fullereno. Sin embargo, un inconveniente de la síntesis de estos materiales mediante esta técnica es que requiere la utilización de temperaturas superiores a 300 °C [Neidhart, 2003].

1.2.2 Síntesis por CVD de capas con base carbono

Las técnicas de deposición química en fase de vapor (CVD) constituyen otro gran grupo de técnicas utilizadas para la síntesis de películas de carbono y nitruro de carbono [Vázquez, 2000; Liu D., 2003; Liu X.W., 2003; Anita, 2004; Pandey, 2005; Staryga, 2005]. Se puede definir el proceso de deposición química en fase de vapor como la reacción de uno o varios compuestos en forma de gas o vapor para formar un producto sólido [Vázquez, 2000]. Los reactivos (gas o vapor) han de ser arrastrados a la cámara donde tiene lugar la reacción para producir el material. Las técnicas de CVD poseen una gran versatilidad, permitiendo sintetizar materiales con una estequiometría controlada, imposible de obtener por otros medios [Albella, 2000]. Estas técnicas de deposición química alcanzaron su máximo desarrollo en la década de los años setenta debido a sus aplicaciones en microelectrónica, donde tradicionalmente se han venido

utilizando para producir un gran número de capas delgadas tanto de materiales conductores, semiconductores como aislantes. La técnica de CVD presenta una serie de ventajas frente a la técnica de PVD, entre las que destaca la posibilidad de recubrir piezas tridimensionales, controlando la energía de los iones del proceso [Albella, 2000]. Por otra parte, los depósitos obtenidos por técnicas de CVD se caracterizan por presentar una elevada uniformidad incluso en zonas de difícil acceso. Por último, la obtención de materiales a temperaturas bajas mediante este tipo de técnicas hace que tengan un especial interés para su aplicación industrial.

Una primera clasificación de las técnicas de CVD se puede realizar en función del método utilizado para la activación de las moléculas gaseosas [Vázquez, 2000]. Cuando solamente se produce la activación térmica, dependiendo de la presión en el reactor, la técnica se denomina AP-CVD (*Atmospheric Pressure Chemical Vapour Deposition*), cuando se trabaja a presión atmosférica por lo que no requiere sistema de vacío ó bien LP-CVD (*Low Pressure Chemical Vapor Deposition*) cuando se utilizan bajas presiones de trabajo (≤ 1 Torr). Tradicionalmente, se han empleado estos sistemas para realizar la pirolisis del metano, obteniendo de esta forma capas de carbono amorfo o cristalino utilizadas en aplicaciones mecánicas, ópticas o electrónicas [Albella, 2000]. Asimismo, estas técnicas son empleadas para la síntesis de nitruros y carburos en forma de películas delgadas aislantes y recubrimientos duros para tratamientos de superficie en dispositivos electrónicos y piezas mecánicas [Guseva, 1997; Komatsu, 1998; Albella, 2000].

Otro método empleado para activar la mezcla gaseosa en técnicas CVD es mediante aportación de fotones. De este modo, las moléculas de la mezcla son excitadas mediante radiación electromagnética de energía suficientemente elevada. Un ejemplo de este tipo de técnicas es la aplicación de radiación láser al sustrato que se desea recubrir. Así, se produce la excitación del gas que se encuentra en contacto con el sustrato, y es posible obtener recubrimientos de carbono y nitruro de carbono mediante la activación de gases como el nitrógeno, amoniaco y/o metano sobre un sustrato de grafito [Bulir, 1997; González, 1997; Mulh, 1999; Robertson, 2002].

Por último, uno de los métodos utilizados con más frecuencia para activar la mezcla gaseosa es mediante la producción de una descarga gaseosa o plasma. Existen múltiples formas de producir la descarga gaseosa. La forma más simple es por aplicación de un campo eléctrico de corriente continua. De este modo, se produce la ruptura dieléctrica del medio, y como consecuencia se originan una gran cantidad de iones positivos y electrones que se mueven en direcciones opuestas, generándose lo que denominamos plasma. En los últimos años se ha utilizado frecuentemente la técnica RF-CVD, cuya descarga eléctrica se produce por aplicación de un campo eléctrico alterno en el rango de radiofrecuencia, para obtener películas delgadas de carbono y nitruro de carbono [Grill, 1992; Mulh, 1999; Robertson, 2002]. Una de las características del método es la capacidad de producir películas a menor temperatura y mayor velocidad de deposición que en el caso de utilizar sólo activación térmica. Además, se han publicado algunos artículos en los que se señala la formación de partículas de polvo en las descargas carbonadas de este tipo durante el proceso de deposición [Geraud-Grenier, 2004]. Hasta el momento no se conoce bien el origen de este material en forma de polvo ni su influencia en las características de las películas [Pocsik, 2003; Hong, 2003; Berndt, 2003]. Por ello, en este trabajo nos hemos planteado el estudio de la formación de nanopartículas de carbono en descargas rf de mezclas de metano, acetileno, hidrógeno y argón.

En el caso de los plasmas producidos por microondas (MW-CVD), la onda electromagnética originada en el generador de microondas (2.45 GHz) es conducida hasta el reactor mediante una guía de ondas. Una de las ventajas principales de esta técnica es el mayor grado de ionización respecto a las descargas de radiofrecuencia sin necesidad de utilizar electrodos en el reactor [Albella, 2000]. Entre otras aplicaciones, esta técnica se utiliza para la preparación de películas delgadas de carbono [Robertson, 2002] y nitruro de carbono [Bhusari, 1997; Mulh, 1999] con excepcionales propiedades mecánicas, eléctricas y ópticas. Para evitar el daño producido por la radiación electromagnética procedente de la descarga sobre la superficie de crecimiento del material, se han desarrollado técnicas de deposición en las cuales la zona donde se produce la descarga se encuentra alejada de la región donde se forma el depósito. Estas técnicas se conocen como técnicas de CVD asistido por plasma remoto. Una de las técnicas con plasma remoto de mayor aceptación es la ECR-CVD (Electron Cyclotron

Resonance CVD), que consiste en la aplicación de un campo magnético perpendicular al campo eléctrico de forma que los electrones de la descarga oscilan alrededor de las líneas del campo magnético ($B= 875$ Gauss) aplicado a una frecuencia igual a la del campo electromagnético aplicado, esto es 2.45 GHz, alcanzándose así la condición de resonancia ciclotrónica del electrón [Camero, 2004]. En estas condiciones, los electrones del plasma absorben la máxima energía posible del campo eléctrico de la descarga por lo que el grado de excitación de las especies presentes en el plasma es muy alto. Por otro lado esta técnica, caracterizada por la baja presión de trabajo (10^{-2} - 10^{-3} mTorr) y alta velocidad de deposición incluso a bajas temperaturas, permite además controlar de forma independiente los parámetros de la descarga (potencia, corriente bobina magnética...), y los del proceso de deposición (flujos, presión...) [Gordillo-Vázquez, 2003]. Esta técnica se ha utilizado para realizar la síntesis de películas delgadas de carbono y nitruro de carbono hidrogenado [Tanaka, 1996; Zhang, 1997; Robertson, 2002]. Para finalizar, debemos comentar que esta técnica se ha utilizado en este trabajo para realizar la síntesis de películas carbonadas y de nitruro de carbono.

1.3 Referencias

A

- [**Aisberg**, 1971]: S. Aisenberg y R. Chabot, *Journal Applied Physics* 42 (1971) 2953.
- [**Albella**, 2000]: J.M. Albella, F. Ojeda, F.J. Marti y C. Gómez-Aleixandre, *Ciencia e Ingeniería de la Superficie de los Materiales Metálicos*, (CSIC) Cap. 19 (2000) 329.
- [**Albella**¹, 2003]: J.M. Albella, *Láminas Delgadas y Recubrimientos. Preparación, propiedades y aplicaciones*, (CSIC) Cap. 4 (2003) 127.
- [**Albella**², 2003]: J.M. Albella, *Láminas Delgadas y Recubrimientos. Preparación, propiedades y aplicaciones*, (CSIC) Cap. 5 (2003) 147.
- [**Alonso**, 2002]: F. Alonso, R. Gago, I. Jiménez, C. Gómez-Aleixandre, U. Kreissig y J. M. Albella, *Diamond and Related Materials* 11 (2002) 1161.
- [**Allen**, 2001]: M Allen, B. Myer y N. Rushton, *Journal Biomedical Material Research* 58 (2001) 319.
- [**Anita**, 2004]: V. Anita, T. Butuda, T. Maeda, K. Takizawa, N. Saito y O. Takai, *Diamond and Related Materials* 13 (2004) 1993.

B

- [**Berndt**, 2003]: J. Berndt, S. Hong, E. Kovacevic, I. Stefanivic y J. Winter, *Vacuum* 71 (2003) 377.
- [**Bhusari**, 1997]: D.M. Bhusari, *Journal Materials Research* 12 (1997) 322.

C

- [**Camero**, 2004]: M. Camero, F.J. Gordillo-Vázquez, J. Ortiz y C. Gómez-Aleixandre, *Plasma Sources Science and Technology* 13 (2004) 121.
- [**Cameron**, 2003]: D.C. Cameron, *Surface & Coatings Technology* 169-170 (2003) 245.
- [**Cohen**, 1985]: M.L. Cohen, *Physics Review B* 32 (1985) 7988.
- [**Cui**, 2000]: F.Z. Cui y D.J. Li, *Surface & Coatings Technology* 131 (2000) 481.

D

- [**Doetter**, 1996]: M.F. Doetter y R.L. White, *MRS Bulletin* (1996) 28.
- [**Dresselhaus**, 1996]: M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus y P.C. Eklund, *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*, Academic Press, London (1996).
- [**Durand-Drouhin**, 2004]: O. Durand-Drouhin y M. Benlahsen, *Solid State Communications* 131 (2004) 425.

E

[**Enke**, 1981]: K. Enke, Thin Solid Films 80 (1981) 227.

F

[**Field**, 1993]: J.E. Field, Properties of Diamond, Academic Press, London (1993).

G

[**Geraud-Grenier**, 2004]: I. Geraud-Grenier, V. Massereau-Guilbaud y A. Plain, Surface & Coating Technology 187 (2004) 336.

[**Goglia**, 2001]: P. Goglia, J. Berkwitz, J. Hoehn, A. Xidis y L. Stover, Diamond and Related Materials 10 (2001) 271.

[**Gordillo-Vázquez**, 2003]: F.J. Gordillo-Vázquez y O. Sánchez Garrido, Láminas Delgadas y Recubrimientos. Preparación, propiedades y aplicaciones, (CSIC) Cap. 10 (2003) 263.

[**Gordillo-Vázquez**, 2004]: F.J. Gordillo-Vázquez y J.M. Albella, Plasma Sources Science Technology 13 (2004) 50.

[**Gordillo-Vázquez**, 2006]: F.J. Gordillo-Vázquez, M. Camero y C. Gómez-Aleixandre, Plasma Sources Science Technology 15 (2006) 42.

[**Grill**, 1992]: A. Grill y V. Patel, Diamond Films Technology 2 (1992) 25.

[**Grill**, 1998]: A. Grill y V. Patel, Journal Applied Physics 85 (1998) 3314.

[**Grill**, 1999]: A. Grill, Diamond and Related Materials 8 (1999) 428.

[**Gruger**, 1996]: H. Gruger, D. Selbmann, E. Wolf, A. Leonhart y B. Arnold, Surface & Coatings Technology 86-87 (1996) 409.

[**Guseva**, 1997]: M.B. Guseva, Diamond and Related Materials 6 (1997) 640.

H

[**He**, 1998]: D.W. He, F.X. Zhang, X.Y. Zhang, Z.C. Qin, M.Zhang, R.P. Liu, Y.F. Xu y W.K. Wang, Journal Material Research 13 (1998) 3458.

[**Hong**, 2003]: S. Hong, J. Berndt y J. Winter, Plasma Sources Science Technology 12 (2003) 46.

I

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

J

[**Jacob**, 1993]: W. Jacob y W. Moller, Applied Physics Letters 63 (1993) 1771.

[**Jiménez**, 2003]: I. Jiménez y R. Gago, Láminas Delgadas y Recubrimientos. Preparación, propiedades y aplicaciones, (CSIC) Cap. 6 (2003) 169.

[**Jun**, 2000]: Q. Jun, L. Jianbin, W. Shizhu, W. Jing y L. Wenzhi, Surface & Coatings Technology 128-129 (2000) 324.

K

[**Kelly**, 1981]: B.T. Kelly, Physics of Graphite, Applied Science Publishers, London (1981).

[**Komatsu**, 1998]: T. Komatsu y M. Samejima, Journal Material Chemistry 8 (1998) 193.

[**Krätschmer**, 1990]: W. Krätschmer, L. Lamp, K. Fostiropoulos y D. Hoffmann, Nature (London) 347 (1990) 354.

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

L

[**Lettington**, 1993]: A.H. Lettington, Proceedings Review Society A 342 (1993) 287.

[**Liu A.Y.**, 1989]: A.Y. Liu y M.L. Cohen, Science 245 (1989) 841.

[**Liu D.**, 2003]: D. Liu, G. Benstetter, E. Lodermeier, X. Chen, J. Ding, Y. Liu, J. Zhang y T. Ma, Diamond and Related Materials 12 (2003) 1594.

[**Liu X.W.**, 2003]: X.W. Liu, L.H. Chan, W.J. Hsieh, J.H. Lin y H.C. Shih, Carbon 41 (2003) 1143.

M

[**McKenzie**, 1991]: D.R. McKenzie, D. Muller y B.A. Pailthorpe, Physical Review Letters 67 (1991) 773.

[**Michel**, 1997]: C. Michel, M.L. Cohen, Physics Review B 55 (1997) 5684.

[**Ming He**, 1996]: X. Ming He, W. Li y H. Li, Surface & Coatings Technology 84 (1996) 414.

N

[**Neidhart**, 2003]: J. Neidhart, Zs. Czigan, I.F. Brunei y L. Hultman, Journal Applied Physics 93 (2003) 3002.

P

[**Pandey**, 2005]: M. Pandey, D. Bhattacharyya, D.S. Patil, K. Ramachandran, N. Venkatramani y A.K. Dua, *Journal of Alloys and Compounds* 386 (2005) 296.

[**Pereira**, 2005]: J. Pereira, I. Géraud-Grenier, V. Massereau-Guilbaud y A. Plain, *Thin Solid Films* 482 (2005) 226.

[**Pocsik**, 2003]: I. Pocsik, M. Veres, M. Füle, M. Koos, J. Kokavecz, Z. Toth y G. Radnoczi, *Vacuum* 1 (2003) 171.

R

[**Robertson**, 1997]: J. Robertson, *Thin Solid Films* 296 (1997) 61.

[**Robertson**, 2002]: J. Robertson, *Materials Science and Engineering R* 37 (2002) 129-281.

[**Rodil**, 2000]: S. Rodil, N.A. Morrison, W.I. Milne, J. Robertson, V. Stolojan y D.N. Jayawarrdane, *Diamond and Related Materials* 9 (2000) 524.

S

[**Safran**, 2002]: G. Sáfrán, A. Kolitsch, S. Malhuitre, S. Trasobares, I. Kovács, O. Geszti, M. Menyhárd, C. Colliex y G. Radnóczy, *Diamond and Related Materials* 11 (2002) 1552.

[**Silva**, 1997]: S.R.P. Silva, J. Robertson, G.A.J. Amaratunga, B. Rafferty, L.M. Brown, J. Schawan, D.F. Franceschini y G. Mariotto, *Journal Applied Physics* 81 (1997) 2626.

[**Song**, 1994]: H.W. Song, F.Z. Cui, X.M. Xe, W.Z. Li y H.D. Li, *Journal Physics Condense Material* 6 (1994) 6125.

[**Stryga**, 2005]: E. Stryga y G.W. Bąk, *Diamond and Related Materials* 14 (2005) 23.

[**Su**, 1995]: X.W. Su, H.W. Song, F.Z. Cui y W.Z. Li, *Journal Physics Condense Material* 7 (1995) L517.

T

[**Tanaka**, 1996]: D. Tanaka, S. Ohshio, J. Nishino y H. Saitoh, *Japanese Journal Applied Physics* 35 (1996) L1452.

[**Teter**, 1996]: D.M. Teter y R.J. Hemley, *Science* 271 53 (1996).

[**Thiel**, 1999]: J. Thiel, *Journal Vacuum Science Technology B* 17 (1999) 2397.

[**Treacy**, 1996]: M.M.J. Treacy, T.W. Ebbesen y J.M. Gibson, *Nature (London)* 381 (1996) 678.

V

[**Vázquez**, 2000]: A.J. Vázquez y J.J. Damborenea, Ciencia e Ingeniería de la Superficie de los Materiales Metálicos, (CSIC) Madrid (2000).

[**Voevodin**, 1996]: A.A. Voevodin, A. W. Phelps, J.S. Zabinski y M.S. Donley, Diamond and Related Materials 5 (1996) 1264.

[**Voevodin**, 2002]: A.A: Voevodin, J.G. Jones, J.S. Zabinski, Zs. Czigány y L. Hultman, Journal Applied Physics 9 (2002) 4980.

Y

[**Yoon**, 1999]: S.F. Yoon, Rusli, J. Ahn, Q. Zhang, C.Y. Yang, H. Yang y F. Watt, Thin Solid Films 340 (1999) 62.

X

[**Xu**, 1997]: N. Xu, Journal Physics D: Applied Physics 30 (1997) 1370.

Z

[**Zhang**, 1997]: M. Zhang, L. Pan, T. Miyazaki y Y. Nakayama, Japanese Journal Physics 36 (1997) 4897.

Capítulo 2

Técnicas de preparación

2.1 Introducción

En este capítulo se describen los métodos de CVD asistido por plasma utilizados para la síntesis de los recubrimientos de carbono y nitruro de carbono descritos en esta Memoria. En cada uno de los casos, en primer lugar se comentan brevemente las características más importantes de las descargas empleadas.

La técnica de CVD asistida por plasma se caracteriza por producir la disociación de moléculas estables por efecto del plasma y como consecuencia favorecer el depósito de los materiales a temperaturas y presiones mucho más bajas de las requeridas para conseguir similares resultados con un sistema de CVD térmico [Albella, 2000; Gómez-Alexandre, 2003].

2.2 Deposición química en fase de vapor asistido por plasma de radiofrecuencia (RF-CVD)

2.2.1 Características de la descarga

En el sistema RF-CVD utilizado en este trabajo, el plasma se produce mediante una descarga de corriente alterna (13.56 MHz) entre dos electrodos plano-paralelos. Se suele emplear en estos casos el nombre de descarga “capacitiva” debido a la forma en la que la potencia eléctrica es acoplada al plasma. En esta configuración se forman lo que se ha dado en llamar “sheaths” ó vainas, es decir, regiones fronterizas entre los electrodos y el plasma caracterizadas por una muy baja densidad electrónica. La caída de tensión de RF se produce de forma predominante en estas vainas como si éstas fueran el dieléctrico de un condensador imaginario en el que un electrodo y el propio plasma harían las veces de placas del condensador [Thronton, 1982; Gordillo-Vázquez, 2003].

Las presiones de trabajo en los sistemas de RF-CVD pueden variar entre 0.1 y 10 Torr. El plasma generado está formado por una mezcla de átomos, moléculas y radicales en estado fundamental y excitados así como por iones y electrones producidos en el seno de la descarga. Los plasmas producidos por radiofrecuencia presentan unos valores típicos de densidad y temperatura electrónica comprendidos entre 10^8 y 10^{10} cm^{-3} y entre 1 y 8 eV, respectivamente [Gordillo-Vázquez, 2003]. Además, mientras que la temperatura de los neutros se encuentra típicamente cercana a la temperatura ambiente, la temperatura de los iones puede oscilar entre los 500 y 1000 K. En general, los electrodos son cilíndricos y separados una distancia que suele ser pequeña en comparación con el diámetro de los electrodos. La separación entre electrodos es un parámetro importante que suele variar entre los 0.5 cm y los 10 cm y que, en general, es más pequeño cuanto mayor es la presión de trabajo. El producto de la presión de trabajo por la separación entre electrodos determina (según la ley de Parthen) la tensión necesaria para la ignición de la descarga y producción del plasma. En el caso del aire (80 % N_2 y 20 % O_2), la tensión mínima necesaria se alcanza para un producto de 1 Torr·cm. A presiones elevadas, la tensión requerida aumenta lo cual dificulta la creación del plasma si el espaciado entre electrodos es grande.

La densidad de iones en un plasma electropositivo (donde los iones mayoritarios son positivos) es igual a la densidad de electrones, de forma que se asegure la neutralidad eléctrica macroscópica del plasma. La densidad de iones y electrones recibe el nombre de densidad del plasma. En un plasma débilmente ionizado a presiones relativamente bajas, los iones se pierden preferentemente por difusión hacia las paredes del reactor. La densidad de iones es consecuencia del balance entre la potencia suministrada al plasma, lo cual supone una transferencia de energía (desde el campo eléctrico aplicado) a los electrones del plasma haciéndoles capaces de ionizar átomos y moléculas, y la pérdida de iones en las paredes. La densidad típica de iones en los plasmas capacitivos suele ser baja, estando su grado ó fracción de ionización alrededor de 0.001 %, es decir una molécula/átomo es ionizada/o de entre 100.000 [García, 1996]. Sin embargo, el grado de excitación suele ser mucho mayor que el de ionización ya que los procesos de excitación y disociación de moléculas requieren menos energía que los de ionización. Así, para disociar H_2 , O_2 y CH_4 hacen falta 4.5 eV, 5.2 eV y 4.5 eV

aproximadamente mientras que para ionizar esas mismas moléculas se precisan 15.4 eV, 12 eV y 12.6 eV, respectivamente.

Como se comentó más arriba, los plasmas electropositivos en contacto con una superficie forman regiones de baja densidad electrónica denominadas vainas ó zonas oscuras debido a su apariencia visual (al haber pocos electrones, la tasa de excitación es muy baja y, en consecuencia, los procesos de desexcitación óptica visible son minoritarios). En general, cualquier objeto aislado eléctricamente e introducido en un plasma tendrá una vaina a su alrededor debido a que los electrones del plasma (mucho más rápidos que los iones) se pierden por difusión hacia la superficie del objeto cargándolo negativamente y, como consecuencia, generando en el plasma una carga eléctrica neta positiva hasta que se forman las vainas que vienen a restablecer la neutralidad eléctrica macroscópica del plasma [Lieberman, 1994; Gordillo-Vázquez, 2003]. Estas vainas suelen tener una tensión de entre 10 y 25 voltios, mientras que la tensión de las vainas que aparecen en los plasmas capacitivos es mucho mayor llegando a alcanzar valores máximos de varios cientos de voltios. Los iones positivos son acelerados en las vainas adquiriendo una energía que se disipa al colisionar con las paredes del reactor. Por el contrario, los electrones permanecen alejados de las vainas manteniéndose confinados en el plasma. De forma ocasional, algunos iones energéticos son capaces de arrancar electrones de las paredes del reactor, son los llamados electrones secundarios, que son acelerados por el campo eléctrico de la vaina hacia el interior del plasma. En general, el plasma siempre tiene un potencial positivo respecto de los electrodos ya que, de otra forma, los electrones se escaparían del plasma hacia las superficies colindantes.

La caída de tensión en una vaina varía con el tiempo siguiendo la tensión de RF aplicada (en general, la caída de tensión a través del plasma es muy pequeña comparada con la que se produce en las vainas). Mientras que la caída de potencial en una vaina crece, la otra decrece a medida que avanza el ciclo de RF.

A frecuencias de excitación del plasma dentro de región de los MHz (en nuestro caso usamos 13.56 MHz), el cambio de tamaño de las vainas con cada ciclo de RF hace que las cargas eléctricas del plasma se acerquen y alejen de la vaina lo cual hace

necesario que exista un flujo de corriente de desplazamiento [Lieberman, 1994; Gordillo-Vazquez, 2003]. Esta corriente, como cualquier otra, encuentra resistencia a su paso a través del plasma con lo que se genera una diferencia de potencial y, consecuentemente, una disipación de calor a través del plasma que es cuantificable a través de la expresión $P = I \times V$. Como la corriente es proporcional a la frecuencia de excitación y la potencia es, a su vez, proporcional al cuadrado de la corriente, la cantidad de potencia disipada en este proceso de calentamiento es proporcional al cuadrado de la frecuencia. De esta forma, los electrones del plasma ganan energía y la pierden mediante colisiones con átomos y moléculas del plasma. El calentamiento mediante corrientes de desplazamiento (también llamado colisional) tiene lugar sobre todo en el centro del plasma (plasma “bulk”) y domina a presiones relativamente altas (> 0.8 Torr - 1 Torr) y cuando se usan distancias entre electrodos apreciables (> 20 mm – 30 mm) [Gordillo-Vazquez, 2003].

Por otra parte, el movimiento de las vainas es en sí mismo significativo ya que, por ejemplo, una vaina de 10 mm de ancho cuyas dimensiones aumenten y disminuyan 10 millones de veces por segundo debe moverse a una velocidad de 10^7 cm·s⁻¹. Esta velocidad es comparable a las velocidades térmicas de los electrones, por lo que los electrones del plasma deben ser “reflejados” y/o “dispersados” por las vainas en movimiento de forma que éstas les transfieren a los electrones una energía apreciable. Este mecanismo de calentamiento de los electrones del plasma se ha dado en llamar de tipo estocástico [Lieberman, 1994]. En principio, los electrones también pueden dejar parte de su energía en las vainas cuando éstas se alejan de ellos aunque, en general, el número de electrones que se encuentran con la vaina es mayor cuando ésta se adentra en el plasma que cuando se mueve hacia los electrodos del reactor. El calentamiento estocástico se encuentra localizado en las zonas periféricas del plasma, cerca de los bordes móviles de las vainas y es especialmente importante a bajas presiones (desde decenas de mTorr hasta cientos de mTorr). El calentamiento estocástico también es proporcional al cuadrado de la frecuencia de excitación.

2.2.2 Descripción del sistema experimental

En este trabajo se ha utilizado un equipo RF-CVD (STS-Electrotech 310PC) para la síntesis de los recubrimientos de carbono, que consta del sistema de suministro de gases, el sistema de activación de la mezcla gaseosa por plasma de radiofrecuencia, la cámara de reacción y el sistema de evacuación de gases (ver figura 2.1).

La cámara de reacción es de aluminio con forma cilíndrica. El análisis de la composición del plasma mediante Espectroscopía Óptica de Emisión (OES) se realiza a través de una ventana de cuarzo situada en la pared del reactor. La descarga gaseosa se produce entre dos electrodos paralelos a la base (130 mm de diámetro) separados una distancia de 50 mm. El electrodo superior está conectado a una fuente de radiofrecuencia de 13.56 MHz, siendo por tanto el electrodo activo, mientras que el electrodo inferior se encuentra conectado a tierra. La fuente de radiofrecuencia (Advanced Energy RFX 600) suministra una potencia máxima de 600 W con una carga de 50 Ohmios. Un sistema automático de ajuste de impedancias permite trabajar con la mínima potencia reflejada, maximizando la potencia aplicada al proceso. Los substratos a recubrir (generalmente obleas de silicio) se sitúan en el electrodo conectado a tierra. En la parte inferior se encuentra el sistema de evacuación de gases, que consta de una bomba roots y una rotatoria RUVAC WSU501, con un caudal de bombeo de 500 y de 40 m³/hora, respectivamente. Para controlar el ritmo de evacuación se utiliza una válvula electroneumática todo/nada y una válvula mariposa, esta última conectada a un medidor capacitivo de vacío Vacuum General CM0 (rango 0 a 2 Torr).

El sistema de suministro de gases consta de flujómetros máscicos para la medida y control del flujo de los diferentes gases que se introducen en el reactor. Los gases utilizados en la síntesis de los materiales estudiados son metano (CH₄), acetileno (C₂H₂), hidrógeno (H₂) y argón (Ar).

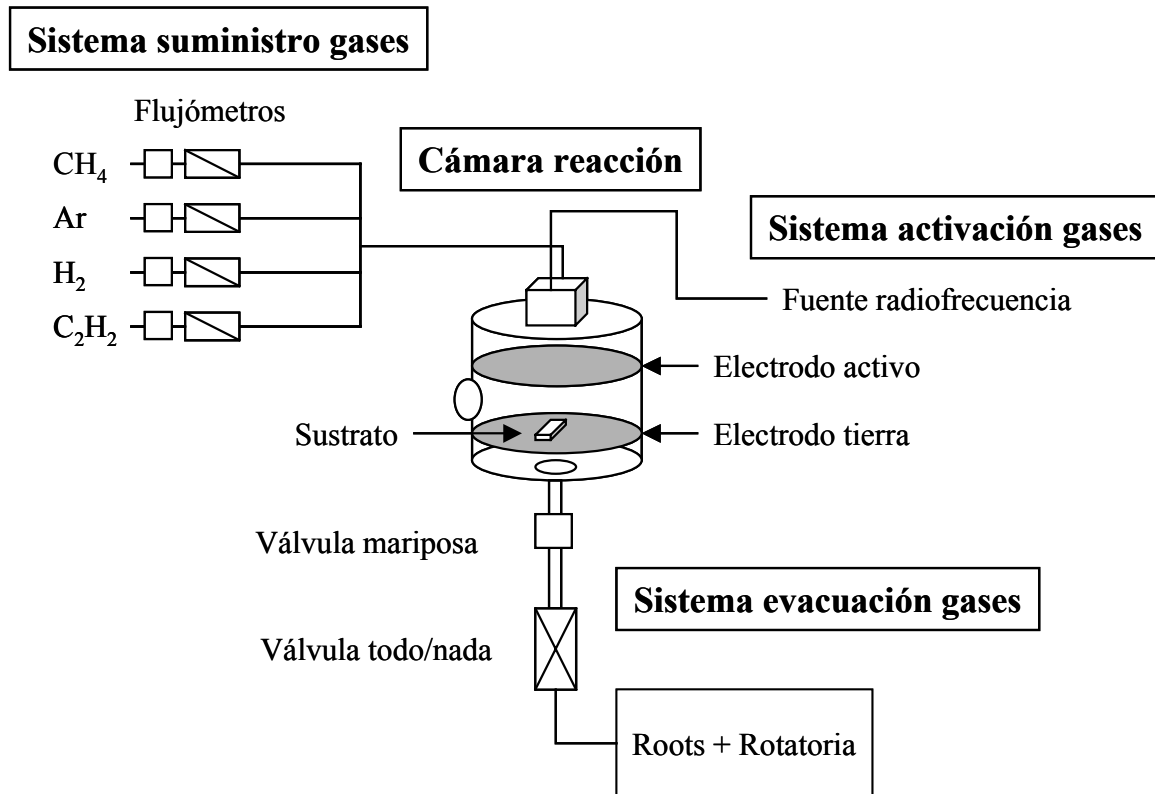


Figura 2.1- Esquema reactor RF-CVD

Todo el sistema está controlado automáticamente por un PC, dotado de un programa que permite activar válvulas, establecer flujos de entrada, controlar la presión, la temperatura y activar la descarga.

2.3 Deposición química en fase de vapor asistido por plasma de resonancia ciclotrónica del electrón (ECR-CVD)

2.3.1 Características de la descarga

Los plasmas ECR se producen mediante la aplicación de una descarga de microondas (2.45 GHz) junto con un campo magnético de 875 Gauss. Si la presión del reactor es suficientemente baja como para que los electrones del plasma completen órbitas (a la frecuencia de Larmor = $qB/me = 2.45$ GHz para $B = 875$ Gauss) alrededor de las líneas de campo magnético sin ser dispersados, la aplicación de un campo electromagnético a la frecuencia de 2.45 GHz (rango de microondas) estará en fase con los electrones, esto es, se producirá una resonancia cuyo efecto será añadir energía a los electrones del plasma en cada ciclo del campo electromagnético aplicado. Este es el principio de la aceleración ciclotrónica y de los plasmas ECR [García, 1996].

La aplicación de campos magnéticos a un plasma crea “trampas” para los electrones del plasma, es decir, los electrones se ven forzados a describir órbitas alrededor de las líneas de campo magnético en lugar de difundirse libremente hacia las paredes. Los iones tienen frecuencias de Larmor mucho menores, describiendo órbitas mucho mayores que las de los electrones. Este hecho, unido al menor recorrido libre medio en el plasma hace que los iones sean mucho menos sensibles que los electrones a los campos magnéticos. La probabilidad de que un electrón energético ionice a un átomo o molécula del plasma se incrementa debido a su mayor recorrido libre medio. En general, los plasmas magnetizados pueden ser sostenidos a presiones de unos pocos mTorr, es decir, a presiones en las que los plasmas capacitivos (como los de RF descritos anteriormente) y los producidos por microondas (sin campos magnéticos) son imposibles (o muy difíciles) de encender ya que en esos casos (al contrario que para los plasmas ECR) se necesitan colisiones para asegurar la transferencia de energía a los electrones del plasma desde el campo electromagnético.

El continuo calentamiento de los electrones en la región de resonancia hace que los plasmas ECR se caractericen por tener electrones con energías medias relativamente altas (3 eV – 15 eV) capaces de excitar e ionizar muy eficientemente al plasma por lo

que, también, los plasma ECR son densos, es decir, la densidad electrónica suele ser elevada (10^{11} - 10^{12} electrones por cm^3) teniendo en cuenta las presiones de trabajo [García, 1996].

En el proceso de síntesis de láminas delgadas mediante plasmas ECR, el sustrato se encuentra alejado de la descarga, evitándose así el posible daño que puede ocasionar la radiación electromagnética (un pequeño número de electrones nunca interviene en colisiones porque pueden llegar a ser tan energéticos que incluso llegan a emitir rayos X mientras orbitan alrededor de los campos magnéticos) y la configuración de campos magnéticos de los reactores ECR. Por este motivo, esta técnica se encuentra dentro de las conocidas como técnicas de CVD asistido por plasma remoto (RP-CVD). Por último, interesa mencionar que para producir este tipo de descargas no es necesario utilizar electrodos, lo que reduce la posible contaminación que tiene asociado el uso de los mismos.

2.3.2 Descripción del sistema experimental

La técnica de ECR-CVD se ha utilizado para la preparación de películas de carbono y nitruro de carbono. El equipo consta del sistema de activación de la mezcla gaseosa, la cámara de deposición así como de un sistema de suministro y evacuación de gases (ver figura 2.2).

En este trabajo se ha utilizado una fuente AX 4500 ASTEX (2.45 GHz, 210 W). La cámara donde se genera el plasma consta de una campana de cuarzo donde se produce la descarga. El campo magnético necesario para producir la resonancia ciclotrónica del electrón (875 Gauss) se genera a través de una bobina magnética situada alrededor de la cámara del plasma. En el reactor ECR, el plasma fluye desde la cámara de excitación (con un área A_0) en la que el plasma es producido hasta la cámara de deposición (o postdescarga) con un área $A_S \cong 2 \times A_0$ ó $3 \times A_0$.

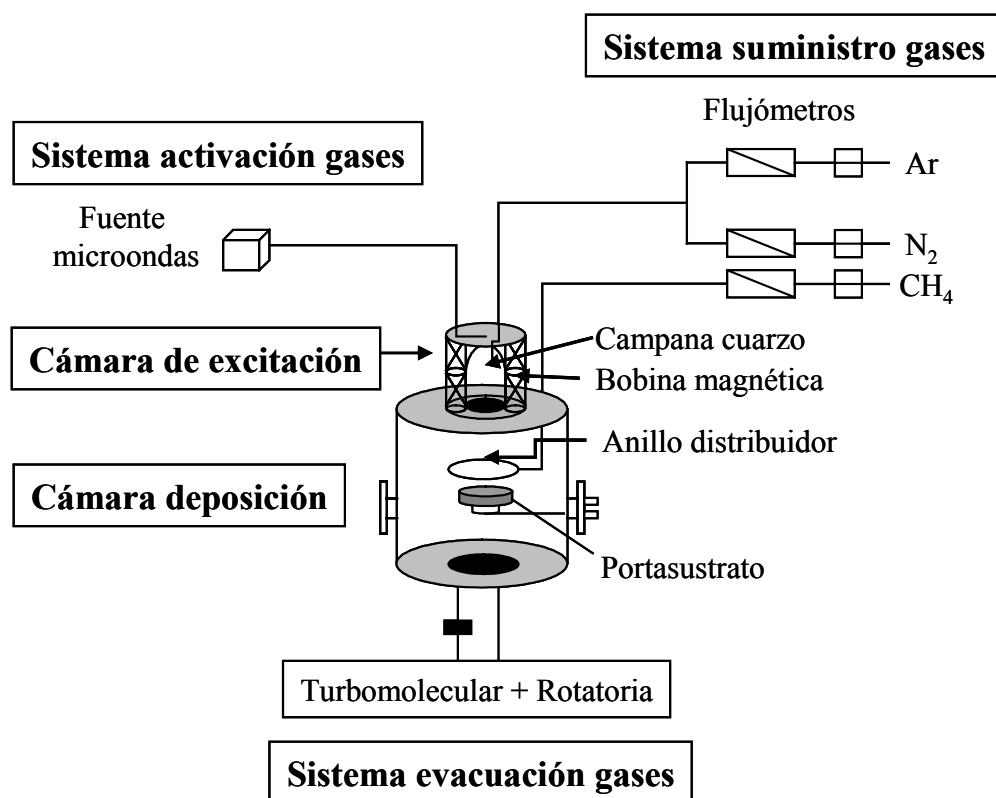


Figura 2.2- Esquema reactor ECR-CVD

Como se muestra en la figura 2.2, inmediatamente después de la cámara de excitación, se encuentra la cámara de deposición (o postdescarga) de forma cilíndrica y fabricada en acero inoxidable.

El sistema de vacío consta de una bomba turbomolecular (Pfeiffer Vacuum, modelo DUO 10) unida en serie con una bomba rotatoria (Pfeiffer Vacuum, modelo TMU 261). El sistema de vacío lleva incorporado un medidor de vacío Balzer IMR 260, formado por un manómetro Pirani y de cátodo caliente para medir presiones de 10^{-4} y 10^{-8} Torr, respectivamente.

Los gases utilizados para la preparación de películas de carbono son CH₄ y Ar, mientras que en la síntesis de nitruro de carbono se ha empleado la mezcla Ar/N₂/CH₄. El Ar y N₂ se introducen en la cámara de excitación mientras que el metano se introduce directamente en la cámara de deposición a través de un anillo distribuidor. De esta forma, se evita la formación de recubrimientos grafiticos en la campana de cuarzo que alteran la configuración eléctrica del conjunto.

2.3.3 Energía de los iones en el plasma ECR. Aplicación de una tensión negativa

Una de las características de la técnica de ECR-CVD es la posibilidad de controlar de forma independiente la energía de los iones que inciden sobre de superficie del substrato mediante la aplicación de una tensión externa.

La energía de los iones que inciden en la película de material que crece sobre un substrato es un parámetro importante que afecta a características tales como su composición, estructura y morfología [Glew, 1999]. De forma general, la energía de los iones se puede estimar mediante la expresión (2.1) [Lieberman, 1994]:

$$E_i = \frac{\lambda_i}{l_d} V_d + V_s + \frac{1}{2} T_e \quad (2.1)$$

donde $\lambda_i \cong 1/(330 \times p(\text{Torr}))$ cm es el recorrido libre medio de los iones, l_d es la distancia entre la salida de la cámara de excitación y el substrato donde crece el recubrimiento que se pretende estudiar, V_d es la diferencia de potencial existente entre la salida de la cámara de excitación (área A_0) y el substrato ubicado en la cámara de deposición (área A_S) (figura 2.3). El potencial V_d conecta las densidades de iones a la salida de la cámara de excitación (n_0) y cerca del recubrimiento (n_S) ($n_S \ll n_0$) a través de un factor de Boltzmann de modo que $n_S = n_0 \exp(-V_d/T_e)$. El potencial V_d acelera los iones que salen de la cámara de excitación hasta el borde del plasma con la vaina que se forma cerca del substrato donde crece el material objeto de estudio. A medida que los iones cruzan la vaina, son acelerados por el potencial V_S que es la caída de tensión (a través de la vaina) entre el plasma y el substrato. El tercer término de la expresión (2.1) da cuenta de la energía de los iones al entrar en la vaina con la velocidad de Bohm ($u_B = (eT_e/M)^{1/2}$, siendo M la masa del ión). Suponiendo que el substrato no está sometido a ningún potencial (bias) adicional, la expresión para $V_S = 0.5 \cdot T_e \cdot \ln(M/2\pi m_e)$ se obtiene de igualar el flujo de iones ($n_S u_B$, que se supone constante a través de toda la vaina) al flujo de electrones ($0.25 n_S v_e \exp(\phi_w/T_e)$ siendo v_e y ϕ_w la velocidad media de los electrones y el potencial del substrato respecto de la vaina, respectivamente). Así, por ejemplo, los

valores de V_S para diferentes iones son V_S (iones de C) = $4.07 T_e$, V_S (iones de Ar) = $4.70 T_e$, V_S (iones de N) = $4.15 T_e$ y V_S (iones de H) = $2.80 T_e$. Suponiendo que $l_d = 20$ cm y que las presiones de trabajo oscilan entre 12 mTorr y 30 mTorr, tenemos que λ_i (12 mTorr) = 0.2525 cm y λ_i (30 mTorr) = 0.1010 cm, por lo que $\lambda_i/l_d = 0.0126$ y 0.00505 respectivamente, lo cual hace que el primer término de la expresión (2.1) se haga despreciable ya que V_d vale, como máximo, $4 T_e$ [Lieberman, 1994]. En consecuencia, las energías de los iones que impactan con el sustrato donde crece el recubrimiento depende del tipo de ión (de su masa) y de la energía media de los electrones (valores de T_e). Así, en el caso de iones de argón (los más energéticos), sus energías pueden variar desde 15 eV (para $T_e = 3$ eV) hasta 78 eV (para $T_e = 15$ eV a presiones muy bajas). Por el contrario, la energía de iones ligeros como el carbono oscila entre 13.7 eV (para $T_e = 3$ eV) y 68 eV (para $T_e = 15$ eV) [Holber 1990; Popov, 1993].

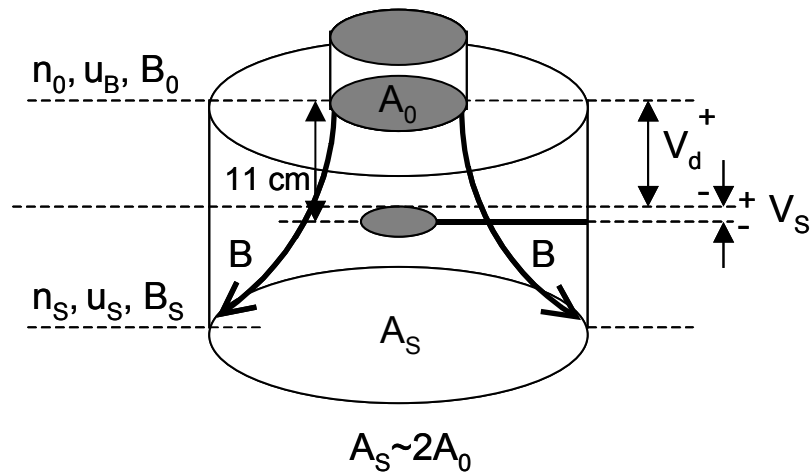


Figura 2.3- Esquema de la cámara de deposición en reactor ECR-CVD

En el caso de aplicar al sustrato un potencial externo con objeto de aumentar la energía de los iones, es necesario añadir un término más a la expresión (2.1), que muestra la influencia de este potencial. De esta forma se obtiene la ecuación 2.2, donde se incluye el efecto de la aplicación de un voltaje bias sobre la energía de los iones.

$$E_i = \frac{\lambda_i}{l_d} V_d + V_s + \frac{1}{2} T_e + eV_b \quad (2.2)$$

En la ecuación 2.2, se puede observar que la aplicación de un voltaje bias afecta a la energía de los iones a través de un término donde se multiplica la carga del electrón (e) por el voltaje bias aplicado (V_b). El voltaje bias que se aplica al portasustrato donde crece el material, produce un aumento de la energía de los iones en el proceso. De esta forma, si mantenemos constantes los parámetros de la descarga, la energía de los iones será mayor cuanto mayor sea el voltaje bias aplicado.

2.4 Referencias

A

[**Albella**, 2000]: J.M. Albella, F. Ojeda, F.J. Marti y C. Gómez-Aleixandre, Ciencia e Ingeniería de la Superficie de los Materiales Metálicos, (CSIC) Cap. 19 (2000) 329.

G

[**García**, 1996]: Tesis doctoral de Silvia García Sánchez, Láminas delgadas de SiN_xH y SiO_x depositadas mediante la técnica ECR-CVD para su aplicación en estructuras MIS, Madrid, Abril 1996.

[**Gómez-Aleixandre**, 2003]: C. Gómez-Aleixandre y S.I. Castañeda, Láminas Delgadas y Recubrimientos. Preparación, propiedades y aplicaciones, (CSIC) Cap. 9 (2003) 239.

[**Gordillo-Vázquez**, 2003]: F.J. Gordillo-Vázquez y O. Sánchez Garrido, Láminas Delgadas y Recubrimientos. Preparación, propiedades y aplicaciones, (CSIC) Cap. 10 (2003) 263.

[**Glew**, 1999]: A.D. Glew, R. Saha, J.S. Kim y M.A. Cappelli, Surface & Coatings Technology 114 (1999) 224.

H

[**Holber**, 1990]: W.M. Holber y J. Foster, Journal Vacuum Science Technology A 8 (1990) 3720.

L

[**Lieberman**, 1994]: M. A. Lieberman y A. J. Lichtenberg, "Principles of Plasma Discharges and Materials Processing", John Wiley and Sons, NY (1994).

M

[**Matsuo**, 1998]: S. Matsuo, "Microwave Electron Cyclotron Resonance Plasma Chemical Vapour Deposition, Handbook of Thin-Film Deposition Processes and Techniques, Noyes Publishing (1988) 147.

P

[**Popov**, 1993]: O.A. Popov, Journal Vacuum Science Technology A 11 (1993) 1289.

V

[**Vázquez**, 2000]: A.J. Vázquez y J.J. Damborenea, Ciencia e ingeniería de la superficie de los materiales metálicos, Consejo superior de Investigaciones Científicas, Madrid (2000).

T

[**Thornton**, 1982]: J.A. Thornton, “Plasmas in Deposition Process”, Deposition Technologies for Films and Coatings, Noyes Publishing (1982) 19.

Capítulo 3

Técnicas de caracterización

3.1 Introducción

En este capítulo se describen las principales técnicas de caracterización utilizadas durante el desarrollo del trabajo. La primera parte se centra en la descripción de la técnica de Espectroscopía de Emisión Óptica (OES) utilizada para el estudio de la composición y propiedades del plasma. En los apartados siguientes se muestran las técnicas de caracterización del material depositado a lo largo del trabajo descrito en esta Memoria. La caracterización del plasma permite relacionar la composición del plasma con la cinética de crecimiento del material. Por otra parte, a partir de la caracterización de las películas se ha determinado la composición, estructura y morfología de las capas dependiendo de las condiciones experimentales. Finalmente, también se describen los equipos utilizados para la caracterización tribológica de las capas depositadas..

3.2 Caracterización del plasma

3.2.1 Espectroscopía de Emisión Óptica (OES)

La técnica OES (Espectroscopía de Emisión Óptica) analiza la luz emitida por el plasma producido durante el proceso de deposición. La luz emitida por el plasma se debe a procesos de desexcitación radiativa de especies atómicas y moleculares que han sido excitadas previamente por colisiones con electrones de alta energía presentes en el plasma. La elevada sensibilidad de la espectroscopía de emisión permite detectar especies incluso en baja concentración, tales como átomos y/o moléculas así como iones atómicos y moleculares, que forman parte del plasma y que, mediante reacciones químicas y procesos de interacción plasma-superficie, determinan muchas de las propiedades del material objeto de estudio.

Los fundamentos y aplicaciones de la espectroscopía de emisión son bien conocidos [Thorne, 1999], por lo que en esta sección nos limitaremos a exponer algunos conceptos elementales y a comentar sus principales ventajas e inconvenientes.

3.2.1.1 Conceptos generales

La técnica OES requiere monocromadores capaces de discriminar las distintas longitudes de onda de la radiación electromagnética procedente del plasma que se está analizando. Los monocromadores constan de un elemento dispersor (red de difracción) y de un conjunto de espejos y rendijas utilizados para modificar la dirección y sección del haz de luz. La red de difracción consiste en una superficie metálica recorrida por surcos equidistantes (separados una distancia d) muy próximos unos a otros. La resolución teórica (R) de una red de difracción, es decir, su capacidad para separar las componentes próximas de la radiación electromagnética es directamente proporcional a la anchura (A) de la red y al orden de difracción (m), e inversamente proporcional al espaciado (d) entre ellos, de forma que $R = (A \times m)/d$. Así, para una red de difracción cuadrada de 6.8 cm de lado y 1200 surcos por mm, la resolución en orden uno sería de 81600, lo cual supone que, en la región 200 nm – 1100 nm, la anchura espectral mínima que se puede resolver (debido al límite de difracción) es del orden de los 0.01 nm. Esta es la resolución máxima de la red de difracción, aunque la resolución del monocromador está también limitada por factores como la anchura de las rendijas utilizadas y la distancia focal. La anchura de las rendijas determina la resolución del monocromador y la sensibilidad de la medida ya que la sección del haz de luz que penetra en el monocromador disminuye al estrecharse la rendija, lo cual hace que sea menor la intensidad de luz que llega al detector. La mejor resolución (R) obtenida usando las rendijas de anchura óptima w_0 (las más estrechas posibles) disminuye a un valor $R' < R$ por el hecho de usar rendijas de mayor anchura $w > w_0$, de forma que $R' = w_0/w R$. A su vez, la distancia focal (f) de la red de difracción también está acotada a un valor tal que $f \geq 1.10 \times 10^{-5} \times R$. De esta forma, para una resolución de 81600, la distancia focal asociada debería ser de unos 90 cm. Sin embargo, el recorrido del haz de luz entre las rendijas de entrada, la red de difracción y el detector es, en nuestro caso, de unos 27 cm por lo que la resolución, aún contando con las rendijas óptimas (las más estrechas) será siempre inferior al valor óptimo.

Una característica importante de la espectroscopía óptica de emisión es que proporciona información sin necesidad de alterar el plasma. Además, la espectroscopía óptica es una técnica selectiva, sensible y lineal dentro de un amplio rango de longitudes

de onda e intensidades luminosas, por lo que es capaz de dar una respuesta proporcional a la concentración de especies presentes en el plasma.

La espectroscopía de emisión está limitada por la gran dificultad inherente a determinar concentraciones absolutas de especies del plasma ya que ello necesitaría de un calibrado espectral de intensidades luminosas en términos absolutos así como datos muy precisos de, por ejemplo, las secciones eficaces de los procesos de excitación de las especies objeto de estudio. Por tanto, en general, la espectroscopía de emisión nos da acceso sólo a variaciones relativas de las concentraciones de especies excitadas del plasma en función de los parámetros de la descarga (presión, potencia, flujo de gases) ya que las intensidades de emisión procedentes del plasma son proporcionales a las concentraciones de las especies excitadas consecuencia de las colisiones de especies en estado fundamental con los electrones del plasma. Además, la fracción de especies excitadas que se des-excitan radiativamente en la región del visible viene también condicionada por la función de distribución de energía de los electrones del plasma. En consecuencia, la intensidad de emisión está determinada tanto por la concentración de especies (en estado fundamental) como por la función de distribución de energía de los electrones libres del plasma. Así, tenemos que, en general, la expresión para una intensidad de emisión procedente del estado excitado A^* de la especie A sería:

$$I_{A^*} \propto N_{A^*} \propto N_e N_A \int_{E_0}^{\infty} \sigma_A(E) f(E) dE \quad (1)$$

donde N_{A^*} , N_e y N_A son, respectivamente, las concentraciones de la especie excitada A^* , de los electrones libres del plasma y de la especie A en estado fundamental; $\sigma_A(E)$ es la sección eficaz para procesos de excitación electrónica de la especie A con una energía umbral E_0 y $f(E)$ es la función de distribución de energía de los electrones libres del plasma. Por tanto, como la variación de parámetros (potencia, presión, etc) de la descarga afecta tanto a la concentración de especies como a la función de distribución de energía de los electrones libres, resulta que, en general, es muy difícil utilizar la espectroscopía óptica de emisión para obtener información cuantitativa acerca de las especies del plasma.

Sin embargo, la detección cuantitativa de las concentraciones de especies del plasma puede llevarse a cabo en algunas ocasiones mediante la utilización de la actinometría. Este procedimiento consiste en añadir al plasma una pequeña cantidad conocida de un gas noble y comparar la emisión procedente de átomos excitados del gas noble con la de las especies del plasma cuyas concentraciones queremos conocer. Como la concentración del gas noble introducida en la cámara de plasma es conocida, la eficiencia de excitación (a partir del nivel fundamental) de cualquiera de sus niveles de energía se obtendrá de dividir la intensidad de emisión procedente del nivel excitado por la concentración de átomos de gas noble en estado fundamental. Así, si el estado excitado del gas noble se encuentra a una energía próxima a la del nivel emisor de la especie del plasma cuya concentración se quiere conocer, es razonable pensar que el responsable de ambas excitaciones es el mismo grupo de electrones [Coburn, 1980]. En consecuencia, las eficiencias de excitación de los niveles energéticos del gas noble y de la especie del plasma objeto de estudio tendrán unas dependencias similares con respecto a los parámetros de la descarga. Bajo estas hipótesis, la concentración de especies del plasma en estado fundamental se obtiene combinando sus intensidades de emisión con las eficiencias de excitación del gas noble. Esto se ilustra a continuación para el caso de argón (gas noble), siendo el flúor la especie del plasma cuya concentración queremos conocer [Coburn, 1980]:

$$\begin{aligned} I_{F^*} &= K_F N_F \eta_F \\ I_{Ar^*} &= K_{Ar} N_{Ar} \eta_{Ar} \end{aligned} \tag{2}$$

donde I_{Ar^*} e I_{F^*} son las intensidades de emisión de átomos de argón y flúor excitados, K_{Ar} y K_F son constantes, N_{Ar} y N_F son las concentraciones de argón y flúor en estado fundamental y, finalmente, η_{Ar} y η_F son las eficiencias de la descarga para excitar átomos de argón y flúor desde sus estados fundamentales a estados excitados mediante colisiones con electrones del plasma. En actinometría se supone que, como se comentó más arriba, $\eta_F = C\eta_{Ar}$, es decir, η_F es proporcional a η_{Ar} a medida que cambian los parámetros de la descarga. Para que esto último sea un hipótesis razonable es preciso que las energías de los estados excitados (emisores de radiación) sean similares tanto

para el argón (~ 13.5 eV) como en el flúor (~ 14.5 eV). Teniendo esto en cuenta, y considerando las ecuaciones (2), tenemos que

$$\frac{N_F}{N_{Ar}} = K \frac{I_{F^*}}{I_{Ar^*}} \quad (3)$$

donde K es una constante independiente de los parámetros de la descarga, los valores de I_{F^*} e I_{Ar^*} se obtienen experimentalmente y N_{Ar} es conocida. En consecuencia, a partir de la expresión (3) se pueden deducir variaciones de N_F . Sin embargo, para poder cuantificar la variación de la concentración de algunas de las especies del plasma mediante el uso de la actinometría es preciso que se den las siguientes condiciones:

- (a) Las especies emisoras de radiación deben haber sido excitadas desde sus respectivos estados fundamentales mediante colisiones con los electrones del plasma.
- (b) Las especies excitadas deben des-excitarse exclusivamente mediante procesos radiativos, esto es, emisión de fotones al pasar de un estado excitado a un estado de energía inferior.
- (c) Tanto la energía umbral como la dependencia de la sección eficaz de excitación del elemento actinométrico (gas noble) con respecto de la energía de los electrones del plasma ha de ser similar a la de la especie cuya concentración se pretende evaluar.

Sin embargo, debido al tipo de especies presentes en nuestra descarga, las condiciones (a)-(c) no se cumplen. Por tanto el análisis cuantitativo de las especies presentes en nuestro plasma no resulta posible y sólo podemos determinar variaciones relativas de las diferentes intensidades de emisión en función de los diferentes parámetros como, por ejemplo, la presión, potencia y flujo de gases que controlan las características de nuestra descarga.

3.2.1.2 Configuración experimental

El equipo utilizado para los estudios de Espectroscopía Óptica de Emisión consiste en un monocromador (EGG & Princeton Applied Research 1235) con un montaje óptico del tipo Czerny-Turner de 0.275 m incluyendo una red de difracción holográfica cuadrada de 6.8 cm de lado (con apertura óptica $f/3.8$) y 1200 surcos/mm. Las rendijas de entrada de la luz al monocromador pueden variar entre una anchura mínima de 10 μm y una máxima de 3 mm, siendo 25 μm la anchura de las rendijas empleadas. El monocromador tiene una resolución espectral de 0.1 nm. La luz procedente del plasma se registró a través de una ventana de cuarzo del reactor y mediante una fibra óptica colocada perpendicularmente a la parte central del plasma. Las medidas se llevaron a cabo 5 minutos después de la ignición del plasma y cada espectro de emisión se tomó durante 20 segundos de forma que el espectro final fuera un promedio de los 3 espectros que se registraron por minuto. El detector utilizado para captar la luz del plasma es del tipo no intensificado (unintensified EGG & Princeton Applied Research 1453A) y está constituido por un conjunto de 1024 fotodiodos de silicio de unas 25 μm de ancho por 2.5 mm de alto, con lo que la anchura del detector es de 25 mm y su respuesta espectral va desde los 200 nm hasta los 1100 nm.

La aplicación de espectroscopía óptica de emisión al análisis de las diferentes descargas investigadas, requiere de un estudio previo en donde se identifican las transiciones radiativas características de cada una de las especies (Ar, H₂, C₂H₂ y CH₄) presentes en la mezcla gaseosa considerada. Para realizar dicho estudio, en la sección siguiente se analizan y describen los espectros de emisión de los gases utilizados.

3.2.1.3 Análisis de las descargas RF-CVD

En la preparación de películas carbonadas en reactores de RF-CVD se han utilizado argón (Ar), hidrógeno molecular (H₂), metano (CH₄) y acetileno (C₂H₂). Para comenzar el estudio del plasma se ha realizado, en primer lugar, el análisis de

los espectros de estos gases, los cuales se activan mediante procesos de colisión de los átomos y moléculas precursoras con los electrones del plasma.

En la figura 3.1 se muestran los espectros de emisión correspondientes a descargas de los gases puros utilizados en la síntesis del material. En el espectro OES del argón, se detectan dos series de líneas situadas en los intervalos comprendidos entre los 380 nm - 430 nm y los 696 nm - 842 nm, respectivamente. Por otra parte, en la figura 3.1 también se muestra el espectro del hidrógeno molecular donde se pueden observar distintas líneas de emisión. Las líneas situadas a 486 y 656 nm corresponden a las transiciones H_β y H_α de la serie de Balmer del hidrógeno atómico (el H_2 se disocia en el plasma para dar lugar a átomos de hidrógeno en estado fundamental y excitado), respectivamente [Clay, 1996; Heintze, 2002], mientras que las bandas situadas entre 570 nm – 640 nm y 710 nm – 770 nm se atribuyen a transiciones entre estados electrónicos excitados de H_2 [Clay, 1996; Heintze, 2002].

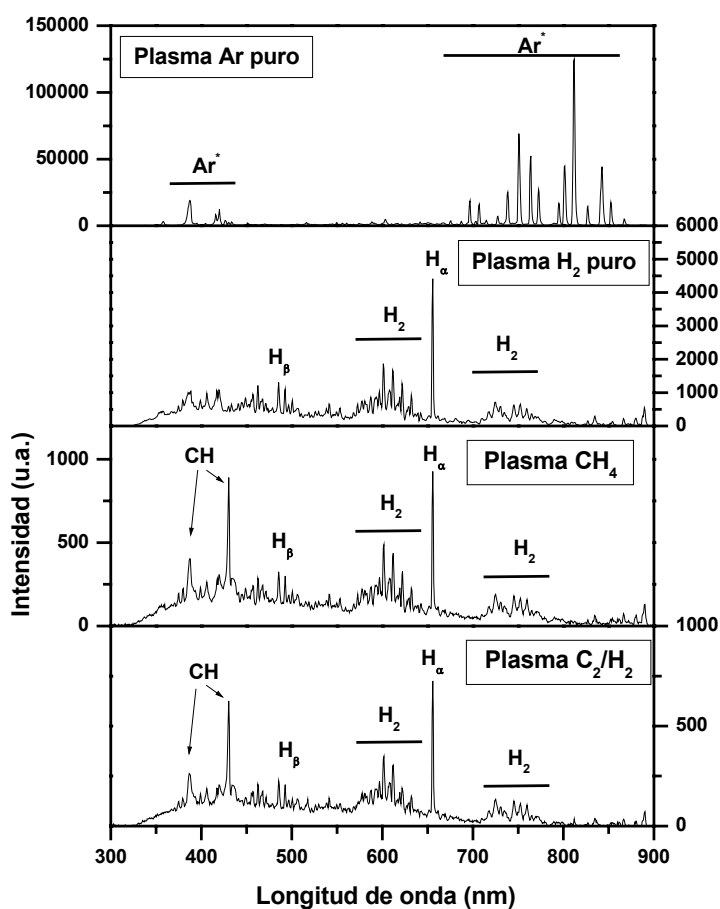


Figura 3.1- Espectro de emisión óptica de los plasmas puros de argón, hidrógeno molecular, metano y acetileno.

Por último, en la figura 3.1 también se muestran los espectros de emisión del CH_4 y C_2H_2 . Los espectros de ambos gases precursores son muy similares aunque ligeramente más intenso en el caso del metano. En ambos espectros se pueden ver las líneas de emisión correspondientes a especies activadas de hidrógeno así como dos nuevas señales situadas a 388 y 421 nm [Gómez-Aleixandre, 1993; Clay, 1996] asociadas a transiciones procedentes de estados excitados de especies CH.

Este estudio preliminar muestra las especies excitadas que se forman en las descargas utilizadas para la síntesis de las capas de carbono que se van a estudiar. Como ya se ha comentado, la intensidad de las líneas asociadas a las especies correspondientes permite evaluar de forma semi-cuantitativa su concentración en el plasma. De este modo, es posible estimar la concentración de las especies carbonadas CH a partir de la intensidad de las líneas 388 y 421 nm, que a la vez puede ser relacionada con los resultados obtenidos en la caracterización de la película. Así mismo, el estudio de las líneas de emisión H_β y H_α nos permite conocer de forma cualitativa la abundancia relativa de hidrógeno atómico en el plasma. El contenido de hidrógeno atómico en el plasma está relacionado con la calidad de los depósitos (% enlaces sp^3) [Fedoseev, 1984; Muranaka, 1990] ya que está bien establecida la capacidad del hidrógeno atómico de atacar preferentemente la fase grafitica respecto a la fase diamante cuando se forman ambas durante el proceso [Angus, 1988]. De esta forma, es posible controlar el índice de refracción de las capas de carbono mediante el control del contenido de hidrógeno atómico en el plasma durante el proceso de preparación de las capas [Cheshire, 1995].

3.2.1.4 Análisis de las descargas ECR-CVD

Los gases utilizados para la síntesis de películas carbonadas mediante ECR-CVD son argón (Ar), metano (CH_4) y nitrógeno molecular (N_2). En la figura 3.2, se muestran los espectros de emisión correspondientes a descargas ECR de argón y nitrógeno puros. En el espectro de emisión del argón, las líneas situadas entre 696 nm y 842 nm están asociadas a diferentes transiciones electrónicas entre estados excitados del argón. La línea más intensa del espectro corresponde a la transición electrónica $\text{Ar}[4\text{p}(^2\text{P}_9)] \rightarrow \text{Ar}[4\text{s}(^1\text{S}_5)]$ situada a 811.8 nm [Bogaerts, 1998].

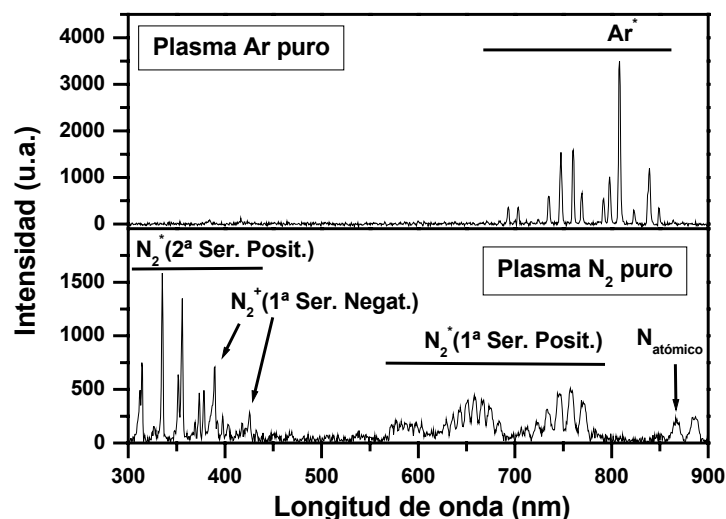


Figura 3.2- Espectro de emisión óptica de un plasma ECR de argón y nitrógeno.

El espectro del nitrógeno molecular es mucho más rico y complejo, detectándose múltiples líneas y bandas de emisión. Las cuatro bandas situadas aproximadamente a 540 nm, 580 nm, 650 nm, y 750 nm, están relacionadas con la primera serie positiva de la molécula neutra de nitrógeno. Estas bandas son resultado de la recombinación de nitrógeno en su estado fundamental (⁴S) a través de la reacción entre tres especies [Clay, 1996; Heintze, 2002]. Los picos centrados en la región ultravioleta 316 nm, 337 nm, 380 nm y 420 nm, corresponden a las señales más intensas de la segunda serie positiva del nitrógeno neutro, mientras que los picos a 391 nm y 428 nm son las líneas más importantes de la primera serie negativa del nitrógeno molecular ionizado. Tanto la segunda serie positiva de N₂ como la primera serie negativa de N₂⁺, se deben a excitaciones electrónicas directas de moléculas de nitrógeno desde su estado fundamental [Wright, 1968; Clay, 1996]. Además, la segunda serie positiva de N₂ también puede ser generada a través de recombinaciones radiativas de un electrón con una molécula de N₂⁺ en su estado fundamental [Clay, 1996]. Por último, indicar la probable presencia de nitrógeno atómico (producido por disociación de N₂ mediante colisiones con electrones del plasma) relacionado con la línea situada a 868 nm en el espectro de emisión [Liu, 1993].

Por otro lado, como se ha comentado en el capítulo anterior, el metano se introduce a través de un anillo distribuidor situado inmediatamente después de la cámara de descarga. Por tanto, la activación de estas moléculas no se produce por

colisiones con los electrones del plasma ECR. Para producir la activación del metano se requiere la presencia de especies previamente excitadas en el plasma. Por este motivo, no es posible mostrar el espectro OES del metano puro en el caso de descargas ECR. En el capítulo 5 se estudiarán con más detalle los procesos de activación de metano mediante colisiones tipo Penning con especies de argón y nitrógeno excitadas.

3.3 Caracterización de las películas

3.3.1 Perfilometría

El espesor de las películas depositadas se ha medido utilizando la técnica de perfilometría [Vázquez, 2003]. El perfilómetro utilizado (DEKTAK 3030) registra la posición vertical de una punta de diamante de 12.5 μm de radio en función de la distancia que recorre mientras se desplaza en línea recta sobre la superficie de la muestra. Generalmente, la medida se realiza barriendo la muestra con la punta de diamante a lo largo de aproximadamente una longitud de 1 mm, en cuyo centro se encuentra el escalón formado sobre el sustrato, al mantenerlo parcialmente cubierto durante el proceso de preparación de la capa.

3.3.2 Espectroscopía de retroceso elástico de iones (ERDA)

La técnica de retroceso elástico de iones ó ERDA (Elastic Recoil Detection Analysis) suministra información sobre la composición elemental de la muestra analizada, y resulta particularmente adecuada para el análisis de elementos ligeros como por ejemplo el H, C y N. La técnica ERDA se basa en el retroceso elástico que sufren los átomos de la muestra cuando se irradia con un haz de iones de alta energía (1 MeV) de peso atómico igual o superior a los átomos presentes en el material [Montero, 2003]. El proceso de dispersión ERDA se puede describir como una interacción coulombiana entre el ión incidente y los átomos que componen la muestra. De este modo, aplicando las leyes de conservación de momento y energía durante la colisión se obtiene que la energía inicial del ión y la energía final del átomo dispersado están definidas mediante un factor cinemático K , expresado por la ecuación (4):

$$K = \frac{E_{f.at.}}{E_{i.i}} = \frac{4 \cdot M_i \cdot M_{at}}{(M_i + M_{at})^2} \cdot \cos^2 \Phi \quad (4)$$

Los términos $E_{f.at.}$ y $E_{i.i.}$ representan, respectivamente, la energía final (después de la colisión) e inicial del átomo dispersado y del ión, mientras que M_i y M_{at} representan las masas del ión y del átomo que participan en el proceso, y siendo Φ el ángulo de incidencia entre el haz de iones y la muestra. La expresión (4) del factor cinemático K muestra que los átomos con menor peso atómico son dispersados con mayor energía. Es interesante mencionar que, con objeto de aumentar la eficiencia de detección, se deben emplear ángulos rasantes (aproximadamente 30°).

Las medidas ERDA de este trabajo han sido realizadas en un acelerador tipo tandem de 5 MV, situado en el Institute for Ion Beam Physics and Materials Research perteneciente al Forschungszentrum Rossendorf en Dresden (Alemania) [Kreissig, 1998]. Para la realización de las medidas se ha utilizado un haz de iones de Cl^{7+} con una energía de 35 MeV, siendo el ángulo de incidencia de 35° con respecto a la normal a la superficie de la muestra.

3.3.3 Espectroscopía infrarroja (IR)

La espectroscopía de infrarrojo (IR) es una de las técnicas analíticas de uso más extendido para el estudio de la estructura de enlace de los materiales con base carbono [Mulh, 1999]. Esta técnica está basada en la excitación vibracional que sufren algunas estructuras cuando son irradiadas con luz infrarroja. Los espectros infrarrojos presentan bandas de absorción características que proceden de los distintos modos de vibración de los enlaces entre átomos, activos en el rango IR. Por consiguiente, el espectro IR proporciona información cualitativa sobre la estructura de los materiales analizados. Por otro lado, el análisis de la intensidad de estas bandas de absorción proporciona información cuantitativa sobre el número de enlaces presentes.

Para la obtención de los espectros IR se ha utilizado un espectrofotómetro de doble haz (HITACHI 270-50) en el modo de absorción con incidencia normal, en el rango 1000 cm^{-1} - 4000 cm^{-1} . En este equipo, la muestra se irradia con un haz de luz

policromática, emitida por un filamento caliente. Durante la medida el haz de luz se descompone mediante una red de difracción en los rangos espectrales $4000\text{ cm}^{-1} - 2000\text{ cm}^{-1}$, y en el rango $2000\text{ cm}^{-1} - 1000\text{ cm}^{-1}$, siendo la precisión de la medida $\pm 5\text{ cm}^{-1}$ y $\pm 2\text{ cm}^{-1}$, en cada uno de los rangos respectivamente. El error de la linealidad de la absorbancia medida es de $\pm 0.2\%$.

A continuación se presentan algunos ejemplos de los espectros infrarrojo obtenidos en este trabajo.

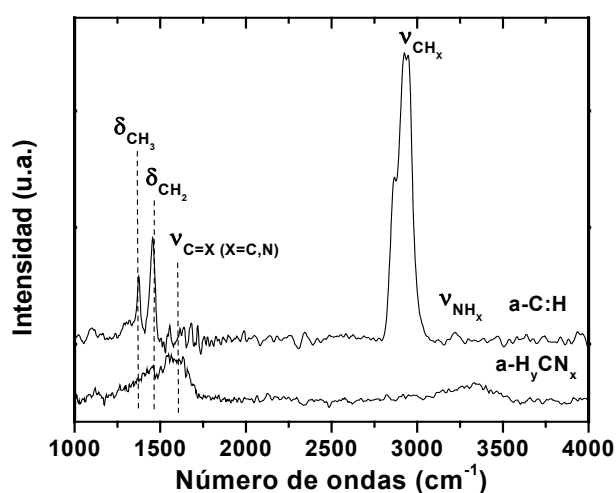


Figura 3.3- Comparación de espectro infrarrojo de muestras a-C:H y a-H_yCN_x.

En la figura 3.3 se muestra un espectro infrarrojo típico de películas hidrogenadas de carbono y nitruro de carbono. La banda más intensa del espectro infrarrojo de la muestra de carbono es la situada entre 2800 cm^{-1} y 3100 cm^{-1} , resultado del solapamiento de tres bandas de absorción correspondientes a vibraciones de tensión producidas por grupos CH ($\nu_{\text{CH}_3\text{simétrica}} = 2865\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{CH}_2\text{asimétrica}} = 2920\text{ cm}^{-1}$ y $\nu_{\text{CH}_2\text{olefínica}} = 2960\text{ cm}^{-1}$) [Liu, 1997; Herrera, 1998]. Las señales detectadas a frecuencias menores se relacionan con vibraciones de deformación de estos grupos ($\delta_{\text{CH}_3} = 1370\text{ cm}^{-1}$ y $\delta_{\text{CH}_2} = 1453\text{ cm}^{-1}$) [Liu, 1997; Herrera, 1998]. Por último, en el espectro de a-C:H de la figura 3.3 se observa una banda de absorción ($\nu_{\text{C=C}} = 1690\text{ cm}^{-1}$ - 1635 cm^{-1}) que está asociada a vibraciones de tensión de átomos de carbono unidos mediante doble enlace [Yoon, 1999; Herrera, 1998].

En la figura 3.3, también se presenta un espectro de absorción típico de una muestra de nitruro de carbono. Como puede verse, la presencia de nitrógeno en el material coincide con la detección de la banda ($\nu_{\text{NH}} = 3300 \text{ cm}^{-1}$ - 3500 cm^{-1}) relacionada con grupos amino [Yoon, 1999; Herrera, 1998]. Además, al aumentar el contenido de nitrógeno en la película se ha observado que la intensidad de la señal correspondiente a los enlaces C=C también aumenta. El aumento de la intensidad del espectro en este rango (1690 cm^{-1} - 1635 cm^{-1}) probablemente es debido a la formación de enlaces C=N y N-H_x, cuyas bandas de absorción están situadas en esta zona del espectro ($\nu_{\text{C=N}} = 1725 \text{ cm}^{-1}$ - 1625 cm^{-1} y $\delta_{\text{NH}_2} = 1650 \text{ cm}^{-1}$ - 1590 cm^{-1}) [Yoon, 1999; Herrera, 1998].

3.3.4 Espectroscopía de Absorción de Rayos X en el Borde Cercano (XANES)

La Espectroscopía de absorción de Rayos X en el borde cercano (XANES) proporciona información química y estructural del entorno que rodea un átomo. Esta técnica utiliza la radiación generada en fuentes sincrotrón, donde es posible obtener partículas cargadas (electrones o positrones) que se desplazan a velocidades relativistas dentro de un anillo de almacenamiento, produciendo fotones de alta intensidad con un espectro de energía continuo comprendido desde el infrarrojo y los rayos X duros [Jiménez, 2003]. La técnica XANES se basa en la utilización de fotones cuya energía varía entre 10 eV y 1000 eV (rayos X blandos) [Jiménez, 2003]. Estos fotones se dirigen hacia la muestra donde son absorbidos dando lugar a interacciones inelásticas con los átomos del material. De esta forma, se producen saltos electrónicos desde niveles fundamentales hasta estados electrónicos vacíos. Por tanto, esta técnica permite distinguir los diferentes átomos que forman el material, y dentro de un mismo tipo de átomos, distingue con facilidad los enlaces π presentes en la estructura gráfica del material, de los enlaces σ [Stöhrs, 1992].

Los resultados XANES presentados en este trabajo se han realizado en la línea PM3 de la instalación de radiación sincrotrón BESSY II, de Berlín (Alemania). El monocromador utilizado para realizar las medidas es un modelo SX-700 de la compañía ZEISS, que utiliza una red de difracción plana (plane grating monochromator: PGM).

La resolución de la línea es de 0.1 eV y 0.2 eV para los bordes de absorción del carbono y nitrógeno, respectivamente.

3.3.5 Microscopía de fuerzas atómicas (AFM)

La microscopía de fuerzas atómicas (AFM) permite obtener imágenes de la topografía de los materiales con resolución atómica [Vázquez, 2003]. La técnica AFM se basa en la fuerza que experimenta una punta afilada al aproximarse a corta distancia a los átomos de la superficie del material. La detección de la interacción entre la punta y la muestra se realiza fijando la punta del microscopio en el extremo de una lámina delgada denominada *cantilever*. De esta manera, la fuerza que actúa sobre la punta produce una deflexión sobre el cantilever que se cuantifica mediante un detector, normalmente basado en métodos ópticos, que produce una señal eléctrica variable según aumente o disminuya la fuerza de interacción. Manteniendo la deflexión constante a través de un sistema de realimentación (lo que equivale a mantener constante la distancia muestra - punta), es posible registrar las variaciones de la altura de la superficie de la muestra proporcionando una imagen de su topografía.

Las imágenes AFM pueden ser procesadas para obtener información adicional de la muestra que se analiza [Auger, 2004]. Así, mediante la aplicación de métodos matemáticos a una imagen de AFM se puede calcular la rugosidad de la superficie del material. La rugosidad se puede cuantificar utilizando distintos métodos entre los que destaca el basado en el cálculo de la rugosidad cuadrática media definida por la ecuación (5) [Wei, 2001]:

$$R_q = \left[\frac{\left(\sum |Z_i - Z_{med}|^2 \right)}{N} \right]^{1/2} \quad (5)$$

donde Z_{med} es el valor medio de las alturas Z para un área determinada, Z_i es la altura actual Z y N el número de puntos en este área. Este método tiene en cuenta la desviación cuadrática de la altura de diferentes puntos de la superficie, respecto de la altura media del sistema. En este punto debemos mencionar que la rugosidad depende

de la escala ó área sobre la que se calcula. Por tanto, para comparar correctamente los valores de la rugosidad de diferentes sistemas, se deben utilizar imágenes de AFM con idéntica área.

En este trabajo las imágenes AFM se han obtenido mediante un microscopio Nanoscope III de Digital Instruments, con una punta de nitruro de silicio (de 10 nm de diámetro) unida a un cantilever. La deflexión del cantilever ha sido medida mediante un rayo láser que se refleja en su parte posterior para incidir sobre un detector tipo fotodiodo.

3.3.6 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La morfología de las capas depositadas ha sido observada por microscopía electrónica de barrido (SEM) [Reimer, 1985; Adeva, 2000; Martín-Gago, 2003]. La posibilidad de observar una zona de la muestra y, simultáneamente, conocer los elementos que la constituyen mediante la utilización de una sonda de EDAX adjunta al microscopio, es uno de los atractivos principales de esta técnica.

El funcionamiento de la técnica SEM se puede describir brevemente como la aceleración de un haz de electrones hacia la superficie de la muestra que se desea analizar. Los electrones pueden ser generados por un filamento mediante emisión termoiónica o de efecto campo, y se focalizan sobre la muestra por medio de una serie de lentes electromagnéticas. La interacción de los electrones con la superficie de la muestra da lugar a la emisión de electrones (secundarios) y fotones que son recogidos y analizados para obtener información sobre su morfología y composición (para obtener resultados de composición se necesita analizar los rayos X) [Adeva, 2000].

En este trabajo se ha utilizado un microscopio electrónico de barrido Jeol JSM 6500 f instalado en el Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM). Los electrones se generan a partir de un filamento. Este sistema está equipado con detectores de electrones secundarios y electrones retrodispersados así como de un sistema de microanálisis por dispersión de energía marca Oxford. El voltaje utilizado para acelerar los electrones es de 7 kV.

3.3.7 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La técnica de microscopía electrónica de transmisión (TEM) proporciona dos tipos diferentes y complementarios de información. Por una parte es capaz de producir imágenes directas de la estructura de secciones muy delgadas de material (10-20 nm) [Ludwig, 1984; Herrero, 2000] y por otra permite la obtención de forma instantánea de diagramas de difracción orientados, producidos al atravesar los electrones un medio ordenado [Herrero, 2000].

El funcionamiento de la técnica es similar al descrito en el caso del microscopio de barrido. Un haz de electrones generado por un filamento es acelerado y focalizado por una serie de lentes electromagnéticas sobre la superficie de la muestra. Para que el haz de electrones atraviese completamente la muestra, es necesario que el espesor máximo de la misma no sea superior a 20 nm. Cuando la muestra no cumple este requisito es necesario reducir el espesor mediante técnicas de ataque químico, devastado por bombardeo iónico o pulido mecánico. Las muestras analizadas por TEM en este trabajo se han preparado mediante el proceso de molido y recogida posterior de los trozos nanométricos del material en una rejilla.

En este trabajo se ha utilizado un microscopio electrónico de transmisión electrónica de 200 KV marca JEOL modelo JEM-2000 FX, instalado en el Centro de Microscopía Electrónica perteneciente a la Universidad Complutense de Madrid.

3.3.8 Caracterización mecánica: Nanoindentación

Las medidas de la dureza y propiedades elásticas de las capas se han realizado utilizando la técnica de nanoindentación [Albella, 2003; Auger, 2004]. La dureza es una medida de la resistencia del material a la deformación plástica permanente, mientras que el módulo de Young es la capacidad de recuperación que experimenta el material cuando se deja de aplicar la fuerza de deformación. La técnica de nanoindentación se basa en la medida de la deformación plástica que se produce en la superficie del material cuando se aplica sobre ella una carga mediante una punta que actúa como indentador. El proceso de medida se realiza a través de varias etapas. En primer lugar,

se sitúa la punta sobre la muestra, a continuación se aplica la carga que va aumentando hasta el valor determinado por el usuario. Por último, tras retirar la carga, se analiza la huella formada para determinar el grado de recuperación elástica y la dureza del material.

En particular, la técnica de nanoindentación desarrollada para el análisis de materiales de lámina delgada, se caracteriza por utilizar cargas bajas (del orden de mN), produciendo una penetración en el material que no supera el 10 % de su espesor, para así, minimizar la contribución del sustrato a la medida. La dureza de la capa se determina por el cociente entre la fuerza aplicada y el área geométrica de la huella producida en la superficie de la muestra, por lo que esta magnitud se mide en unidades de presión (Pa). Por otra parte, el módulo de Young define las características elásticas de los materiales. Esta magnitud también se mide en unidades de presión (Pa). El método utilizado para obtener los valores de dureza y modulo de Young ha sido el descrito por Oliver y Pharr [**Oliver**, 1992].

El nanoindentador (modelo NanoTest 300) utilizado en este trabajo está instalado en el Instituto de Ciencia de los Materiales de Madrid y permite variar la carga en el rango de los mN.

3.3.9 Caracterización mecánica: Test pin-on-disc

El coeficiente de fricción y desgaste de los materiales estudiados se ha determinado sometiendo las capas al test “pin-on-disc” ó “punta sobre disco” [**Albella**, 2003]. El coeficiente de fricción indica la fuerza de rozamiento que existe entre dos superficies en contacto, mientras que el coeficiente de desgaste se refiere a la cantidad de material que se desprende cuando se produce el rozamiento entre las superficies [**Auger**, 2004]. El método consiste en un sistema con un plato giratorio donde se sitúa la muestra, sobre la que se pone en contacto un vástago con una bola (acero, alúmina, WC/Co,...) en su extremo. El vástago está unido a su vez al brazo de una palanca que regula la carga aplicada. Los fenómenos de rozamiento o fricción entre la muestra y la bola se producen al forzar el giro del sistema. En el ensayo pueden ser controladas la velocidad y radio de giro, el material y dimensiones de la bola así como la carga

aplicada. El equipo “pin-on-disc” está herméticamente cerrado para conseguir un control óptimo de la humedad y temperatura ambientales durante el ensayo.

Para medir el coeficiente de rozamiento en los equipos “pin-on-disc”, se utiliza un sensor adosado al brazo que mide la fuerza de arrastre que ejerce la muestra sobre el vástago en movimiento. En este proceso, se forma una huella en el material que puede ser utilizada para calcular el coeficiente de desgaste. El volumen de material desgastado se determina mediante medidas de perfilometría. De este modo, teniendo en cuenta la carga que se ha aplicado en el test, así como la distancia que ha recorrido la bola, se puede determinar el coeficiente de desgaste según la ecuación (6).

$$W = \frac{\text{Volumen}}{\text{Carga} \cdot \text{Distancia}} \quad (6)$$

El equipo empleado para medir el coeficiente de rozamiento se encuentra en el Instituto de Ciencia de los Materiales de Madrid y ha sido desarrollado por la empresa Microtest (modelo TPD/10).

3.4 Referencias

A

[Adeva, 2000]: P. Adeva Ramos, Ciencia e Ingeniería de la Superficie de los Materiales Metálicos, (CSIC) Cap. 27 (2000) 485.

[Albella, 2003]: J.M. Albella, Láminas Delgadas y Recubrimientos. Preparación, propiedades y aplicaciones, (CSIC) Cap. 20 (2003) 515.

[Angus, 1988]: J. H. Angus, y C. C. Hayman, Science 241 (1988) 913.

[Auger, 2004]: Tesis doctoral de Maria Angustias Auger Martínez, Recubrimientos duros basados en nitruros metálicos depositados mediante la técnica de sputtering magnetrón reactivo, Madrid, Marzo 2004.

B

[Bogaerts, 1998]: A. Bogaerts, R. Gijbels, y J. Vlcek, Spectrochimica Acta Part B 1517-1526 (1998).

C

[Cheshire, 1995]: R. C. Cheshire, W. G. Graham, T. Morrow, V. Kornas, H. F. Döbele, K. Donnelly, D. P. Dowling y T. P. O'Brien, Applied Physics Letters 66 (1995) 3152.

[Clay, 1996]: K.J.Clay, S.P. Speakman, G.A.J. Amaratunga y S.R.P. Silva; Journal Applied Physics 79 (1996) 7227.

[Coburn, 1980]: J. W. Coburn, y M. Chen, Journal Applied Physics 51 (1980) 3134.

F

[Fedoseev, 1984]: D. V. Fedoseev, V. P. Varnin y B. V. Derjaguin, Russian Chemical Review 53 (1984) 435.

K

[Kreissig, 1998]: U. Kreissig, S. Grigull, K. Lange, P. Nitzsche y B. Schmidt, Nuclear, Instruments Methods B 136-138 (1998) 674.

G

[Gómez-Aleixandre, 1993]: C. Gómez-Aleixandre, O. Sanchez y J.M. Albella, Journal Vacuum Science Technology A 11 (1993) 143.

H

[Heintze, 2002]: M. Heintze, M. Magureanu y M. Kettlitz, *Journal Applied Physics* 92 (2002) 7022.

[Herrera, 1998]: A. Herrera y R. Martínez, *Tablas para la determinación estructural por métodos espectroscópicos*, Springer Tercera Edición (1998).

[Herrero, 2000]: P. Herrero, *Ciencia e Ingeniería de la Superficie de los Materiales Metálicos*, (CSIC) Cap. 28 (2000) 501.

J

[Jiménez, 2003]: I. Jiménez, *Láminas Delgadas y Recubrimientos. Preparación, propiedades y aplicaciones*, (CSIC) Cap. 18 (2003) 467.

L

[Liu, 1993]: H. Liu, A. C. Frenkel, J. G. Kim y R. M. Park, *Journal Applied Physics* 74 (1993) 6124.

[Liu, 1997]: S. Liu y S. Gangopadhyay, *Physics Review B* 55 (1997) 13020.

[Ludwig, 1984]: R.L. Ludwig, *Transmission Electron Microscopy*. Springer-Verlag Berlin 1984.

M

[Martín-Gago, 2003]: J.A. Martín-Gago, *Láminas Delgadas y Recubrimientos. Preparación, propiedades y aplicaciones*, (CSIC) Cap. 19 (2003) 495.

[Montero, 2003]: I. Montero y R. Gago, *Láminas Delgadas y Recubrimientos. Preparación, propiedades y aplicaciones*, (CSIC) Cap. 17 (2003) 441.

[Mulh, 1999]: S. Mulh y J.M. Mendez, *Diamond and Related materials* 8 (1999) 1809.

[Muranaka, 1990]: Y. Muranaka, H. Yamashita, K. Sato y H. Miyadera, *Journal Applied Physics* 67 (1990) 10.

O

[Oliver, 1992]: W.C. Oliver y G.M. Pharr, *Journal Material Research* 7 (1992) 1564.

R

[Reimer, 1985]: L. Reimer, *Scanning Electron Microscopy*. Springer Series in Optical Sciences, vol. 45. Springer-Verlag Berlin 1985.

S

[**Stöhrs**, 1992]: Stöhrs, NEXAFS Spectroscopy, edition Springer-Verlag, Berlin, (1992).

T

[**Thorne**, 1999]: A. Thorne, U. Litzén y S. Johansson, “Spectrophysics”, Springer-Verlag, Berlin (1999).

V

[**Vázquez**, 2000]: A.J. Vázquez y J.J. Damborenea, Ciencia e ingeniería de la superficie de los materiales metálicos, Consejo superior de Investigaciones Científicas, Madrid (2000).

[**Vázquez**, 2003]: L. Vázquez, Láminas Delgadas y Recubrimientos. Preparación, propiedades y aplicaciones, (CSIC) Cap. 13 (2003) 337.

W

[**Wei**, 2001]: A. Wei, D. Chen, Y. Zhou, P. Lin, Z. Yang y J. Fan, Materials Chemistry and Physics 70 (2001) 245.

Y

[**Yoon**, 1999]: S.F. Yoon, Rusli, J. Ahn, Q. Zhang, C.Y. Yang, H. Yang y F. Watt, Thin Solid Films 340 (1999) 62.

Capítulo 4

Nanopartículas de carbono en descargas RF

4.1 Introducción

En este capítulo se presenta el estudio de la formación de nanopartículas durante la síntesis de películas de carbono mediante la técnica de CVD asistida por una descarga de radiofrecuencia. En primer lugar se muestra el estudio básico del plasma donde se presentan los valores de temperatura y modo de calentamiento de los electrones en la descarga para diferentes condiciones de síntesis. Seguidamente, se muestran los resultados obtenidos en los análisis de las capas depositadas con el fin de establecer las condiciones más adecuadas para la formación de nanopartículas. Por último, se trata de establecer la relación entre los parámetros de la descarga y la formación de nanopartículas a lo largo el proceso.

4.2 Estudio de plasmas producidos por radiofrecuencia

Los plasmas formados por mezclas de hidrocarburos/H₂/Ar con importantes cantidades de argón son usados con frecuencia en procesos de síntesis de nanoestructuras de carbono en reactores donde se generan plasmas de microondas (MW) [Gruen, 1994; Goyette, 1998; Lombardi, 2004] ó radiofrecuencia (RF) [Amaratunga, 1989; Shulz von der Gathen, 2001; López, 2002; Hong, 2003] donde se usan, respectivamente, substratos calientes (caso de MW) o mantenidos a temperatura ambiente (caso de RF). Sin embargo, a pesar de la importancia del estudio de descargas eléctricas en diferentes tipos de hidrocarburos para entender los mecanismos involucrados en el procesado por plasma de nanoestructuras de carbono, aún hay mucha desconexión y falta de entendimiento acerca de las relaciones entre propiedades fundamentales del plasma como, por ejemplo, la densidad y temperatura electrónica, y la cinética de formación de partículas (a modo de granos de polvo) en esos plasmas. En contraste con los relativamente bien estudiados plasmas de silano, existen pocos trabajos dedicados al estudio experimental de plasmas formados por mezclas de hidrocarburos/H₂/Ar que pudieran arrojar cierta luz sobre los mecanismos fundamentales subyacentes a la formación de partículas en esos plasmas. En concreto, según hemos podido constatar parece que no existen trabajos relativos a la determinación experimental por métodos ópticos de la temperatura electrónica en plasmas formados por mezclas de hidrocarburos/H₂/Ar.

Las técnicas de espectroscopía óptica han sido usadas para estudios de la función de distribución de energía de los electrones del plasma así como de la densidad y temperatura electrónicas de plasmas de Ar, O₂, N₂ y N₂/He generados en descargas de corriente continua (CC) [Behringer, 1994; Bibinov, 1998] y radiofrecuencia [Hope, 1987]. Algunos de estos trabajos previos muestran comparaciones entre los resultados obtenidos mediante el uso de técnicas ópticas y eléctricas (sonda de Langmuir [Behringer, 1994; Bibinov, 1998], y como resultado se obtiene un buen acuerdo entre ambos tipos de medidas. Esto último indica que las técnicas de espectroscopía óptica de emisión (OES) pueden ser utilizadas de forma fiable para analizar algunas de las propiedades de los plasmas que queremos investigar. Sin embargo, a la hora de determinar la energía media de los electrones libres de un plasma, uno debe en primer lugar analizar con cuidado los procesos cinéticos que contribuyen a poblar y despoblar los estados excitados de las especies presentes en el plasma. En este sentido, para determinar la temperatura electrónica en plasmas producidos a baja presión no suele ser suficiente, en general, utilizar las bien conocidas técnicas del “Boltzmann plot” o las expresiones que relacionan los cocientes de intensidades de emisión procedentes de estados excitados de átomos e iones [Griem, 1997]. Esto se debe a que en muchas ocasiones, las concentraciones de estados excitados de los átomos e iones del plasma no están en equilibrio Boltzmann, esto es, los procesos de excitación y des-excitación de esos niveles no están controlados exclusivamente por colisiones con electrones. En estos casos, el uso de técnicas OES sólo proporciona valores de la temperatura de excitación y no de la temperatura (o energía media) de los electrones libres del plasma que debe ser obtenida a partir de métodos OES modificados, es decir, técnicas del tipo “Boltzmann plot” modificadas a partir de un análisis cinético del plasma.

El objetivo planteado en este trabajo es desarrollar un método que nos permita obtener experimentalmente las temperaturas electrónicas de plasmas de H₂/CH₄/Ar y H₂/C₂H₂/Ar producidos en descargas de RF a baja presión (0.1 Torr – 0.5 Torr) en función de parámetros de control de la descarga como la presión, potencia y cantidad inicial de argón en la mezcla gaseosa precursora. Estos estudios se llevarán a cabo con datos experimentales obtenidos con técnicas OES que posteriormente se usarán para el desarrollo de técnicas del tipo “Boltzmann plot” modificadas teniendo en cuenta que

(como se mostrará más adelante) las poblaciones de los niveles superiores de energía de los átomos de argón utilizados para la diagnosis del plasma se encuentran cerca de lo que se llama *balance corona*, es decir, los mecanismos que contribuyen a poblar y depoblar los niveles de energía estudiados del argón son, respectivamente, de naturaleza colisional (choques de electrones con átomos de argón en estado fundamental) y radiativa (des-excitación radiativa espontánea).

Los procesos de multi-excitación suelen ser importantes en los plasmas producidos en descargas a baja presión en un amplio rango de potencias. En este sentido, los trabajos de Stewart *et al.* [Stewart, 2002] con descargas de argón indican que a medida que aumenta la densidad electrónica, la multi-excitación del nivel metaestable $1s_5$ (uno de los subniveles del nivel 4s) a partir de los estados metaestables y resonantes $1s_2$, $1s_3$ y $1s_4$ (todos subniveles del 4s) es dominante frente a procesos de excitación directa desde el nivel fundamental del argón. Sin embargo, para bajas densidades electrónicas y presiones bajas (0.3 Torr – 0.5 Torr), la formación del nivel $1s_5$ está mayoritariamente controlada por procesos de excitación directa desde el nivel fundamental del argón. Un resultado similar fue ya obtenido por Fujimoto [Fujimoto¹, 1979] para valores de la densidad electrónica en los que las excitaciones de tipo escalera (“ladder like”) o multi-paso controlan el proceso de población de un cierto nivel de energía. En este sentido, uno de los aspectos más interesantes del trabajo de Fujimoto reside en su capacidad para cuantificar de forma aproximada la distribución de población esperable $N_i(p_i)/g_i(p_i) \propto p_i^{-6}$ cuando dominan los procesos de multi-excitación para densidades electrónicas comprendidas entre 10^{13} - 10^{15} cm⁻³. En nuestros plasmas de RF producidos a baja presión, las densidades electrónicas esperables van desde 10^9 cm⁻³ a 10^{10} cm⁻³ y, por lo tanto, no se espera que los procesos de multi-excitación sean importantes. Por el contrario, según los resultados de Fujimoto [Fujimoto¹, 1979], debido a las densidades electrónicas relativamente bajas de nuestros plasmas, los mecanismos fundamentales que controlarán los procesos de poblamiento y depoblamiento de estados excitados serán respectivamente la excitación directa desde el estado fundamental y los de des-excitación radiativa, es decir, la cinética de nuestro plasma estaría controlada por el *balance corona*.

En este estudio, los procesos de síntesis se han realizado utilizando un equipo de CVD asistido por una descarga de radiofrecuencia (RF-CVD) cuya descripción y características se han presentado en el capítulo 2 de esta Memoria. Así mismo, en el capítulo 3, se describió en detalle el equipo de espectroscopía de emisión óptica utilizado para el análisis del plasma. Los espectros de emisión óptica se obtienen a través de una ventana de cuarzo situada en la campana, de forma que la luz analizada procede del centro de la descarga. El espectro final obtenido es el promedio de tres espectros registrados consecutivamente en un tiempo de medida de un minuto. En la figura 4.1 se muestra un espectro de emisión típico de una descarga de Ar/H₂/C₂H₂ (95:4:1) producido a 0.1 Torr con 300 W de potencia.

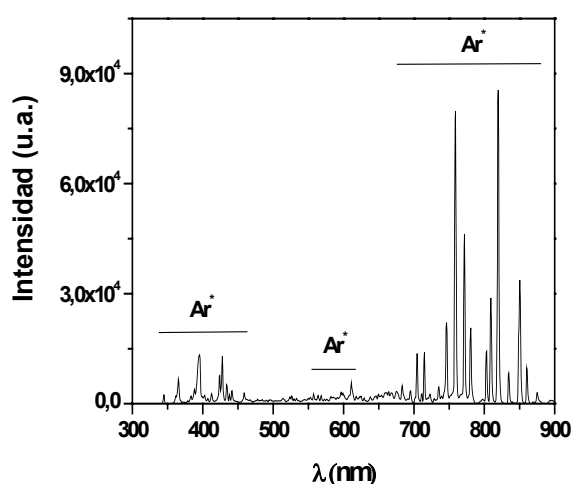


Figura 4.1- Espectro de emisión típico procedente de un plasma de Ar/H₂/C₂H₂ (95:4:1) producido por RF a 0.1 Torr y 300 W.

En la figura 4.1 se aprecia claramente que las líneas procedentes de los estados excitados del argón son las más intensas del espectro. Las transiciones asociadas a estas líneas tienen unos valores de la probabilidad de des-excitación radiativa muy contrastados, y además el intervalo de energía entre los niveles superiores es mayor de 2 eV. Estas características (que son potenciales fuentes de error) son importantes a la hora de elegir esas (u otras) líneas para diagnosticar el plasma. Además, debido al elevado número de líneas de argón en los espectros, ha sido relativamente fácil elegir (pagando el precio de una menor intensidad de señal) las líneas con la mayor diferencia de energía entre los niveles emisores superiores. Esta última propiedad es muy importante para conseguir una mayor precisión al usar los métodos de Boltzmann tradicionales o

modificados [Griem, 1997] para determinar, respectivamente, la temperatura de excitación (T_{exc}) y la temperatura electrónica (T_e) ya que ambas se obtienen a partir de expresiones que dependen inversamente de la diferencia de energía entre los niveles emisores superiores [Griem, 1997]. Por lo tanto, al utilizar líneas de argón en el análisis de espectroscopía óptica de emisión hemos tratado de minimizar por todos los medios los errores asociados a la determinación de T_{exc} y T_e . Al usar otras líneas de emisión como las de la serie Balmer del hidrógeno atómico no se consigue mejorar la calidad de la diagnosis del plasma ya que las líneas más intensas (H_α y H_β) de la serie Balmer tienen una diferencia de energía entre los niveles emisores superiores que es inferior a un electrón voltio y, además, la concentración de estas especies es baja y por lo tanto también las intensidades de las líneas espectrales asociadas, disminuyendo aún más al aumentar el contenido de argón en el plasma.

4.2.1 Método de medida de la temperatura electrónica

Con objeto de disponer de una primera aproximación al valor de la T_e de los plasmas de Ar/H₂/CH₄ y Ar/H₂/C₂H₂ producidos a baja presión, hemos determinado en primer lugar la T_{exc} . Para ello se ha utilizado el cociente de intensidades relativas de líneas de emisión de átomos de argón excitados. Los datos espectroscópicos para este estudio se presentan en la tabla 4.1 y se han tomado de la base de datos Kurucz del Instituto Smithsonian de Astrofísica de la Universidad de Harvard [Kurucz].

λ_{ij} (nm)	E_i (eV)	g_i	p_i	a	b	A_{ij} (10^8 s ⁻¹)	Transición
751.46	13.27	1	2.3664	-8.48439	2.53351	0.4290	4p → 4s
714.70	13.28	3	2.3719	-2.47519	-19.7585	0.006434	4p' → 4s
750.38	13.48	1	2.4299	-5.84902	-5.04549	0.4720	4p' → 4s'
693.76	14.69	1	3.6762	-5.46930	-6.17450	0.03170	4d → 4p
731.17	14.84	3	3.9972	-3.19147	-9.76531	0.01770	6s → 4p
516.22	15.30	3	5.8911	-7.20144	-2.20808	0.009143	6d → 4p
537.34	15.46	5	7.5266	-7.19569	-1.87644	0.005551	7d → 4p

Tabla 4.1- Constantes espectroscópicas (λ_{ij} , E_i , g_i , A_{ij} , p_i) y parámetros de ajuste (**a**, **b**) asociadas a las líneas de Ar seleccionadas para la diagnosis de plasmas de Ar /H₂/CH₄ y Ar /H₂/C₂H₂.

Para la obtención de los valores de T_{exc} , hemos supuesto que los niveles de energía superiores de las transiciones atómicas seleccionadas se encuentran en equilibrio termodinámico local (ETL), esto es, las concentraciones de esos niveles siguen la ley de Boltzmann. Esto último nos permite usar el método de Boltzmann clásico para obtener T_{exc} usando la expresión [Mermet, 1987]:

$$\ln\left(\frac{I_{ij}\lambda_{ij}}{g_i A_{ij}}\right) = -\frac{E_i}{kT_{exc}} + C \quad (1)$$

donde I_{ij} es la intensidad relativa de emisión (en unidades arbitrarias) entre los niveles de energía i y j , λ_{ij} es su longitud de onda (en nanómetros), g_i es la degeneración o peso estadístico del nivel superior emisor i de la transición estudiada y A_{ij} es la probabilidad de desexcitación radiativa espontánea desde el nivel i al nivel inferior j . Finalmente, E_i es la energía de excitación (en eV) del nivel i , k es la constante de Boltzmann y C es una constante. Las principales causas de error al usar la ecuación (1) para obtener T_{exc} proceden de posibles imprecisiones en los valores de las A_{ij} , en las intensidades de emisión o del hecho de escoger transiciones cuyos niveles superiores de energía se diferencian poco (en relación con los valores de T_{exc} obtenidos) [Griem, 1997]. Sin embargo, el uso de relaciones logarítmicas reduce considerablemente la influencia de estos errores. Así, por ejemplo, un error del 20 % en el argumento $I_{ij}\lambda_{ij}/g_i A_{ij}$ del logaritmo de la expresión (1) se reduce a un error de sólo un 5 % al calcular el logaritmo de ese argumento. En nuestro caso, los valores menos precisos de T_{exc} son los obtenidos para contenidos bajos (menos del 10 %) de argón en la mezcla de gases inicial y para el mayor valor de la presión utilizada (0.5 Torr), esto es, cuando T_{exc} alcanza los valores más altos. Esto último maximiza (de acuerdo con la ecuación (1)) el error en T_{exc} ya que la diferencia de energía mayor entre los niveles superiores de las transiciones del argón seleccionadas es de aproximadamente 2.2 eV. El error promedio en T_{exc} es del orden del 10 %.

En nuestro sistema experimental tenemos plasmas producidos a baja presión por campos de RF por lo que, en general, resulta difícil aceptar como válida la hipótesis de ETL ya que la concentración de los estados excitados no se encuentra en equilibrio

Boltzmann, es decir, los procesos de excitación y desexcitación puede que no estén controlados de forma exclusiva por colisiones electrónicas lo que hace que T_{exc} difiera de T_e . Por lo tanto, es importante cuantificar el grado de alejamiento del plasma con respecto a su estado de equilibrio. Esto se puede hacer usando el concepto de número cuántico efectivo p_i asociado a los estados excitados de las especies utilizadas (argón en este caso). Así, el número p_i de cada nivel i viene dado por [Herzberg, 1944]:

$$p_i = \sqrt{\frac{E_H}{E_\infty - E_i}} \quad (2)$$

donde E_H es la constante de Rydberg (13.6 eV), E_∞ y E_i son la energía de ionización de las especies consideradas (argón en esta caso) y la energía del estado excitado i . El grado de alejamiento del plasma respecto del ETL se puede medir o cuantificar mediante la definición del parámetro $b_i(p_i) = n_i(p_i)/n_i^S(p_i)$, donde $n_i(p_i)$ es la concentración real del estado excitado que se está estudiando y $n_i^S(p_i)$ es la concentración de ese mismo estado excitado pero suponiendo que se encuentra en equilibrio con el continuo de energía, es decir en equilibrio Saha [Van der Mullen, 1990]. Por lo tanto, si los estados excitados están sobrepoblados tendremos $b_i(p_i) > 1$, esto es, la población del nivel de energía i es mayor de la necesaria para mantenerlo en equilibrio Saha. En ese caso, el plasma es de tipo ionizante, mientras que en el caso contrario ($b_i(p_i) < 1$), el plasma es de tipo recombinante [Van der Mullen, 1990]. En general, los plasmas producidos en descargas de RF a baja presión tienen un grado de ionización pequeño (10^{-5} - 10^{-6}) lo cual está relacionado con bajas concentraciones de electrones en el plasma (entre 10^9 cm⁻³ y 10^{11} cm⁻³) [Schulz-von der Gathen, 2001]. Esta relativa escasez de electrones hace que los procesos colisionales controlados por electrones sean menos eficientes en estos plasmas que en otros con mayores densidades electrónicas por lo que, en estas condiciones, los procesos radiativos cobran una mayor importancia relativa. En los plasmas controlados por el *balance corona*, la concentración de estados excitados está controlada por mecanismos colisionales de poblamiento (choque de electrones con átomos en estado fundamental) y procesos radiativos de despoblamiento como la desexcitación radiativa espontánea. El *balance corona* puede ser descrito por una ecuación matemática sencilla de la forma:

$$N_e N_1 k_{1i} = N_i \sum_{i>j} A_{ij} \quad (3)$$

donde N_e , N_1 y N_i son, respectivamente, las concentraciones de electrones y átomos en el estado fundamental y excitado, siendo k_{1i} el coeficiente de excitación por impacto electrónico desde el estado fundamental 1 al nivel i . Al escribir la ecuación (3) hemos supuesto que el plasma es ópticamente delgado para todas las líneas de emisión asociadas a las transiciones entre niveles consideradas, es decir, toda la radiación producida en el plasma lo abandona sin ningún tipo de reabsorción. La concentración N_i del nivel i se puede obtener entonces a partir de:

$$I_{ij} = \frac{h \nu_{ij} A_{ij} N_i}{4\pi} L \quad (4)$$

donde $h\nu_{ij}$ y L son, respectivamente, la diferencia de energía entre los niveles i y j , y la distancia de plasma que tiene que atravesar la luz emitida por un elemento del mismo antes de salir del volumen de plasma hacia el detector. Si suponemos que los electrones libres del plasma tienen una función de distribución de energía de tipo Maxwell, podemos escribir una expresión general para k_{1i} que, al menos para el caso del argón tiene la forma:

$$k_{1i} = 8.69 \times 10^{-8} \times \alpha_{1i} \times Z_{\text{eff}}^{-3} f_{1i} \times \frac{u_a^{3/2}}{u_{1i}} \times \Psi_a(u_{1i}, \beta_{1i}) \quad \text{cm}^3 \text{s}^{-1} \quad (5)$$

donde $u_a = 13.6/kT_e$, $u_{1i} = (E_1 - E_i)/kT_e$, α_{1i} es una constante con un valor aproximadamente igual a 1, $Z_{\text{eff}} = Z - N + 1$ es el número atómico efectivo (siendo Z y N el número atómico y número atómico de electrones ligados, respectivamente) y f_{1i} es la fuerza de oscilador asociada al proceso de absorción que tiene lugar en la transición $1 \rightarrow i$. Para especies atómicas $Z_{\text{eff}} = 1$. La función $\Psi_a(u_{1i}, \beta_{1i})$ es [Drawin, 1967]:

$$\Psi_a(u_{1i}, \beta_{1i}) = \frac{\exp(-u_{1i})}{(1 + u_{1i})} \times \left[\frac{1}{20 + u_{1i}} + \ln\left(1.25 \times \left(1 + \frac{1}{u_{1i}}\right)\right) \right] \quad (6)$$

donde $\beta_{1i} \cong 1$.

Una vez que hemos definido las magnitudes anteriores, podemos ajustar el coeficiente de excitación por impacto electrónico k_{1i} a una expresión más conveniente con una dependencia funcional respecto de T_e más simple (que la de la ecuación (6)) de la forma:

$$k_{1i} = b_{1i} \times e^{-E_{1i}/kT_e} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \quad (7)$$

donde la constante $b_{1i} = E_{1i}^a \times p_i^b$. Los valores de los exponentes a y b obtenidos en el ajuste se han incluido en la tabla 4.1 junto con los valores de p_i para cada uno de los estados excitados del argón utilizados. A partir de las ecuaciones (3), (4) y (7), podemos derivar la expresión [Van der Sijde, 1990]:

$$\ln \left(\frac{I_{ij} \sum_{i>j} A_{ij}}{h \nu_{ij} A_{ij} b_{1i}} \right) = \frac{-E_{1i}}{kT_e} + D \quad (8)$$

donde D es una constante. Por tanto, el método para determinar la temperatura electrónica de un plasma alejado del equilibrio pero que sigue un balance de tipo corona se basa en el uso de la expresión (8) y en la representación de su término izquierdo en función de E_{1i} de tal forma que el inverso de la pendiente de la recta de mejor ajuste nos proporcionará el valor de T_e . En consecuencia, T_e será obtenida a través del uso de un método de Boltzmann modificado. Antes de seguir adelante, necesitamos probar que nuestro plasma sigue un balance de tipo corona o que, al menos, se acerca a él. Para hacer esto necesitamos probar que, siempre que el plasma sea ópticamente delgado, las concentraciones de los niveles de energía i del argón (que es la especie usada para la diagnosis del plasma) siguen la expresión [Fujimoto¹, 1979; Fujimoto² 1979; Van der Mullen, 1990]:

$$\frac{N_i(p_i)}{g_i(p_i)} \propto p_i^{-x} \quad (9)$$

Cuando el exponente x de la expresión (9) toma el valor 0.5 estamos en una situación de densidades electrónicas muy bajas ($\sim 10^6 \text{ cm}^{-3}$) de modo que la validez del régimen corona se extiende a niveles con valores de p_i de hasta aproximadamente 20

[Fujimoto¹, 1979]. A medida que aumenta la densidad electrónica, el régimen corona del plasma va siendo menos probable en niveles de energía con valores de p_i altos pero, por otro lado, el exponente $x = 0.5$ puede aumentar hasta $x = 3$ para una densidad electrónica de 10^{10} cm^{-3} en la que el régimen corona sólo es probable para el caso de estados excitados con valores de p_i de hasta 7 [Fujimoto¹, 1979]. En el caso de que los procesos de excitación por pasos fueran dominantes, el exponente x de la ecuación (9) debería tener valores cercanos a 6 [Fujimoto¹, 1979].

Antes de poder usar la expresión (8) necesitamos evaluar el término $\sum_{i>j} A_{ij}$. Para ello es preciso identificar todas las posibles transiciones radiativas de decaimiento espontáneo entre los niveles de energía superiores asociados a las transiciones que aparecen en la tabla 4.1. En la tabla 4.2 se muestra la suma $\sum_{i>j} A_{ij}$ para cada estado excitado junto con el número total de transiciones radiativas que parten de cada uno de esos estados.

E_i (eV)	$\sum_{i>j} A_{ij} (10^8 \text{ s}^{-1})$	Número de Transiciones Radiativas
13.27	0.428700	2
13.28	0.006434	4
13.48	0.472400	2
14.69	0.031730	3
14.84	0.055817	8
15.30	0.031730	5
15.46	0.005551	8

Tabla 4.2- El término $\sum_{i>j} A_{ij}$ para cada uno de los estados excitados de energía y el número de transiciones radiativas con origen en cada uno de los niveles de energía de argón utilizados.

La mayor causa de errores a la hora de obtener los puntos experimentales necesarios para usar el método de Boltzmann modificado está relacionada con imprecisiones en los valores de los coeficientes A_{ij} asociados a las intensidades de emisión utilizadas y, en segundo lugar, al proceso de ajuste numérico de los coeficientes de excitación k_{li} a la expresión (7). En consecuencia, en las figuras que muestran los resultados del uso del método de Boltzmann modificado hemos incluido barras de error

del 5 % que dan cuenta de las imprecisiones en la determinación del argumento del logaritmo de la expresión (8). Se han escogido líneas espectrales cuyos niveles energéticos superiores tengan la máxima separación posible (minimizándose así el error en T_{exc} y T_e) aunque con ello se paga un precio en la intensidad de la línea. Debido a la dispersión de los datos experimentales usados en los gráficos del método de Boltzmann modificado, se han asignado barras de error del 20 % a las temperaturas electrónicas obtenidas.

4.2.2 Temperatura electrónica y regímenes de calentamiento de los electrones del plasma

Los resultados de estos estudios cubren un amplio rango de los valores de los parámetros de control de los plasmas analizados tales como la naturaleza del hidrocarburo precursor (metano o acetileno), presión en el reactor (0.1–0.5 Torr), contenido inicial de argón en la descarga (10-95 %) y potencia de excitación del plasma (50–300 W). En la figura 4.2 se muestran dos “Boltzmann plots” que nos proporcionan los valores de la temperatura de excitación en nuestros plasmas (ver tablas 4.3, 4.4 y 4.5 para valores detallados de T_e).

Ar (%)	$T_{exc}(eV)$ (C_2H_2)	$T_e(eV)$ (C_2H_2)	$T_{exc}(eV)$ (CH_4)	$T_e(eV)$ (CH_4)
10	6.33 ± 0.63	4.90 ± 0.98	5.15 ± 0.51	3.36 ± 0.66
50	1.93 ± 0.20	1.77 ± 0.34	1.82 ± 0.18	1.53 ± 0.30
90	1.32 ± 0.13	1.24 ± 0.24	1.60 ± 0.16	1.37 ± 0.26
95	1.37 ± 0.14	1.28 ± 0.24	1.49 ± 0.15	1.29 ± 0.24

Tabla 4.3- Temperaturas electrónicas y de excitación para diferentes concentraciones iniciales de argón en descargas producidas a 300 W y 0.1 Torr.

P (Torr)	$T_{exc}(eV)$ (C_2H_2)	$T_e(eV)$ (C_2H_2)	$T_{exc}(eV)$ (CH_4)	$T_e(eV)$ (CH_4)
0.1	1.47 ± 0.15	1.37 ± 0.26	1.49 ± 0.15	1.29 ± 0.24
0.2	1.58 ± 0.16	1.47 ± 0.28	1.54 ± 0.15	1.33 ± 0.26
0.3	1.74 ± 0.17	1.61 ± 0.32	1.80 ± 0.18	1.52 ± 0.30
0.5	2.18 ± 0.22	1.98 ± 0.38	2.08 ± 0.20	1.71 ± 0.34

Tabla 4.4- Temperaturas electrónicas y de excitación para diferentes presiones de descargas producidas a 300 W y una concentración inicial de argón del 95 %.

Potencia(W)	$T_{exc}(eV)(C_2H_2)$	$T_e(eV)(C_2H_2)$	$T_{exc}(eV)(CH_4)$	$T_e(eV)(CH_4)$
50	1.37 ± 0.14	1.28 ± 0.24	1.20 ± 0.12	1.07 ± 0.20
100	1.34 ± 0.13	1.26 ± 0.24	1.32 ± 0.13	1.16 ± 0.22
200	1.37 ± 0.14	1.29 ± 0.24	1.40 ± 0.14	1.22 ± 0.24
300	1.47 ± 0.15	1.37 ± 0.26	1.49 ± 0.15	1.29 ± 0.24

Tabla 4.5- Temperaturas electrónicas y de excitación en plasmas producidos a diferentes potencias a una presión de 0.1 Torr y con una concentración inicial de argón del 95 %.

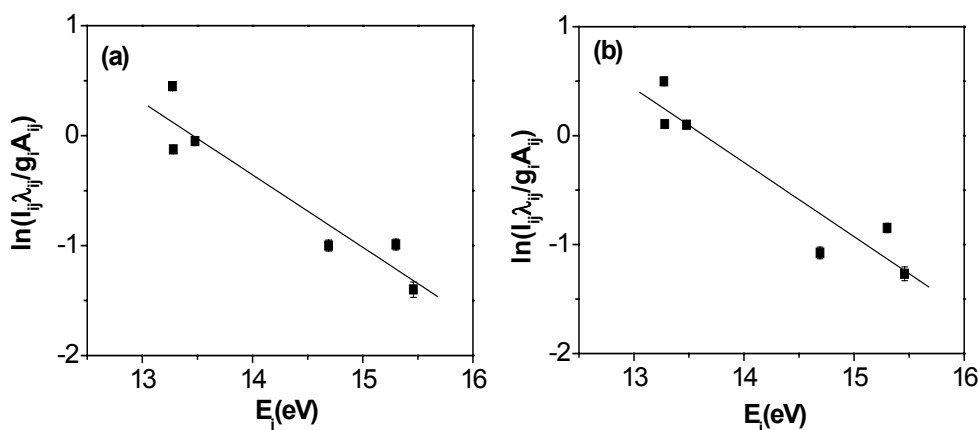


Figura 4.2- “Boltzmann plots” utilizados para obtener las temperaturas de excitación de plasmas de (a) Ar/H₂/CH₄ (95:3:2) y (b) Ar/H₂/C₂H₂ (95:4:1) producidos a 0.1 Torr y 300 W.

Como se ve en la figura, la recta de ajuste a los puntos experimentales no coincide exactamente con ellos ya que la condición de equilibrio termodinámico local no se cumple en estos plasmas. En la figura 4.3 se han representado las concentraciones de algunos de los niveles de energía i del argón usados en este estudio en función de sus

números cuánticos efectivos p_i . Para las condiciones experimentales de la figura 4.2, los puntos representados tienen un error de aproximadamente el 5 % viéndose que el efecto de aumentar la presión (de 0.1 Torr hasta 0.5 Torr con valores altos de la potencia y del contenido de argón) hace que disminuya el valor del exponente x de la expresión (9).

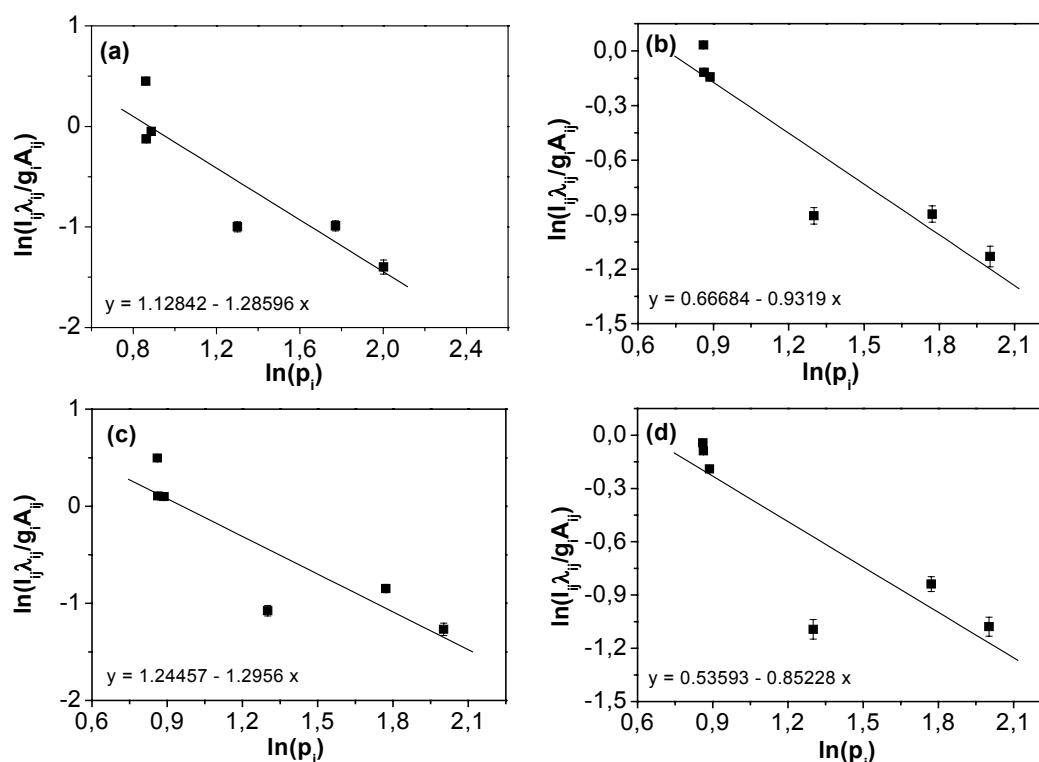


Figura 4.3- Concentraciones relativas de algunos de los niveles de energía i del argón representadas en función de sus números cuánticos efectivos p_i en plasmas de Ar/H₂/CH₄ (95:3:2) a (a) 0.1 Torr y 300 W, (b) 0.5 Torr y 300 W y en plasmas de Ar/H₂/C₂H₂ (95:4:1) a (c) 0.1 Torr y 300 W, (d) 0.5 Torr y 300 W. Las ecuaciones que se muestran en las figuras corresponden a los mejores ajustes lineales.

Se ha encontrado que, cuando se usa metano, el valor de x varía entre 1.28 (a 0.1 Torr) y 0.93 (a 0.5 Torr) y cuando se usa acetileno a 300 W y 95 % de argón, x varía entre 1.29 (0.1 Torr) y 0.85 (0.5 Torr). En general, hemos encontrado que $0.85 \leq p_i \leq 1.46$ y $0.31 \leq p_i \leq 1.65$ al usar, respectivamente C₂H₂ y CH₄ como hidrocarburos precursores para diferente valores de los parámetros de control de nuestras descargas. Estos valores son consistentes con los de un plasma alejado del equilibrio en régimen corona con una densidad electrónica que oscila entre 10^9 cm^{-3} y 10^{11} cm^{-3} que son los valores típicos de los plasmas de RF producidos a baja presión analizados aquí [Van der Mullen, 1990]. En consecuencia podemos pasar a evaluar la temperatura electrónica en nuestros plasmas mediante el uso del método de Boltzmann modificado

(ecuación (8)) teniendo en cuenta el hecho de que el plasma se encuentra en régimen corona. Para hacer esto, lo primero que necesitamos es disponer de ajustes apropiados de k_{li} (ver ecuación (7)). En la figura 4.4 se muestran dos ejemplos de ajustes de los coeficientes de excitación por impacto electrónico desde el estado fundamental al nivel $4p'$ (con $E_{li} = 13.28$ eV) y al nivel $7d$ (con $E_{li} = 15.46$ eV).

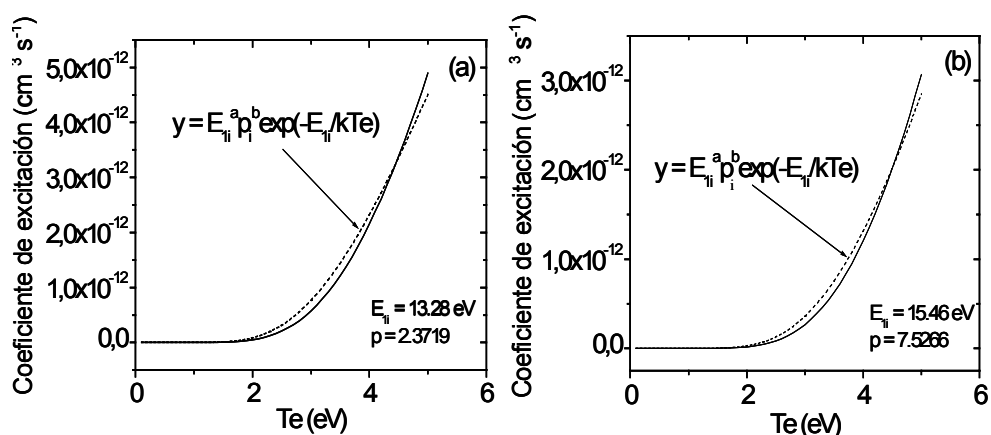


Figura 4.4- Coeficientes de excitación por impacto electrónico desde el nivel fundamental del argón (ecuación (5) – línea sólida) y su ajuste (ecuación (7) – línea discontinua) hasta los niveles **(a)** $4p'$ (con $E_{li} = 13.28$ eV y $p_i = 2.3719$) y **(b)** $7d$ (con $E_{li} = 15.46$ eV y $p_i = 7.5266$).

En la figura 4.5 se han representado el resultado de dos “Boltzmann plots” modificados correspondientes a plasmas con alto contenido de argón (95 %) a baja presión (0.1 Torr) usando C_2H_2 y CH_4 .

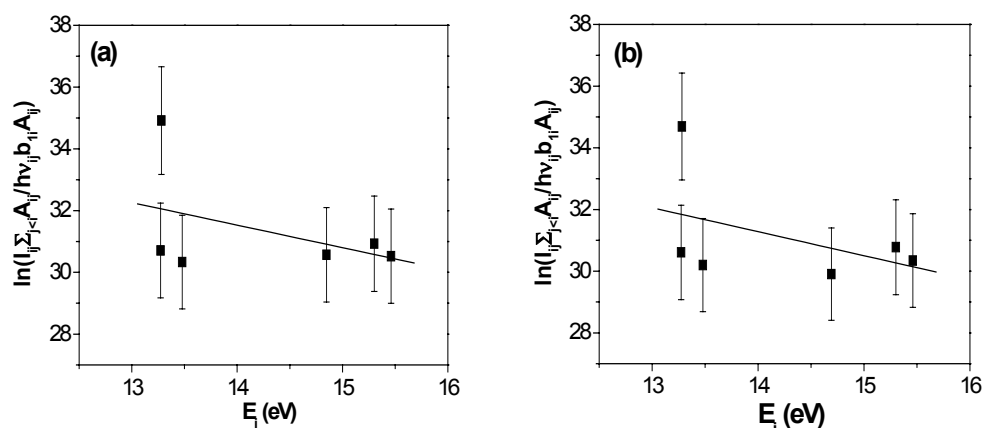


Figura 4.5- “Boltzmann plots” modificados correspondientes a plasmas con alto contenido de argón (95 %) a baja presión (0.1 Torr) para 300 W usando **(a)** C_2H_2 y **(b)** CH_4 como hidrocarburos precursores.

La temperatura electrónica se ha obtenido del inverso de las pendientes de las rectas de ajuste. En ambos casos encontramos que los valores de T_e son de 1.37 eV (caso del C_2H_2) y 1.28 eV (caso del CH_4). Por lo tanto, se ha encontrado que, en general, las temperaturas electrónicas son inferiores a las temperaturas de excitación (ver tablas 4.3, 4.4 y 4.5). Esta tendencia se hace muy pronunciada cuando, manteniendo constante la presión y la potencia, disminuye la proporción inicial de argón en la descarga. En este caso, T_{exc} es de hasta un 53 % mayor que el valor medido para T_e cuando tenemos una cantidad inicial de argón del 10 % en una descarga producida a 0.1 Torr y 300 W (ver tabla 4.3). Por otra parte, un incremento de la presión (a potencia y contenido de argón constantes) también da lugar a un valor de T_{exc} ligeramente superior (de hasta un 20 %) al de T_e a 300 W y 95 % de argón (ver tabla 4.4). En lo anterior debemos tener en cuenta que los errores en T_e pueden afectar las tendencias descritas arriba debido a la dispersión de los datos experimentales (especialmente para valores altos de E_i).

Se ha encontrado que, en general, T_e crece al aumentar la presión (para cualquiera de los valores de potencia y concentraciones iniciales de argón utilizadas). En la figura 4.6(a) se ha representado la variación de T_e con la presión en plasmas producidos a 300 W con un 95 % de argón en el flujo de gases entrantes en el reactor.

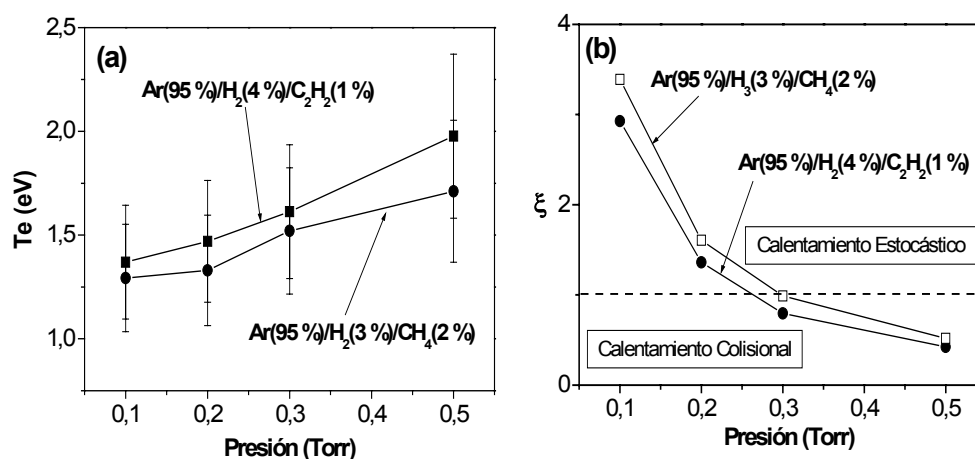


Figura 4.6- Variación de la (a) temperatura electrónica y (b) de la magnitud $\xi = P_{est}/P_{col}$ en función de la presión en plasmas de Ar/H₂/CH₄ (95:3:2) y Ar/H₂/C₂H₂ (95:4:1) excitados a 300 W usando concentraciones iniciales de argón del 95 %.

En esta figura se aprecia un lento crecimiento de T_e independientemente del tipo de hidrocarburo precursor elegido aunque el uso de C_2H_2 da lugar a valores de T_e ligeramente superiores a los obtenidos al usar CH_4 . También es interesante resaltar el hecho de que la tendencia de variación de T_e con la presión es similar a la observada por Godyak *et al.* [Godyak, 1990] en plasmas puros de argón producidos en descargas de RF (13.56 MHz) en un rango de presiones similar al nuestro.

Podríamos intentar comprender el comportamiento de la temperatura electrónica (energía media de los electrones) con la presión en términos de la variación de la función de distribución de energía de los electrones (EEDF) del plasma al aumentar la presión. En este sentido, las medidas de la EEDF llevadas a cabo por Godyak *et al.* [Godyak, 1990] en plasmas de argón sin polvo así como los cálculos de la EEDF llevados a cabo por Denysenko *et al.* [Denysenko¹, 2004] para plasmas de argón conteniendo granos de polvo indican que un aumento de la presión da lugar a una disminución del número de electrones de alta (< 14 eV) y baja (< 2.5 eV) energía. Esto también da lugar a un aumento del número de electrones en la región de energías medias (5 eV – 12 eV), lo cual puede aumentar el número de colisiones del tipo electrón-electrón resultando en una Maxwellización de la EEDF [Denysenko¹, 2004].

Las razones subyacentes a la variación de la forma de la EEDF al aumentar la presión pueden estar relacionadas con una transición en el modo de calentamiento del plasma de forma que, se pasaría de un calentamiento de tipo estocástico (a baja presión) a uno de tipo colisional a presiones mayores. Siguiendo a Godyak *et al.* [Godyak, 1990], hemos representado en la figura 4.6(b) la magnitud $\xi = P_{st}/P_c$ (cociente entre la densidades de potencia de RF asociadas al calentamiento estocástico (P_{st}) y colisional (P_c)) en función de la presión. La expresión para ξ es:

$$\xi = \frac{1}{hdN\sigma_{e-n}} \quad (10)$$

donde h es el cociente entre la densidad electrónica en el borde del plasma y la propia de la parte central del plasma, $d \cong 2$ es la semianchura del plasma, N es la densidad de neutros en el plasma y σ_{e-n} es la sección eficaz elástica de transferencia de

momento en procesos de colisión electrón-neutro. En nuestro caso, el valor de h se ha tomado como ~ 0.25 que está en el rango intermedio de presiones para los que las dimensiones (radio y distancia entre placas) del reactor de RF son mayores que el recorrido libre medio asociado a colisiones ión-neutro [Godyak, 1990; Lieberman, 1994]. Los valores de σ_{e-n} se han determinado usando cada una de las σ_{e-n} asociadas a Ar, H₂, C₂H₂ y CH₄ y sumándolas de forma que $\sigma_{e-n} = \alpha_1 \sigma_{e-n}(\text{Ar}) + \alpha_2 \sigma_{e-n}(\text{H}_2) + \alpha_3 \sigma_{e-n}(\text{C}_2\text{H}_2 \text{ o } \text{CH}_4)$ siendo α_1 , α_2 y α_3 las concentraciones iniciales de los gases precursores Ar [Griffin, 1995], H₂ [Buckman, 1985], C₂H₂ [Hayashi, 1990] o CH₄ [Davies, 1989].

Vemos en la figura 4.6(b) que para los plasmas de hidrocarburo/argón, el calentamiento estocástico domina desde presiones de 0.1 Torr hasta los 0.3 Torr que es cuando se predice la transición al modo de calentamiento colisional. También se aprecia en la figura 4.6(b) que a 0.5 Torr prevalece el calentamiento colisional. Esta transición desde el modo estocástico al colisional produce cambios en la EEDF que acaban por afectar a la dependencia con la presión de la densidad y temperatura electrónica. Por tanto, en descargas controladas por el calentamiento estocástico, la temperatura electrónica aumenta cuando aumenta la presión [Godyak, 1990]. Por el contrario, T_e disminuye al aumentar la presión en el caso de plasmas claramente controlados por el calentamiento colisional (esto es, lejos de $\xi = 1$) [Godyak, 1990].

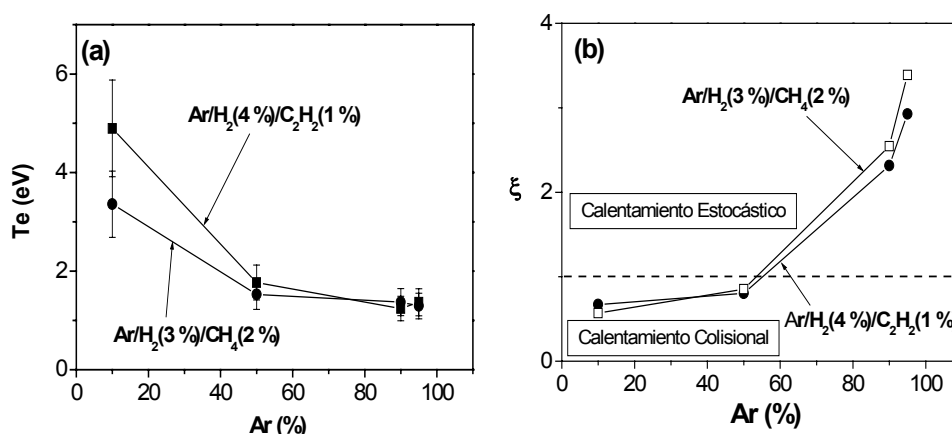


Figura 4.7- Variación de la (a) temperatura electrónica y de la (b) magnitud $\xi = P_{est}/P_{col}$ en función de la concentración inicial de argón en plasmas producidos a 0.1 Torr usando una potencia de 300 W.

La figura 4.7(a) muestra que, a baja presión (0.1 Torr y 300 W), la temperatura electrónica disminuye cuando crece la cantidad inicial de argón en la descarga. El decrecimiento de T_e se hace más débil a medida que disminuye la potencia (no se muestra) desde 300 W hasta 50 W. Este comportamiento también se puede entender en términos de la transición desde un régimen de calentamiento colisional a uno estocástico al aumentar la cantidad de argón en el plasma (ver figura 4.7(b)).

Es importante resaltar que también hemos encontrado que a medida que aumenta la presión, la influencia de una cantidad creciente de argón en el plasma invierte la tendencia observada de T_e en función del contenido de argón a bajas presiones (0.1 Torr – 0.3 Torr). De hecho, a 0.5 Torr (para cualquier potencia) los valores medidos de T_e suben ligeramente al aumentar la cantidad inicial de argón en la descarga (no se muestra). Existen cálculos publicados sobre plasmas de hidrocarburo/argón a presiones bajas [Denysenko¹, 2004] y medias [Gordillo-Vázquez, 2003] donde se ha estudiado el efecto de la dilución del argón en el plasma. Los cálculos disponibles para plasmas acoplados inductivamente (ICP) producidos a baja presión (0.02 Torr – 0.07 Torr) y frecuencia (0.46 MHz) indican que la T_e disminuye cuando aumenta el contenido de argón (desde el 35 % hasta el 73 %) [Denysenko¹, 2004]; sin embargo, en estos estudios no queda claro si la presión se mantuvo constante o no. Por el contrario, los cálculos en plasmas de Ar/C₂H₂/H₂ producidos en descargas de RF (13.56 MHz) sugieren que la T_e aumenta cuando el contenido de argón cambia desde el 5 % al 95 % a una presión constante de 0.75 Torr [Gordillo-Vázquez, 2003].

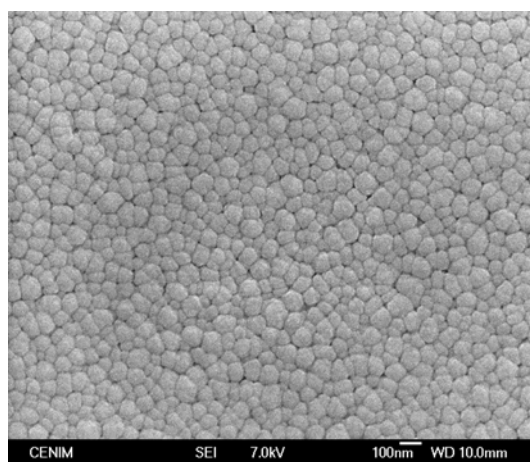


Figura 4.8- Imagen SEM de nanopartículas de carbono detectadas en laminas de carbono amorfo sintetizadas usando plasmas de Ar/H₂/C₂H₂ (95:4:1) producidos en descargas de RF a 0.1 Torr y 300 W.

En condiciones de baja presión (0.1 Torr) y altos contenidos de argón (75-95%) en plasmas de Ar/C₂H₂ (1%)/H₂ producidos por RF, hemos detectado (como se predecía en [Gordillo-Vázquez, 2004]) depósitos de nanopartículas de carbono (ver figura 4.8) cuya concentración y distribución en nuestro plasma son desconocidas pero que pueden tener una cierta influencia en características del plasma como la temperatura electrónica. En relación con la distribución de partículas de polvo en nuestro plasma, podemos suponer de forma razonable que es de naturaleza no uniforme. Esta probable distribución (no uniforme) se fundamenta en trabajos recientes de Hong *et al.* [Hong, 2003] donde se investigan experimentalmente plasmas de Ar/CH₄ y Ar/C₂H₂ producidos en reactores RF acoplados capacitivamente cuyas dimensiones y parámetros de control (80 % de argón, 2 % de C₂H₂ o CH₄ y 0.076 Torr) son similares a los nuestros. Según Hong *et al.* [Hong, 2003], 1.5 minutos después de la ignición de la descarga de Ar/CH₄, el espacio entre las placas del reactor estaba completamente lleno de partículas de polvo. Sin embargo, 3 minutos después, se forma una zona libre de polvo en la región central entre los electrodos. La dinámica de esta zona libre de polvo era tal que pasados 15 minutos toda la cámara del reactor estaba libre de polvo no pudiéndose detectar partículas de polvo a partir de ese momento [Hong, 2003]. En el caso de plasmas de Ar/C₂H₂, algunos minutos después de la ignición del plasma también se observó una zona libre de polvo pero, al contrario que en los plasmas de Ar/CH₄, esta región no crece de forma continua con el tiempo sino que la frontera entre el plasma y la región polvorienta tiene un movimiento oscilatorio (en función del tiempo) que se desplaza desde el centro hasta el borde de los electrodos y desde los bordes de los electrodos hacía el centro y así sucesivamente [Hong, 2003]. Esto último indica la formación de una distribución no uniforme y oscilante de partículas de polvo en plasmas de Ar/C₂H₂ producidos a baja presión en reactores de RF (13.56 MHz) mientras que, por el contrario, esa distribución no uniforme sólo dura unos minutos en plasmas de Ar/CH₄ donde, posteriormente, las partículas de polvo desaparecen.

Los cálculos llevados a cabo por Denysenko *et al.* [Denysenko², 2004] en plasmas de argón a 0.1 Torr conteniendo partículas de polvo indican que cuando las partículas de polvo se encuentran localizadas cerca de los bordes del plasma (donde se encuentra la máxima concentración de polvo), los valores de T_e disminuyen en la zona del plasma con polvo (zona de bordes) manteniéndose prácticamente constante en la

región central del plasma. Además, los cálculos de una dimensión realizados por Denysenko *et al.* [Denysenko², 2004] sugieren que cuanto mayor es la concentración de partículas de polvo en la región perimetral del plasma, menores son los valores de T_e en esa zona. Esto último daría como resultado promedios espaciales de las energías electrónicas medias (ó T_e) que serían menores para concentraciones altas de polvo en el plasma.

Pensamos que el incremento de la cantidad inicial de argón en nuestros plasmas da lugar a una mayor concentración de partículas nanométricas (polvo) de carbono distribuidos no uniformemente y que, de acuerdo a los resultados de Denysenko *et al.* [Denysenko¹, 2004] discutidos más arriba, podría explicar la disminución de las energías electrónicas medias (promediadas espacialmente) al aumentar la cantidad de argón en el plasma. La disminución de la energía electrónica media con el aumento de la concentración de partículas de polvo en el plasma también ha sido descrita por McCaughey *et al.* [McCaughey, 1991] y Wang *et al.* [Wang, 1997] en plasmas producidos a baja presión en reactores de corriente continua (CC) y radiofrecuencia (RF), respectivamente.

Para finalizar, también hemos investigado la variación de T_e con la potencia para valores que van desde los 50 W hasta los 300 W manteniendo constante la presión y la concentración de argón en la descarga (figura 4.9).

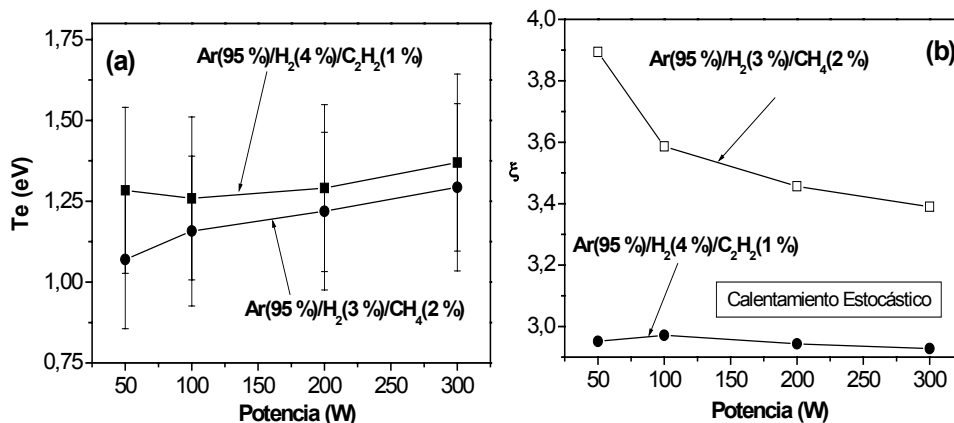


Figura 4.9- Variación de la (a) temperatura electrónica y de la (b) magnitud $\xi = P_{est}/P_{col}$ en función de la potencia de excitación de los plasmas producidos a 0.1 Torr con una concentración inicial de argón del 95 %.

En la figura 4.9(a) (y en la tabla 4.5), se observa que mientras T_e crece ligeramente al aumentar la potencia usando CH_4 (a 0.1 Torr y 95 % de argón en la mezcla de gases precursores), T_e permanece prácticamente constante entre 50 W y 200 W subiendo ligeramente entre 200 W y 300 W al usar C_2H_2 como hidrocarburo precursor. Hemos observado que, en general, T_e aumenta cuando se incrementa la potencia aunque este aumento se hace más acusado para concentraciones pequeñas de argón (10 %) y presiones bajas (0.1 Torr).

En la figura 4.9(b) hemos representado los valores de ξ en función de la potencia a una presión de 0.1 Torr y 95 % de argón. Podemos ver que en ambos casos (CH_4 y C_2H_2) domina el régimen de calentamiento estocástico. En el caso de C_2H_2 , ξ presenta un perfil casi plano mientras que, para CH_4 , ξ disminuye al aumentar la potencia. Así, cuando se usa CH_4 , la T_e aumenta a medida que ξ disminuye (al aumentar la potencia) aproximándose a la transición ($\xi = 1$) entre los regímenes de calentamiento estocástico y colisional. Por el contrario, al usar C_2H_2 , T_e permanece casi invariable para valores de ξ casi constantes para potencias crecientes.

4.3 Caracterización de las capas de carbono

En el apartado anterior se ha estudiado la influencia que tienen los diferentes parámetros del proceso en la temperatura y modo de calentamiento de los electrones del plasma. El siguiente paso consiste en realizar un análisis de los materiales depositados en estas condiciones. En primer lugar, se muestran los resultados del análisis de composición de las películas de carbono, para a continuación presentar el análisis de la estructura y morfología de estas capas, finalizando con el estudio de sus propiedades mecánicas.

4.3.1 Composición de las capas

La composición de las capas de carbono se ha determinado mediante la técnica ERDA, que proporciona información cualitativa y cuantitativa de los elementos presentes en la película [Kreissing, 1998]. Esta técnica resulta particularmente apropiada para este

estudio ya que presenta una alta sensibilidad en la detección de elementos ligeros como son el C e H, presentes en las películas depositadas en este trabajo [Robertson, 2002].

Los resultados sobre la composición de las películas depositadas en las condiciones recogidas en la tabla 4.6 muestran que no existen grandes diferencias en las películas obtenidas a partir de un mismo tipo de hidrocarburo.

Ar/H ₂ /CH ₄	Ar/H ₂ /C ₂ H ₂	Potencia (w)	Presión (Torr)	C%	H%	O%
95/3/2	-	300	0.1	68,9	28,5	2,6
95/3/2	-	300	0.5	68,5	30,1	1,4
95/3/2	-	50	0.1	69,2	29,2	1,6
-	95/4/1	300	0.1	79,2	19,5	1,3
-	95/4/1	300	0.5	78,9	20,3	0,8
-	95/4/1	50	0.1	79,7	19,1	1,2

Tabla 4.6- Composición medida por ERDA de las películas de carbono depositadas en diferentes condiciones para descarga Ar/H₂/CH₄ y Ar/H₂/C₂H₂.

Como se observa en la tabla 4.6, las capas han sido preparadas manteniendo constante el número de átomos de carbono y argón suministrados, así como el flujo total de gases durante el proceso. Las películas depositadas con metano presentan una relación carbono/hidrógeno 70/30, mientras que en las obtenidas con acetileno, el contenido de hidrógeno es menor (80/20). La diferencia en el contenido de hidrógeno de las películas se ha relacionado con la diferente relación C/H en ambos hidrocarburos. En este sentido, otros autores [Deschenaux, 1999; Hopf, 2000] han observado que en mezclas de acetileno se forman un mayor número de especies dicarbonadas, mientras que en descargas con metano se favorece la formación de especies monocarbonadas con un contenido de hidrógeno más alto [Deschenaux, 1999; Hopf, 2000]. Ya que estas especies pueden ser en mayor o menor medida precursoras del material, es lógico pensar que la composición de las películas se puede relacionar con el tipo de hidrocarburo utilizado para la síntesis del mismo.

4.3.2 Caracterización estructural: Tipo de enlaces

A continuación se muestran los resultados obtenidos en el análisis del tipo de enlaces presentes en las capas de carbono mediante espectroscopía infrarroja (IR). Esta técnica proporciona información cualitativa y semi-cuantitativa de los grupos funcionales presentes en los materiales [Mulh, 1999]. El análisis de las películas de carbono sintetizadas en diferentes condiciones de las descargas en Ar/H₂/CH₄ y Ar/H₂/C₂H₂ muestra que no existen diferencias significativas en los espectros IR de las muestras analizadas. Por este motivo, en la figura 4.10 solamente se presenta un ejemplo de los espectros infrarrojos de las muestras de carbono depositadas en descargas de Ar/H₂/CH₄ (95:3:2) y de Ar/H₂/C₂H₂ (95:4:1) a 300 W y 0.1 Torr.

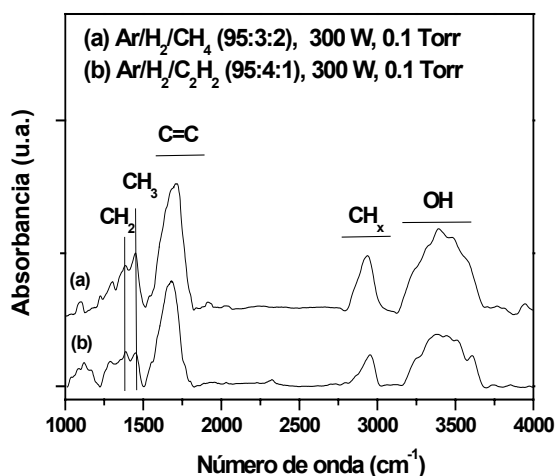


Figura 4.10- Espectros IR normalizados por el espesor de muestras carbonadas depositadas con diferente mezcla de gases a 300 W y 0.1 Torr.

En primer lugar, se observa que el espectro IR de las muestras de carbono obtenidas en este trabajo presenta las bandas de absorción típicas de películas de carbono hidrogenado [Herrera, 1998; Yoon, 1999] asociadas a: 1) enlaces C-H ($\nu_{\text{CH}_3\text{simétrica}}=2865\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{CH}_2\text{asimétrica}}=2920\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{CH}_2\text{olefínica}}=2960\text{ cm}^{-1}$, $\delta_{\text{CH}_3}=1370\text{ cm}^{-1}$ y $\delta_{\text{CH}_2}=1453\text{ cm}^{-1}$) [Liu, 1997; Herrera, 1998] y 2) dobles enlaces C=C ($\nu_{\text{C=C}}=1690\text{-}1635\text{ cm}^{-1}$) [Herrera, 1998; Yoon, 1999]. La banda situada entre $3200\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ se atribuye a enlaces OH presentes en la estructura del material, proveniente de la contaminación por exposición atmosférica de la película [Yu, 2002]. No se detecta diferencia entre los grupos funcionales presentes en las muestras depositadas con

diferente tipo de hidrocarburo. Sin embargo, como se observa en la figura 4.10, la intensidad de las señales correspondientes a grupos hidrocarbonados e hidroxilos de la muestra depositada a partir de acetileno es menor con respecto a la correspondiente a la muestra depositada en Ar/H₂/CH₄. Ya que el espesor de ambas muestras es similar, este hecho puede ser relacionado con el menor porcentaje de hidrógeno y oxígeno detectado por ERDA en películas depositadas con acetileno (tabla 4.6).

4.3.3 Caracterización morfológica

El estudio de la morfología superficial de las capas se ha realizado utilizando la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM). Como se comentó en el capítulo 3, esta técnica permite obtener información de la superficie de los materiales depositados [Reimer, 1985; Adeba, 2000; Martín-Gago, 2003]. En la figura 4.11, se muestran las imágenes más representativas de las muestras depositadas en este trabajo.

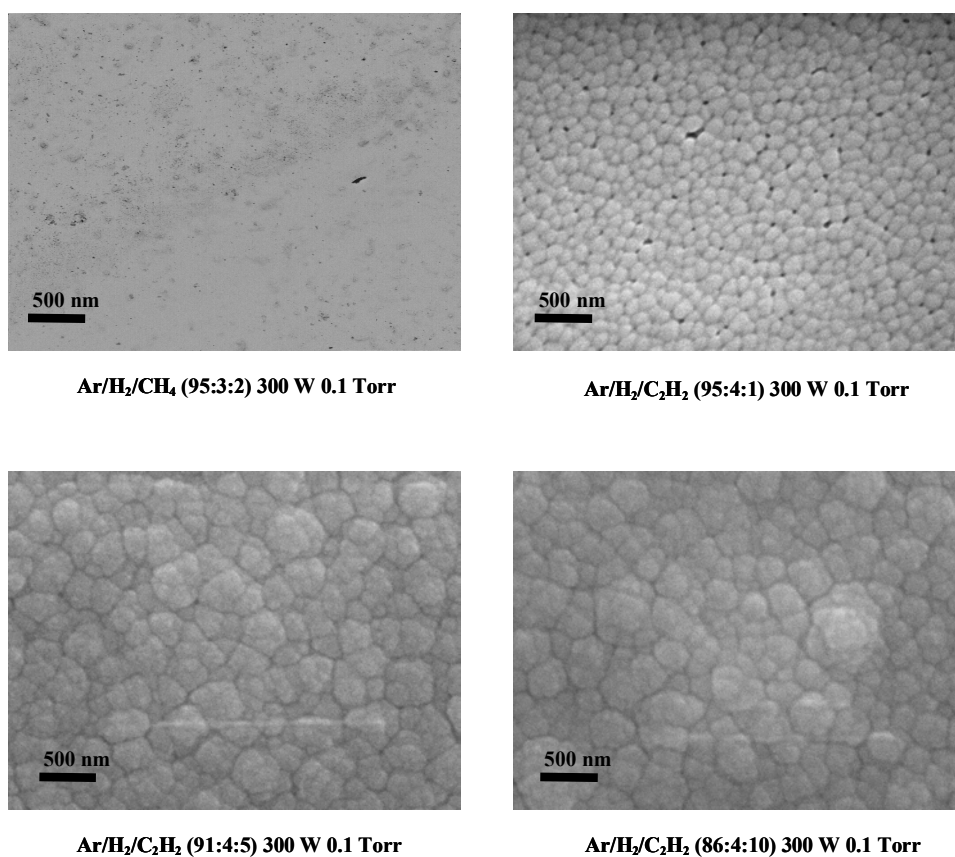


Figura 4.11– Imágenes SEM de capas de carbono depositadas a partir de mezclas Ar/H₂/CH₄ y Ar/H₂/C₂H₂ con diferentes condiciones de síntesis.

Como se observa en la figura 4.11, la muestra sintetizada con metano se caracteriza por presentar una superficie lisa, mientras que las imágenes de las capas depositadas en mezclas de Ar/H₂/C₂H₂, presentan una cierta estructura de dimensiones nanométricas que consiste en nanopartículas de carbono distribuidas en la superficie del depósito, lo que les confiere una mayor rugosidad respecto a las películas depositadas a partir de metano. También se observa en la figura 4.11, que al aumentar el flujo de acetileno (de 1 a 10 sccm), manteniendo la potencia y presión constantes (0.1 Torr y 300 W) aumenta el tamaño de nanopartícula.

El estudio de la morfología de las capas se ha completado utilizando la técnica de microscopía de fuerzas atómicas (AFM), que permite obtener imágenes de la topografía de los materiales con resolución atómica [Vázquez, 2003; Paik, 2004] y por tanto resulta particularmente adecuada para la detección de las nanopartículas de carbono [Pandey, 2004]. En la figura 4.12 se muestran los resultados AFM obtenidos a partir de las películas previamente estudiadas por SEM. Como en el caso de los resultados SEM, también aquí se detecta la presencia de nanopartículas de carbono en las capas sintetizadas en descargas de acetileno, al contrario de lo que ocurre con las muestras depositadas con metano, en la que se observa una superficie con muy baja rugosidad sin nanopartículas. Es interesante señalar que en las imágenes SEM el tamaño de las nanopartículas es siempre mayor que el observado en las imágenes AFM. Este hecho se puede relacionar con la formación de aglomerados mediante unión de partículas [Henley, 2004].

La diferencia, mostrada en este trabajo, entre la presencia de nanopartículas de carbono en descargas RF de acetileno y la ausencia de ellas en descargas de metano ha sido también señalado por otros autores [Hong, 2003; Berndt, 2003]. Hong *et al.* [Hong, 2003] estudiaron la formación de partículas de polvo en descargas RF de hidrocarburos. En el estudio se detectó la formación espontánea de partículas de polvo en descargas de acetileno mientras que en el caso del metano fue necesario inyectar una cierta cantidad de acetileno a una potencia determinada, para conseguir la formación de las partículas [Hong, 2003; Berndt, 2003]. Como se ha indicado en diferentes ocasiones, en el presente trabajo se ha mostrado la presencia de nanopartículas en el depósito obtenido a partir de acetileno, sin embargo no ha sido posible confirmar

experimentalmente la formación de nanopartículas de polvo en el seno de la descarga gaseosa.

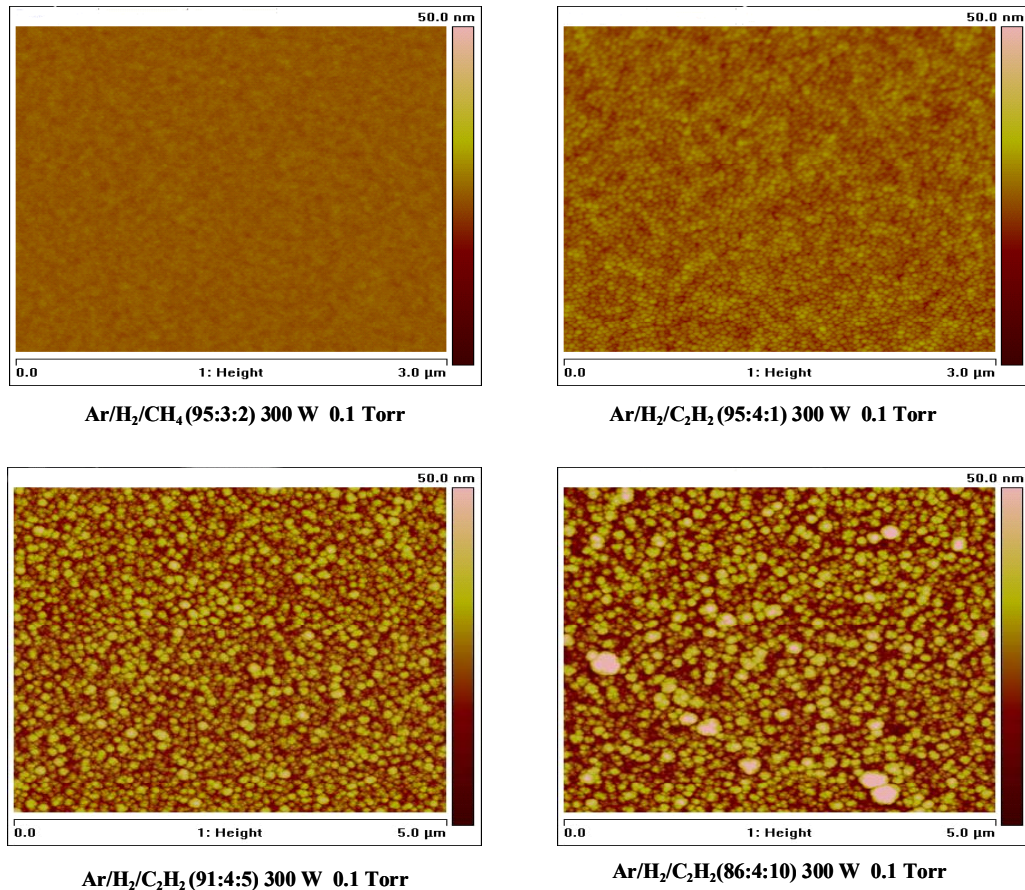


Figura 4.12– Imágenes AFM de recubrimientos de carbono depositadas a partir de mezclas Ar/H₂/CH₄ y Ar/H₂/C₂H₂.

De acuerdo con los resultados mostrados en el apartado 4.2, en las condiciones experimentales en las que se detectan nanopartículas en la película de carbono ($[C_2H_2]=1-10\%$, 0.1 Torr y 300W) se consigue una disminución de la temperatura electrónica, calculada a partir de los espectros OES. En este sentido, existen en la literatura algunos estudios sobre la relación existente entre bajos valores de la temperatura electrónica del plasma y la formación de partículas en su seno [Shimizu, 2003]. Sin embargo, es importante mencionar que en el caso del metano, en condiciones similares, también se detecta una disminución de la temperatura electrónica pero no va acompañada de la formación de nanopartículas en el depósito.

Además, como ya se ha comentado en el caso del acetileno, el tamaño de las nanopartículas aumenta con el flujo de hidrocarburo utilizado (ver imágenes SEM y AFM en fig 4.11 y 4.12)). Como era de esperar el aumento del tamaño de nanopartícula coincide con un aumento en la rugosidad de la capa, medida por AFM. Aunque no ha sido posible dar una interpretación satisfactoria del efecto de la concentración de acetileno en el tamaño medio de partícula, una posible explicación sería la disminución de la concentración de argón en la mezcla gaseosa al aumentar el flujo de acetileno, lo que probablemente produce un menor ataque del depósito obtenido, resultando en nanopartículas de mayor tamaño y por tanto una superficie del depósito con mayor rugosidad.

Por último, resulta interesante determinar el tipo de estructura de estos materiales, ya que el estudio realizado por Gordillo-Vázquez [Gordillo-Vázquez, 2004] predice la formación de nanoestructuras de carbono tipo diamante. Para realizar este estudio se ha utilizado la microscopía de transmisión electrónica (TEM) [Ludwig, 1984; Herrero, 2000], una de cuyas ventajas es la posibilidad de obtener diagramas de difracción de determinadas áreas de la película, proporcionando información cristalográfica de los materiales [Herrero, 2000]. En la figura 4.13 se muestran las imágenes TEM de diferentes zonas de una muestra depositada a partir de una mezcla Ar/H₂/C₂H₂ (95:4:1) a 0.1 Torr y 300W.

En las imágenes TEM de la figura, no se detecta ordenación de los átomos, tanto en el caso de la capa como en el de las nanopartículas, lo que supone un fuerte carácter amorfo del material. Por tanto los depósitos deben ser considerados como nanopartículas de carbono amorfo embebidas en una matriz de carbono también amorfa.

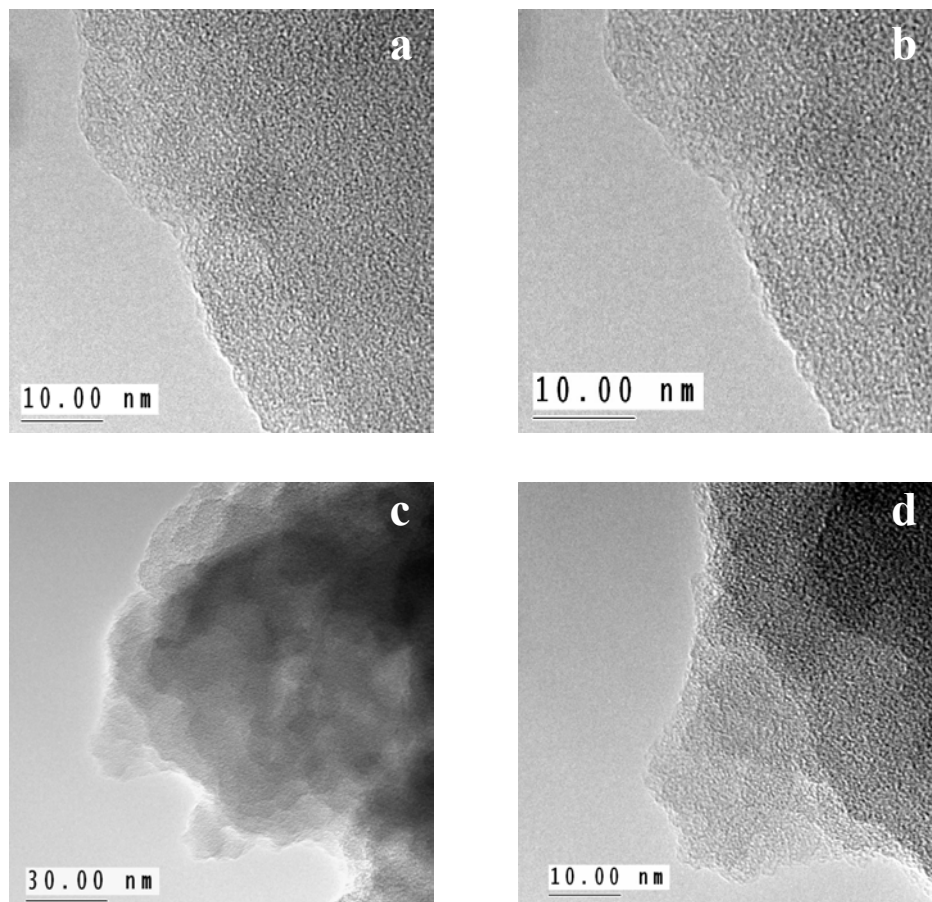


Figura 4.13– Imagen TEM de una capa de carbono depositada a partir de una descarga Ar/H₂/C₂H₂ (91:4:5) producida a 300 w y 0.1 Torr. En (a) y (b) se muestra una imagen de la matriz de carbono amorfo con partículas de carbono amorfo embebidas. En las imágenes (c) y (d) se muestra en detalle una de las partículas detectadas por TEM y el borde de la misma.

4.3.4 Caracterización mecánica

Como es sabido la dureza y módulo de Young, junto a los coeficientes de fricción y desgaste de un material son una medida del comportamiento mecánico del mismo. En este apartado, se presentan los resultados obtenidos en la caracterización mecánica de las películas de carbono realizada mediante el uso de la técnica de nanoindentación y ensayos pin-on-disc. Los parámetros utilizados para la realización de estas medidas están recogidos en las tablas 4.7 y 4.8 para ambos tipos de ensayo.

Ensayo nanoindentación	
Carga aplicada (mN)	3
Tiempo carga (s)	20
Tiempo de mantenimiento (s)	5
Tiempo descarga (s)	20
Temperatura (°C)	27
Humedad (%)	20

Tabla 4.7- Parámetros empleados en los ensayos de nanoindentación.

Ensayo pin on disc	
Bola	WC/Co, 1.5 mm radio
Velocidad (rpm)	375
Carga (N)	1
Radio giro (mm)	1
Temperatura (°C)	25
Humedad (%)	22-25

Tabla 4.8- Parámetros empleados en los ensayos realizados con el sistema “pin on disc”.

Las capas de carbono depositadas en plasmas de metano, en cuya superficie no se han detectado nanopartículas, presentan valores similares de dureza y módulo de Young que varían en los rangos 1-2 y 20-30 Gpa, respectivamente; mientras el coeficiente de fricción y de desgaste se encuentran en los rangos 0.4-0.5 y 10^{-4} - 10^{-5} mm³/N·m, respectivamente. Estos valores son típicos de películas carbonadas con carácter polimérico y elevado contenido de hidrógeno [Robertson, 1993], en los que el hidrógeno interrumpe la interconectividad de la red carbonada y por tanto resulta una estructura blanda y poco compacta [Lorenzo, 1999; Alonso, 2002].

Respecto a los ensayos realizados en películas depositadas a partir de acetileno, los resultados dependen de la presencia o no de nanopartículas sobre la superficie del material. Por una parte, las películas donde no existen nanopartículas presentan propiedades mecánicas similares a las encontradas en las muestras depositadas con

metano (dureza, módulo de Young, el coeficiente de fricción y desgaste en los rangos 1-2 Gpa, 20-30 Gpa, 0.4-0.5 y 10^{-4} - 10^{-5} mm³/N·m, respectivamente). Sin embargo, las películas que contienen nanopartículas (mezclas Ar/H₂/C₂H₂, [C₂H₂]=1-10%, 0.1 Torr y 300 W), presentan una considerable mejora del comportamiento mecánico, que incluso mejora más aun, al aumentar el tamaño de nanopartícula. Efectivamente, como se observa en la figura 4.14, al aumentar el tamaño de nanopartícula desde 45 a 120 nm la dureza adquiere un valor cuatro veces más alto, mientras el coeficiente de fricción se reduce a la tercera parte y el coeficiente de desgaste disminuye tres órdenes de magnitud.

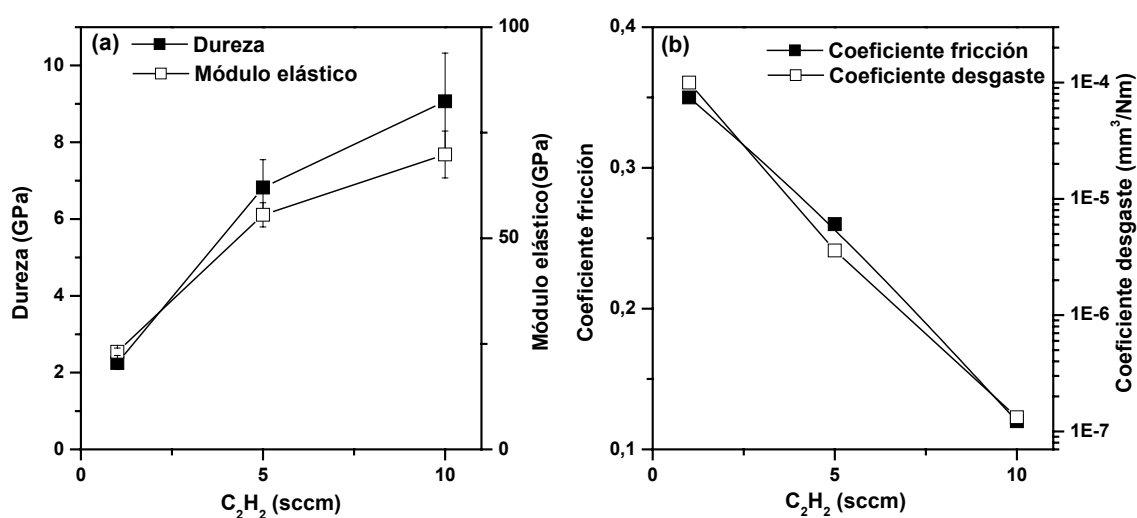


Figura 4.14 – (a) y (b) Datos de dureza, módulo de Young, coeficiente fricción y desgaste para películas de carbono con nanopartículas de diferentes tamaños.

Por tanto, podemos concluir que la presencia de nanopartículas en las capas depositadas produce una mejora sustancial de las propiedades tribológicas, que se intensifica aun más al aumentar el tamaño de nanopartícula en el rango 45-120 nm. Como se ha comentado a lo largo del capítulo, las capas consisten en nanopartículas esféricas de carbono amorfo embebidas en una matriz también amorfa de carbono. Veprek *et al.* [Veprek, 1995], han mostrado que en los sistemas nanopartícula/matriz amorfa se detecta un incremento apreciable de la resistencia mecánica del material respecto a la de ambos componentes ya que las posibles dislocaciones que se producen encuentran múltiples impedimentos para su propagación. Probablemente la mejora del comportamiento tribológico de las capas, detectada en este estudio deba asociarse a la formación del sistema nanopartícula/matriz amorfa descrito.

4.4 Mecanismo de crecimiento de nanopartículas de carbono

En la literatura existen diferentes trabajos donde se muestra la formación de partículas en descargas de hidrocarburos [Bernt, 2003; Geraud-Grenier, 2004]. Sin embargo, son pocos los estudios publicados sobre el origen de este fenómeno, y sus consecuencias en las propiedades del material formado [Pocsik, 2003]. En este estudio se ha realizado por una parte la determinación de algunos de los parámetros fundamentales del plasma como son la temperatura y el modo de calentamiento de los electrones, y por otra parte se ha estudiado el material depositado y sus propiedades. Finalmente, se pretende establecer la relación existente entre las propiedades básicas de la descarga y las características y propiedades de las capas depositadas.

Para comenzar este trabajo se ha realizado un estudio donde se ha determinado la temperatura electrónica del plasma. Este estudio empieza mostrando que la descarga de RF se encuentra fuera del equilibrio local termodinámico, es decir, la concentración de las especies excitadas en el plasma no siguen la ley de Boltzmann ya que se excitan mediante colisiones electrónicas pero la desexcitación no se produce por impacto electrónico. La baja densidad electrónica (10^9 a 10^{10} cm^{-3}) que posee la descarga de RF, hace pensar que se pueda encontrar en lo que se conoce como balance corona caracterizado porque las especies del plasma se excitan mediante colisiones con electrones y se desexcitan radiativamente. Efectivamente, en este trabajo ha sido posible demostrar que la descarga de RF se encuentra en balance corona, lo que ha sido de gran utilidad para estimar la temperatura electrónica del plasma mediante un método de Boltzman plot modificado, utilizando los espectros de emisión óptica recogidos en diferentes condiciones de la descarga. De este modo, se ha podido comprobar que parámetros como la potencia, presión y composición de la descarga gaseosa influyen directamente en el valor de la temperatura electrónica del plasma (ver tablas 4.3, 4.4 y 4.5). Así, se ha determinado que la temperatura electrónica de las descargas en Ar/H₂/CH₄ y Ar/H₂/C₂H₂ crece es mayor al aumentar la presión mientras que disminuye cuando aumenta el contenido de argón en la mezcla gaseosa. Sin embargo, el rango de potencia analizado no parece afectar a la temperatura electrónica de la descarga. Los cambios en la temperatura electrónica producidos al alterar la presión y contenido de argón pueden ser relacionados, por un lado, con cambios en el modo de calentamiento

de los electrones en el plasma, y por otro con la presencia de nanopartículas en la descarga gaseosa. Como se comentó en el capítulo 2, el calentamiento colisional de los electrones del plasma se produce a través de corrientes de desplazamiento presentadas en la descarga. Este tipo de calentamiento electrónico tiene lugar en el centro del plasma y en función de la distancia entre los electrodos puede dominar a determinadas presiones. Por otro lado, el calentamiento estocástico se produce por el movimiento de la *vaina* que se genera entre el plasma y los electrodos. De esta forma, los electrones pueden ser “reflejados” y/o “dispersados” adquiriendo una determinada energía. Este tipo de calentamiento se encuentra localizado en las zonas periféricas del plasma. Para determinar qué tipo de calentamiento se produce en las diferentes condiciones estudiadas se ha utilizado como base un estudio realizado por Godyak [Godyak, 1990] en el cual se sugiere la posibilidad de determinar el modo de calentamiento electrónico a partir de la temperatura electrónica y las secciones de colisión elásticas de las especies presentes en la descarga. De este modo, se ha comprobado que al aumentar la presión a valores por encima de 0.3 Torr, el modo de calentamiento pasa de estocástico a colisional, mientras que en el caso de la concentración de argón, se pasa de calentamiento colisional a estocástico cuando añadimos más del 50% de argón en la mezcla gaseosa. Sin embargo, en el rango de potencias estudiadas el modo de calentamiento ha permanecido constante, siendo de tipo estocástico. En este punto debemos decir que los valores más bajos de temperatura electrónica se han obtenido en el régimen de calentamiento estocástico, para valores bajos de presión y con alto contenido de argón en la mezcla gaseosa (figura 4.6, 4.7 y 4.9). Por otro lado, como se ha comentado en este capítulo, la formación de partículas en la descarga gaseosa también puede ser relacionada con la disminución de la temperatura electrónica en el plasma. De esta forma, se observa que en la descarga de acetileno, las condiciones donde se ha detectado la formación de estas partículas, incluyen valores bajos de la temperatura electrónica [Shimizu, 2003]. Ahora bien, debemos constatar también que en el caso de la descarga con metano, no se ha detectado formación de partículas a pesar de observarse una disminución de la temperatura del plasma (para valores bajos de presión y alta concentración de argón).

De acuerdo con los resultados mostrados a lo largo de este capítulo sobre la composición, morfología y nanoestructura de los recubrimientos de carbono

depositados por RF-CVD a partir de mezclas que contienen metano o acetileno como fuente de los átomos de carbono, el contenido y la forma de incorporación de los átomos de hidrógeno en la capa, determinados por ERDA e IR, dependen únicamente del hidrocarburo utilizado. Por tanto, como cabía esperar el mecanismo de formación de la capa o lo que es lo mismo las especies carbonadas precursoras de la película viene determinado por el tipo de molécula de hidrocarburo utilizado durante el proceso de síntesis. En todos los casos, el contenido de hidrógeno en las capas depositadas a partir de metano es del orden del 30% frente al 20% detectado en las películas depositadas con acetileno. Este hecho se ha relacionado con la formación mayoritaria de especies monocarbonadas con mayor contenido de hidrógeno en descargas de metano [Deschenaux, 1999; Hopf, 2000], mientras en el caso del acetileno se forman preferentemente especies dicarbonadas tipo C_2 y C_2H [Gordillo-Vázquez, 2004]. La relación C/H en las especies precursoras es determinante en el contenido final de hidrógeno en las capas. Además, en el estudio teórico desarrollado por Gordillo-Vázquez *et al.* [Gordillo-Vázquez, 2004], se realiza una evaluación de la variación de concentración de las especies, formadas en descargas de RF de mezclas Ar/H₂/C₂H₂, variando la presión, potencia y flujo de gases. En este estudio, se muestra que en condiciones de baja presión (0.1 Torr), 300W de potencia y concentraciones altas de argón ([Ar]>86%; [H₂]= 4% y [C₂H₂]= 1-10%) se produce un aumento significativo de especies dicarbonadas tipo C_2 y C_2H en la descarga. Estas condiciones corresponden a las utilizadas en este trabajo para la formación de capas con nanopartículas esféricas de carbono con un tamaño medio entre 45 y 120 nm (figuras 4.11 y 4.12)). Desafortunadamente, en nuestras condiciones experimentales la concentración de hidrocarburo en la mezcla gaseosa es demasiado baja y no ha sido posible detectar el aumento de la concentración de las especies dicarbonadas, esperado según el modelo propuesto [Gordillo-Vázquez, 2004].

Además, comparando los resultados obtenidos por SEM, AFM y TEM de las capas depositadas a partir de metano y acetileno, se advierte que la diferencia fundamental entre ellos es la presencia de nanopartículas de carbono amorfo cuando se utiliza acetileno como fuente de los átomos de carbono. En este sentido, el estudio realizado por Hong [Hong, 2003] indica la formación espontánea de partículas de polvo en descargas RF de acetileno mientras que en el caso del metano es necesario inyectar

una cierta cantidad de acetileno a una potencia determinada, para conseguir la formación de dichas partículas [Hong, 2003; Berndt, 2003]. En el caso de los procesos con acetileno, como se ha observado por HRTEM, el depósito consiste en nanopartículas de carbono amorfo embebidas en una matriz también de carbono amorfo. Más aún, se ha observado que el tamaño de nanopartícula del depósito aumenta con el flujo o concentración de acetileno en la mezcla gaseosa. Aunque no hemos encontrado una explicación satisfactoria para justificar la diferencia detectada en el depósito cuando se utiliza diferente hidrocarburo de partida, sin embargo la formación de nanopartículas parece estar relacionado con las especies dicarbonadas C_2 y C_2H que se forman a partir de la molécula de acetileno. Otro aspecto que merece la pena destacar es el hecho de que en las condiciones de formación de las nanopartículas, hemos detectado la disminución de la temperatura electrónica del plasma, lo que ha sido previamente relacionado por Shimizu con la formación de polvo en el plasma [Shimizu, 2003].

Finalmente, se ha evaluado el comportamiento tribológico de las capas estudiadas y se puede concluir que la presencia de nanopartículas en la capa depositada le confiere una mejora apreciable de las propiedades mecánicas tanto en cuanto a dureza como en cuanto al coeficiente de fricción y muy especialmente en lo que se refiere al coeficiente de desgaste. La mejora del comportamiento tribológico de las capas, detectada en este estudio se ha atribuido a la formación del conjunto nanopartícula/matriz amorfa, lo que supone detecta un incremento apreciable de la resistencia mecánica del material respecto a la de ambos componentes ya que las posibles dislocaciones que se producen encuentran múltiples impedimentos para su propagación.

4.5 Referencias

A

- [**Adeba**, 2000]: P. Adeba Ramos, Ciencia e Ingeniería de la Superficie de los Materiales Metálicos, (CSIC) Cap. 27 (2000) 485.
- [**Albella**, 2003]: J.M. Albella, Láminas Delgadas y Recubrimientos. Preparación, propiedades y aplicaciones, (CSIC) Cap. 20 (2003) 515.
- [**Alonso**, 2002]: F. Alonso, R. Gago, I. Jiménez, C. Gómez-Aleixandre, U. Kreissig, J.M. Albella, Diamond Related Material 11 (2002) 1161.
- [**Amaratunga**, 1989]: G. Amaratunga, A. Putnis, K. Clay y W. Milne, Applied Physics Letters 55 (1989) 634.
- [**Auger**, 2004]: Tesis doctoral de María Angustias Auger Martínez, Recubrimientos duros basados en nitruros metálicos depositados mediante la técnica de sputtering magnetrón reactivo, Madrid, Marzo 2004.

B

- [**Behringer**, 1994]: K. Behringer y U. Fantz, Journal Physics D: Applied Physics 27 (1994) 2128.
- [**Berndt**, 2003]: J. Berndt, S. Hong, E. Kovacevic, I. Stefanivic J. Winter, Vacuum 71 (2003) 377.
- [**Bibinov**, 1998]: N. K. Bibinov, D. B. Kokh, N. B. Kolokolov, V. A. Kostenko, D. Meyer, I. P. Vinogradov y K. Wiesemann, Plasma Sources Science Technology 7 (1998) 298.
- [**Buckman**, 1985]: S. J. Buckman y A. V. Phelps, Journal Chemical Physics 82 (1985) 4999.

C

- [**Clay**, 1996]: K.J. Clay, S.P. Speakman, G.A.J. Amaratunga y S.R.P. Silva, Journal Applied Physics 79 (1996) 7227.

D

- [**Davies**, 1989]: D. K. Davies, L. E. Kline y W. E. Bies, Journal Applied Physics 65 (1989) 3311.
- [**Denysenko**¹, 2004]: I. B. Denysenko, S. Xu, J. D. Long, P. P. Rutkevych, N. A. Azarenkov y K. Ostrikov, Journal Applied Physics 95 (2004) 2713.

[**Denysenko**², 2004] I. B. Denysenko, M. Y. Yu, K. Ostrikov, N. A. Azarenkov y L. Stenflo, *Physics Plasmas* 11 (2004) 4959.

[**Deschenaux**, 1999]: C. Deschenaux, A. Affolter, D. Magni, C. Hollenstein y P. Fayet, *Journal Physics D: Applied Physics* 32 (1999) 1876.

[**Drawin**, 1967]: H. W. Drawin, 1967 Report No. EUR-CEA-FC 383 (revised).

F

[**Fujimoto**¹, 1979]: T. Fujimoto, *Journal of the Physical Society of Japan* 47 (1979) 273.

[**Fujimoto**², 1979]: T. Fujimoto, *Journal of the Physical Society of Japan* 47 (1979) 265.

G

[**Geraud-Grenier**, 2004]: I. Geraud-Grenier, V. Massereau-Guilbaud y A. Plain, *Surface Coating Technology* 187 (2004) 336.

[**Godyak**, 1990]: V. A. Godyak y R. B. Piejak, *Physics Review Letters* 65 (1990) 996.

[**Gordillo-Vázquez**, 2003]: F.J. Gordillo-Vázquez y J.M. Albella, *Journal Applied Physics* 94 (2003) 6085.

[**Gordillo-Vázquez**, 2004]: F.J. Gordillo-Vázquez y J.M. Albella, *Plasma Sources Science and Technology* 13 (2004) 50.

[**Goyette**, 1998]: A. N. Goyette, J. E. Lawler, L. W. Anderson, D. M. Gruen, T. G. McCauley, D. Zhou y A. R. Krauss, *Journal Physics D: Applied Physics* 31 (1998) 1975.

[**Griem**, 1997]: H. R. Griem, *Principles of Plasma Spectroscopy*, Cambridge University Press (1997).

[**Griffin**, 1995]: D. C. Griffin, M. S. Pindzola, T. W. Gorczyca y N. R. Badnell, *Physics Review A* 51 (1995) 2265.

[**Gruen**, 1994]: D. M. Gruen, S. Liu, A. R. Krauss, J. Luo y X. Pan, *Applied Physics Letters* 64 (1994) 1502.

H

[**Hayashi**, 1990]: M. Hayashi, *Electron collision cross sections determined from beam and swarm data by Boltzmann analysis in Nonequilibrium Processes in Partially Ionized Gases*, ed. Capitelli M and Bardsley J N, New York, Plenum (1990).

[**Henley**, 2004]: S.J. Henley, J.D. Carey, S.R.P. Silva, *Applied Physics Letters*, 85 (2004) 6236.

[**Herrera**, 1998]: A. Herrera y R. Martínez, Tablas para la determinación estructural por métodos espectroscópicos, Springer Tercera Edición (1998).

[**Herrero**, 2000]: P. Herrero, Ciencia e Ingeniería de la Superficie de los Materiales Metálicos, (CSIC) Cap. 28 (2000) 501.

[**Herzberg**, 1944]: G. Herzberg, Atomic Spectra and Atomic Structure, New York, Dover (1944).

[**Hong**, 2003]: S. Hong, J. Berndt y J. Winter, Plasma Sources Science and Technology 12 (2003) 46.

[**Hope**, 1987]: D. A. O. Hope, T. I. Cox y V. G. I. Deshmukh, Vacuum 37 (1987) 275.

[**Hopf**, 2000]: C. Hopf, T. Schwarz, W. Jacob y A. von Keudell, Journal of Applied Physics 87 (2000) 2719.

K

[**Kreissig**, 1998]: U. Kreissig, S. Grigull, K. Lange, P. Nitzsche y B. Schmidt, Nuclear, Instruments Methods B 136-138 (1998) 674.

[**Kurucz**]:Kurucz(<http://cfa-www.harvard.edu/amdata/ampdata/kurucz23/sekur.html>)

L

[**Lai**, 2001]: K.H. Lai, C.Y. Chan, M.K. Fung, I. Bello, C.S. Lee y S.T. Lee, Diamond and Related Materials 10 (2001) 1862.

[**Lieberman**, 1994]: M. A. Lieberman y A. J. Lichtenberg, Principles of Plasma Discharges and Materials Processing, John Wiley and Sons, NY (1994).

[**Liu**, 1997]: S. Liu y S. Gangopadhyay, Physics Review B 55 (1997) 13020.

[**Lombardi**, 2004]: G. Lombardi, K. Hassouni, F. Bénédic, F. Mohasseb, J. Röpcke y A. Gicquel, Journal Applied Physics 96 (2004) 6739.

[**López**, 2002]: J. M. López, F. J. Gordillo-Vázquez y J. M. Albella, Applied Surface Science 185 (2002) 321.

[**Lorenzo**, 1999]: V. Lorenzo y J.M. Pereña, Current Trends. Polymeric Science 4 (1999) 65.

[**Ludwig**, 1984]: R.L. Ludwig, Transmission Electron Microscopy. Springer-Verlag Berlin 1984.

M

[**Martín-Gago**, 2003]: J.A. Martín-Gago, Láminas Delgadas y Recubrimientos. Preparación, propiedades y aplicaciones, (CSIC) Cap. 19 (2003) 495.

[**McCaughey**, 1991]: M. J. McCaughey y M. J. Kushner, *Journal Applied Physics* 69 (1991) 6952.

[**Mermet**, 1987]: J. M. Mermet, *Spectroscopic Diagnostic Basic Concepts, Inductively Coupled Plasmas. Emission Spectroscopy vol 2*, editorial Boumans P W J M, New York, Wiley (1987).

[**Mulh**, 1999]: S. Mulh y J.M. Mendez, *Diamond and Related materials* 8 (1999) 1809.

O

[**Oliver**, 1992]: W.C. Oliver y G.M. Pharr, *Journal Material Research* 7 (1992) 1564.

P

[**Paik**, 2004]: N. Paik, *Applied Surface Science* 226 (2004) 412.

[**Pandey**, 2004]: M. Pandey, D. Bhattacharyya, D.S. Patil, K. Ramachandran y N. Venkatramani, *Surface Coatings and Technology* 182 (2004) 24.

[**Pocsik**, 2003]: I. Pocsik, M. Veres, M. Füle, M. Koos, J. Kokavecz, Z. Toth y G. Radnoczi, *Vacuum* 1 (2003) 171.

R

[**Reimer**, 1985]: L. Reimer, *Scanning Electron Microscopy. Springer Series in Optical Sciences*, volumen 45. Springer-Verlag Berlin 1985.

[**Robertson**, 1993]: J. Robertson, *Philosophical Transactions of the Royal Society London Serie A* 342 (1993) 277.

[**Robertson**, 2002]: J. Robertson, *Materials Science and Engineering R* 37 (2002) 129-281.

[**Rusli**, 1998]: Rusli, S.F. Yoon, H. Yang, J. Ahn, Q. Zhang, Y.S. Wu y W.L. New; *Journal Applied physics* 84 (1998) 5277.

S

[**Schulz-von der Gathen**, 2001]: V. Schulz-von der Gathen, J. Röpcke, T. Gans, M. Käning, C. Lukas y H. F. Döbele, *Plasma Sources Science and Technology* 10 (2001) 530.

[**Shimizu**, 2003]: T. Shimizu, S. Lizuka, K. Kato y N. Sato, *Plasma Sources Science and Technology* 12 (2003) S21.

[**Stewart**, 2002]: R. S. Stewart y D. J. Smith, *Journal Physics D: Applied Physics* 35 (2002) 1777.

[**Sun**, 2000]: Z.Sun, C.H. Lin, L.Lee, J.R. Shi, B.K. Tay y X. Shi, Journal of Applied Physics, 87 (2000) 8122.

V

[**Van der Mullen**, 1990]: J. J. A. M. van der Mullen, Physics Rep. 191 (1990) 109.

[**Van der Sijde**, 1990] B. van der Sijde B y J. J. A. M. van der Mullen, Journal Quantity Spectroscopy Radiation Transfer 44 (1990) 39.

[**Vázquez**, 2003]: L. Vázquez, Láminas Delgadas y Recubrimientos. Preparación, propiedades y aplicaciones, (CSIC) Cap. 13 (2003) 337.

[**Veprek**, 1995]: S. Veprek y S. Teiprich, Thin Solid Films, 268 (1995) 64.

W

[**Wang**, 1997]: D. Wang y J. Q. Dong, Journal Applied Physics 81 (1997) 38.

[**Wei**, 2001]: A. Wei, D. Chen, Y. Zhou, P. Lin, Z. Yang y J. Fan, Materials Chemistry and Physics 70 (2001) 245.

[**Wittling**, 1995]: M. Wittling, A. Bendavid, P.J. Martín y M.V. Swain, Thin Solid Films 270 (1995) 283.

Y

[**Yoon**, 1999]: S.F. Yoon, Rusli, J. Ahn, Q. Zhang, C.Y. Yang, H. Yang y F. Watt, Thin Solids Films 340 (1999) 62.

[**Yu**, 2002]: G.Q. Yu, S.H. Lee, H.D. Na, H.S. Park y J.J. Lee, Surface Coatings Technology 154 (2002) 68.

Capítulo 5

Nitruro de carbono amorfo hidrogenado

5.1 Introducción

Uno de los objetivos principales de este trabajo es la preparación de películas delgadas de nitruro de carbono mediante ECR-CVD a partir de mezclas $\text{CH}_4/\text{Ar}/\text{N}_2$. En este capítulo se muestran los resultados más importantes relacionados con el crecimiento y caracterización de estos materiales. En primer lugar, se presenta el estudio del proceso de síntesis, donde se establece el mecanismo de activación de las moléculas de metano en las diferentes condiciones del proceso así como los procesos de ataque que tienen lugar durante el proceso de deposición. En los apartados siguientes se muestran los resultados más importantes obtenidos en la caracterización de las películas mediante el análisis de la composición, estructura de enlaces y morfología de los materiales depositados. Finalmente se propone el mecanismo de formación de las capas durante el proceso de crecimiento del material.

5.2 Preparación de capas de nitruro de carbono amorfo hidrogenado por ECR-CVD

En primer lugar se presentan los resultados obtenidos sobre en el estudio del efecto de la potencia de la descarga y presión en el proceso de síntesis de las capas de nitruro de carbono a partir de mezclas $\text{CH}_4/\text{Ar}/\text{N}_2$. Como se muestra a continuación, ambos parámetros tienen un efecto directo en la cantidad de especies generadas en el plasma. Por otra parte, la composición de la mezcla gaseosa determina el tipo y concentración de especies presentes en la descarga. Es por ello que una parte importante de este trabajo se ha centrado en el estudio de la influencia de la composición de la mezcla en el proceso de crecimiento. Tras el estudio de la influencia de la concentración de metano, suministrador de los átomos de carbono, en la velocidad de formación del material, se muestra un análisis detallado del proceso de activación de las moléculas de hidrocarburo mediante colisiones con especies de argón y nitrógeno, estudiando en este caso el efecto de la relación N_2/Ar sobre el mecanismo de activación del metano. Por último, es importante señalar que existen especies nitrogenadas, generadas y activadas en el plasma, que actúan como agentes de ataque sobre el material depositado. Ambos

procesos (formación y ataque) compiten durante la síntesis del nitruro de carbono y el balance entre ambos controla finalmente tanto la cinética de crecimiento como también las características del material depositado.

5.2.1 Efecto de la potencia de la descarga

En los procesos de CVD asistido por plasma, la potencia de la descarga está directamente relacionada con la energía que se suministra al sistema [Lieberman, 1994; Rusli, 1998]. En este apartado, se muestra la influencia de este parámetro en la síntesis de películas de nitruro de carbono. Las condiciones experimentales de este estudio se encuentran detalladas en la tabla 5.1.

[Ar] (sccm)	[N ₂] (sccm)	[CH ₄] (sccm)	Presión (mTorr)	Potencia (W)
30	70	10	22	210
30	70	10	22	200
30	70	10	22	150
30	70	10	22	100
30	70	10	22	50

Tabla 5.1- Condiciones experimentales utilizadas para estudiar la influencia de la potencia en la síntesis de películas de nitruro de carbono.

En las figuras 5.1 (a) y (b) se muestra la variación de la intensidad total del espectro OES y de la velocidad de deposición con la potencia. Como puede observarse ambos parámetros aumentan de forma similar al aumentar la potencia de la descarga, lo que sugiere una fuerte interrelación entre ellos.

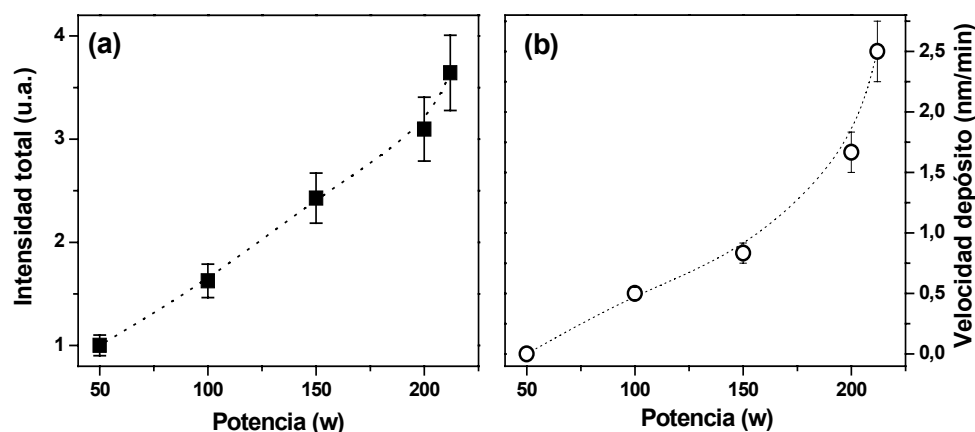


Figura 5.1- (a) Intensidad total del espectro OES y (b) velocidad de deposición obtenida para muestras depositadas con diferentes valores de potencia.

Como es sabido cuando se produce una descarga, los electrones absorben la energía suministrada por la fuente de microondas [Rusli, 1998], perdiéndola posteriormente se intercambia mediante colisiones inelásticas con las especies del plasma. El aumento de la potencia de la descarga supone un incremento de la energía electrónica, que finalmente conduce a un mayor número de especies excitadas [Yoon, 2000]. En el análisis del plasma, este hecho supone un aumento de la intensidad total del espectro OES, como en efecto ha sido detectado. Así mismo, teniendo en cuenta que las especies excitadas participan en el crecimiento del nitruro de carbono, el aumento de su concentración en el plasma por efecto de la potencia justifica el incremento en la velocidad de deposición detectada cuando la potencia de la descarga adquiere valores más altos.

5.2.2 Efecto de la presión

La presión en el interior del reactor durante el proceso de deposición determina el recorrido libre medio de las especies presentes en el plasma, por lo cual resulta un parámetro decisivo en los procesos de intercambio energético que se producen en la descarga [Lieberman, 1994; Clay, 1996]. Por este motivo, para determinar el mecanismo de crecimiento de las capas es importante conocer con detalle la influencia de la presión. En la tabla 5.2 se describen las condiciones experimentales utilizadas en este estudio.

[Ar] (sccm)	[N ₂] (sccm)	[CH ₄] (sccm)	Presión (mTorr)	Potencia (W)
30	70	10	40	210
30	70	10	35	210
30	70	10	25	210
30	70	10	22	210
30	70	10	16	210
30	70	10	14	210

Tabla 5.2- Condiciones experimentales del estudio de la influencia de la presión en la síntesis de nitruro de carbono.

En las figuras 5.2 (a) y (b) se muestra la variación de la intensidad total del espectro OES y la velocidad de deposición con la presión. De nuevo, en ambos casos se detecta un comportamiento similar, disminuyendo tanto la intensidad total de emisión como la velocidad de deposición cuando la presión aumenta en el intervalo 10-40 mTorr.

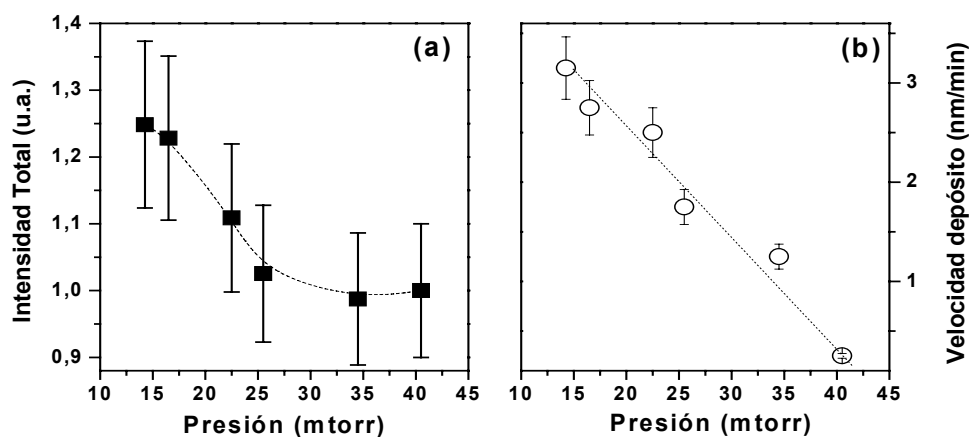


Figura 5.2- (a) Intensidad total del espectro OES y (b) velocidad de deposición obtenida para muestras depositadas a presiones diferentes

El aumento de la presión lleva consigo la disminución del recorrido libre medio tanto de los electrones como del resto de las especies presentes en el plasma, ya que aumenta la probabilidad de choque entre ellos. En el caso de colisiones en las que están involucrados los electrones presentes en el plasma, si la colisión tiene lugar antes de alcanzar la energía suficiente, no se alcanza la excitación de la especie que interviene en la colisión y por tanto al aumentar la presión se producirá una disminución del número

de especies excitadas [Jacob, 1993; Clay, 1996]. Por otra parte, en el caso de colisiones entre especies previamente excitadas en el plasma, la desexcitación por colisión produce una disminución en el número de especies que emiten fotones en el rango OES estudiado. En cualquier caso, la disminución en la concentración de especies excitadas al aumentar la presión explica tanto la disminución de la intensidad total del espectro de emisión como la reducción en la velocidad de formación de la capa, ambas detectadas cuando aumenta la presión durante el proceso de deposición.

5.2.3 Influencia de la concentración de metano

En las mezclas CH₄/N₂/Ar utilizadas en este estudio, las moléculas de metano (CH₄) suministran los átomos de carbono necesarios para formar el depósito y por tanto en una primera etapa nos planteamos el estudio del efecto de la concentración de este gas en el proceso de deposición. Para ello se han realizado una serie de experimentos variando el flujo de hidrocarburo, manteniendo al mismo tiempo el flujo de argón y el flujo total de la mezcla constantes (50 y 66 sccm respectivamente). Las condiciones de este estudio se encuentran detalladas en la tabla 5.3.

[Ar] (sccm)	[N ₂] (sccm)	[CH ₄] (sccm)	Presión (mTorr)	Potencia (W)
50	0	15	10	210
50	3	13	10	210
50	6	10	10	210
50	9	7	10	210
50	12	4	10	210
50	14	2	10	210

Tabla 5.3- Condiciones experimentales utilizadas en el estudio del efecto de la concentración metano en la síntesis de nitruro de carbono.

En la figura 5.3 se muestra la variación de la velocidad de deposición con la concentración de metano en la mezcla gaseosa ($[\text{CH}_4]/([\text{Ar}]+[\text{N}_2])$). Como se observa en la figura, la velocidad de deposición aumenta de forma exponencial con la concentración de metano en la mezcla gaseosa.

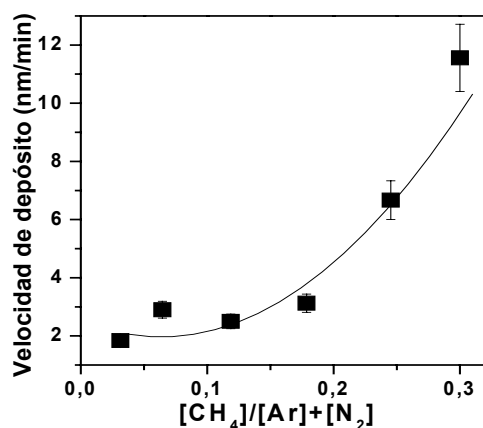


Figura 5.3- Velocidad de depósito frente a la concentración de metano en la mezcla gaseosa.

Las especies carbonadas procedentes de la excitación-disociación de las moléculas de metano son precursoras de las capas de nitruro de carbono [Gómez-Aleixandre, 1993; Camero¹, 2003]. Por tanto, el aumento del contenido de metano en la mezcla gaseosa, lleva consigo una mayor concentración de especies precursoras en el plasma produciendo un aumento en la velocidad de formación de las capas. Por otra parte, la disminución de metano en estos experimentos coincide con un aumento de la concentración de nitrógeno en la mezcla gaseosa y, como consecuencia, el plasma se enriquece en especies nitrogenadas procedentes de la activación del nitrógeno molecular. Como se muestra más abajo, estas especies nitrogenadas, principalmente los átomos de nitrógeno resultantes de la disociación de la molécula N_2 , producen el ataque del depósito, lo que finalmente conduce a velocidades de deposición todavía más bajas que las que corresponderían a la concentración de metano utilizada [Rodil, 2000] (en la figura 5.3, zona de bajas concentraciones de metano).

5.2.4 Mecanismo de activación de las moléculas CH₄

5.2.4.1 Agentes activantes: nitrógeno y argón

En los apartados anteriores 5.2.1 y 5.2.2, se ha mostrado que existe una estrecha relación entre la intensidad total del espectro de emisión y la velocidad de deposición de las capas de nitruro de carbono. Además, como ya se ha mencionado a lo largo de esta Memoria (capítulo 3), en las condiciones requeridas para la formación de las capas, la concentración de metano es baja (2-10%) y como consecuencia no es posible detectar por OES variaciones de las líneas procedentes de la desexcitación de las especies carbonadas. Por todo ello, para estudiar el mecanismo de formación de las capas de nitruro de carbono nos propusimos realizar un análisis detallado comparando los espectros de emisión de descargas producidas en diferentes condiciones y , en particular, de las líneas de emisión asociadas a especies procedentes de argón y nitrógeno molecular, que necesariamente deben estar involucradas en la activación de las moléculas de metano. Como se muestra a continuación, a partir de los resultados obtenidos ha sido posible establecer el mecanismo de activación de la molécula de metano que tras su disociación conduce finalmente a la formación del nitruro de carbono.

Comparando los espectros de emisión de las descargas ECR de mezclas Ar/CH₄ y N₂/CH₄ (figura 5.4 (a) y (b)) con los espectros patrón de Ar y N₂, se observa que las líneas Ar* (811.8 nm) [Bogaerts, 1998] y N₂* (359 nm) [Liu, 1993] son las más afectadas por la incorporación del hidrocarburo a la descarga. Cuando se añade CH₄ a una descarga de argón, la intensidad de la mayoría de las líneas de argón en el espectro OES no se ven afectadas de forma apreciable ($\Delta < 15\%$) mientras que la intensidad de la línea Ar* (811.8 nm) disminuye aproximadamente un 72%. De forma similar, en el caso de la descarga N₂/CH₄, únicamente se observa una disminución considerable (~ 60%) en la intensidad de la línea de N₂* (359 nm) cuando se añade CH₄ a la descarga de nitrógeno [Camero², 2003].

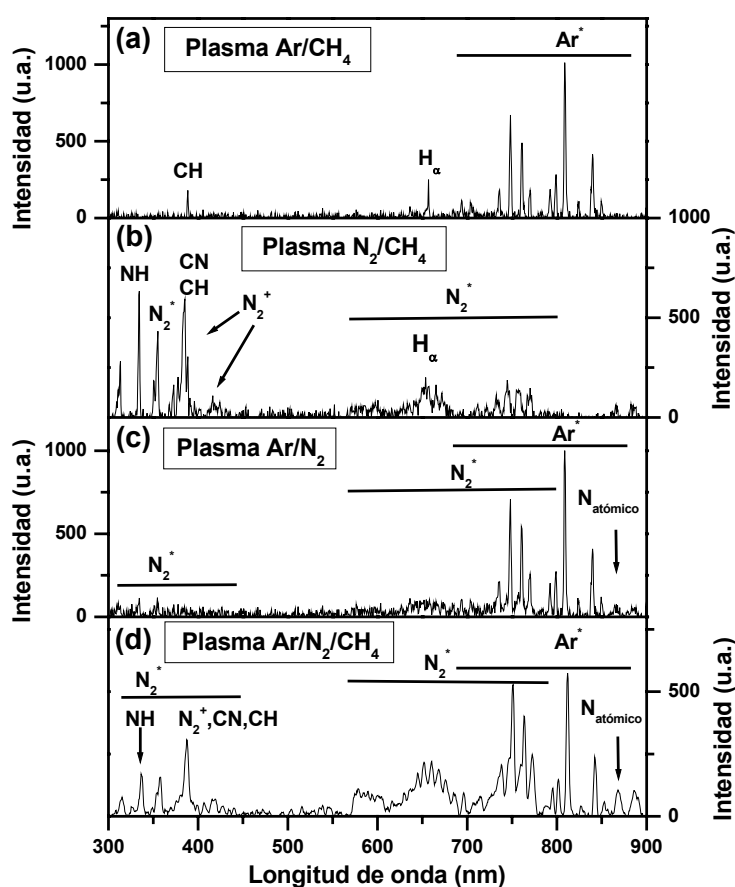
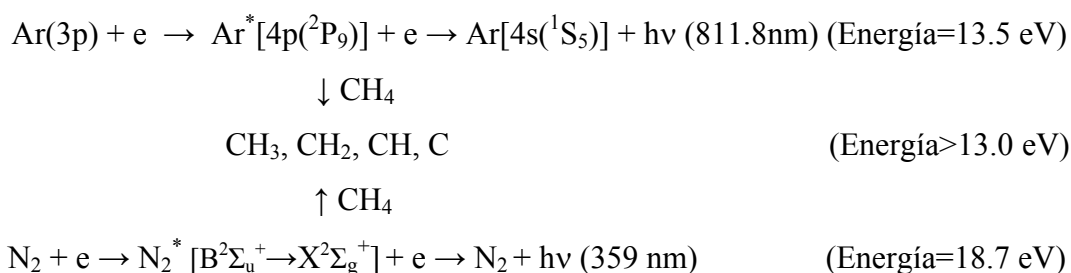


Figura 5.4- Espectro OES de diferentes plasmas: **(a)** Ar/CH₄ (35:15), **(b)** N₂/CH₄ (35:15), **(c)** Ar/N₂ (35:15) y **(d)** Ar/N₂/CH₄ (35:3:13).

Por tanto, las especies Ar* y N₂* están directamente involucradas en el proceso de activación de las moléculas de metano [Camero², 2003]. En ambos procesos de desexcitación, el valor de la energía de los fotones emitida es superior a la energía de disociación del metano por lo que la disminución de la intensidad de estas líneas de emisión detectada al añadir metano, se ha atribuido a la transferencia de energía mediante procesos de colisión inelástica tipo Penning entre estas especies y las moléculas del hidrocarburo [Camero, 2004]. A continuación se muestra el esquema de los procesos de excitación-desexcitación de los átomos Ar y moléculas N₂ así como el de activación de la molécula de metano por colisión inelástica tipo Penning con las especies previamente excitadas:



En la mezcla utilizada en este trabajo para la síntesis de nitruro de carbono (Ar/N₂/CH₄), están presentes ambos los gases Ar y N₂, por lo que parece interesante señalar la fuerte disminución, detectada en las descargas Ar/N₂ (figura 5.4 (c)), de la intensidad total del espectro OES respecto a los espectros de los gases puros. Esta disminución en la intensidad total de emisión se ha explicado como debida a procesos de intercambio energético entre especies excitadas de argón y nitrógeno [Lieberman, 1994], así como a procesos de activación competitiva entre ambos gases activantes [Fan, 1998].

Finalmente, en la figura 5.4 (d) se muestra un espectro de emisión típico de una mezcla Ar/N₂/CH₄, donde se observan líneas asociadas a especies excitadas de argón (rango 696-842 nm) [Bogaerts, 1998], junto a señales correspondientes a especies nitrogenadas (primera serie positiva ((540, 580, 650, 750 nm), segunda serie positiva (316, 337, 380, 420 nm), primer sistema negativo (391 y 428 nm) y nitrógeno atómico (868 nm)) [Liu, 1993; Vaudo, 1994; Clay, 1996]. Además, también se han detectado dos líneas a 337 y 389 nm, atribuidas a especies NH y CN respectivamente [Clay, 1996]. La línea a 389 nm puede tener una pequeña contribución de la especie CH (388 nm) [Gómez-Aleixandre, 1993], aunque dada la baja concentración de metano en las mezclas estudiadas, su aportación se considera despreciable respecto a la intensidad de la línea CN.

Teniendo en cuenta esta asignación de las líneas de emisión del espectro, en los apartados siguientes se mostrarán los resultados obtenidos en el estudio de los posibles procesos de activación de la molécula de metano.

5.2.4.2 Influencia de la concentración de gases activantes en el mecanismo de activación de metano. Procesos de ataque químico

Para profundizar en el estudio del mecanismo de activación de las moléculas de metano, se han realizado dos series de experimentos manteniendo constante el flujo de metano y variando la concentración de argón o de nitrógeno en la descarga. En la serie 1, se mantuvieron constantes los flujos de metano y argón (10 y 30 sccm, respectivamente) y el flujo de nitrógeno varió en el rango 30-120 sccm, mientras en la serie 2 el flujo de argón varió en el rango 0-60 sccm permaneciendo constantes los flujos de los otros dos gases ($[N_2]=90$ sccm y $[CH_4]=10$ sccm). En todos los experimentos la presión (~ 25 mTorr) y la potencia de la descarga (210 W) permanecieron constantes durante el proceso de deposición.

En la figura 5.5 se presenta la variación de la velocidad de deposición con la relación $r=[CH_4]/([Ar]+[N_2])$ para las dos series estudiadas. De forma general, se observa que al aumentar la concentración de metano en ambos casos se produce el aumento de la velocidad de depósito [Camero¹, 2003]. Como era de esperar, estos resultados coinciden con el ya descrito en el apartado anterior para mezclas gaseosas con concentraciones crecientes de metano.

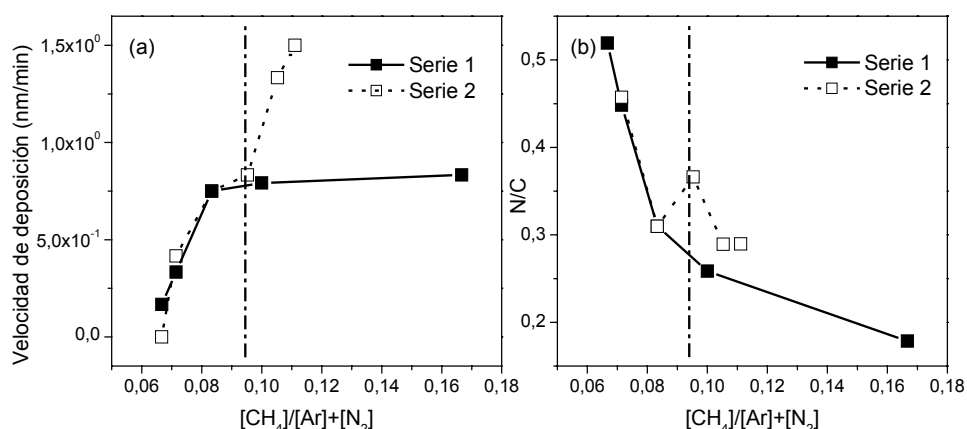


Figura 5.5 - (a) Velocidad de depósito y (b) relación N/C frente a $[CH_4]/([Ar]+[N_2])$.

Un análisis detallado de la figura 5.5, muestra la existencia de dos zonas bien diferenciadas en función del contenido de metano en la mezcla gaseosa. En la zona con valores de $r < 0.095$, se observa una variación similar de la velocidad de deposición y relación N/C (obtenida a partir de medidas ERDA) para ambas series, lo que sugiere que el mecanismo de deposición es independiente del tipo de gas que activa las moléculas de metano (N_2 ó Ar). Además, en esta zona de valores bajos de r , se ha observado la intensificación de los procesos de ataque del depósito lo que justificaría aún más la baja velocidad de deposición detectada para estas condiciones de deposición [Rodil, 2000].

Por el contrario, para valores de la relación $r > 0.095$ se detecta un comportamiento muy diferente de la velocidad de deposición con la concentración de metano. Así, cuando la relación N_2/Ar es superior a 3 (serie 2, $r > 0.095$), la velocidad de deposición es alta y sin embargo en el caso en que $N_2/Ar < 3$ (serie 1, $r > 0.095$) la velocidad alcanza un valor de saturación relativamente bajo. Si nos fijamos ahora en las variaciones de la composición del plasma, detectadas por OES, para las diferentes condiciones de deposición, se observa (ver figura 5.6) que la relación entre la intensidad de las líneas de emisión correspondientes a las especies N_2^* y Ar^* (359 nm y 811.8 nm, respectivamente), directamente involucradas en la activación de las moléculas de metano, varía también de forma muy diferente con la relación de flujos. Como puede verse en la figura, la señal N_2^* puede llegar a ser seis veces superior a la del argón cuando $N_2/Ar > 3$ (serie 2) mientras que cuando $N_2/Ar < 3$ (serie 1) la línea Ar^* es mucho más intensa que la de nitrógeno. Por tanto, se puede considerar que en el caso de mezclas ricas en nitrógeno ($N_2/Ar > 3$) la especie activante principal es N_2^* , mientras en las otras condiciones la especie dominante es Ar^* . Por consiguiente, concluimos que la relación de flujos N_2/Ar controla el gas activante principal y por tanto tiene una fuerte influencia en el proceso de deposición (figura 5.5 (a) y (b)). Cuando la relación N_2/Ar es superior a 3 (serie 2, $r > 0.095$), las especies que intervienen preferentemente en el proceso de activación del metano son las especies nitrogenadas, mientras que cuando esta relación es menor de 3 (serie 1), son las especies argón excitadas las principalmente involucradas. Un aspecto importante que interesa señalar es que de acuerdo con la figura 5.5, cuando la activación de las moléculas de metano se produce por colisión con especies nitrogenadas, el valor de la

velocidad de deposición y la relación N/C son mayores que los obtenidos cuando el argón actúa como activante principal.

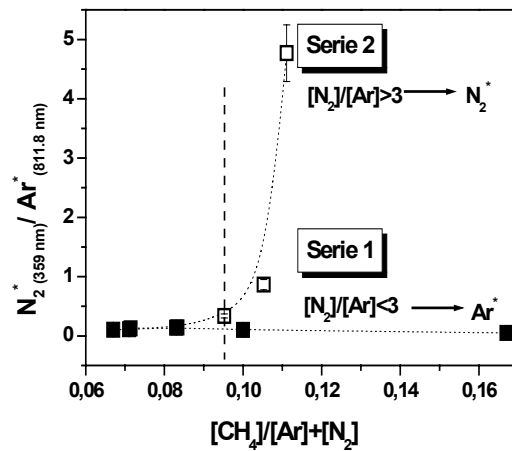


Figura 5.6 - Relación de intensidades $[N_2^*(359\text{nm})]/[Ar^*(811\text{nm})]$ obtenidas por OES para las dos series.

Por último, es importante destacar que, en la zona de bajas concentraciones de metano (figura 5.5, $r < 0.095$), se han detectado irregularidades en la superficie del material como resultado del probable ataque químico durante el proceso de crecimiento de las capas. Por tanto, estos procesos de ataque contribuyen aún más a la reducción en la velocidad de deposición observada en estas condiciones de baja concentración de metano. Los procesos de ataque en este tipo de descargas son habitualmente asociados a la presencia de especies nitrogenadas [Hong, 1999; Godet, 2002] y en nuestro caso hemos considerado el nitrógeno atómico, como principal causante del ataque de la capa de nitruro de carbono previamente depositado. En efecto, en la figura 5.7 se muestra el aumento de la intensidad de la línea de emisión correspondiente al N (868 nm) cuando la concentración de metano disminuye, por lo que se puede considerar que al disminuir la concentración de metano en la mezcla gaseosa se produce la intensificación del proceso de ataque debido al aumento del contenido de nitrógeno atómico en el plasma. Finalmente, como también se muestra en la figura 5.7, la intensidad de la línea de emisión de especies CN (389 nm) aumenta al disminuir la concentración de metano lo que se interpreta como debido a la formación de especies CN volátiles resultado del ataque del nitruro de carbono por los átomos de nitrógeno [Hong, 1999; Godet, 2002].

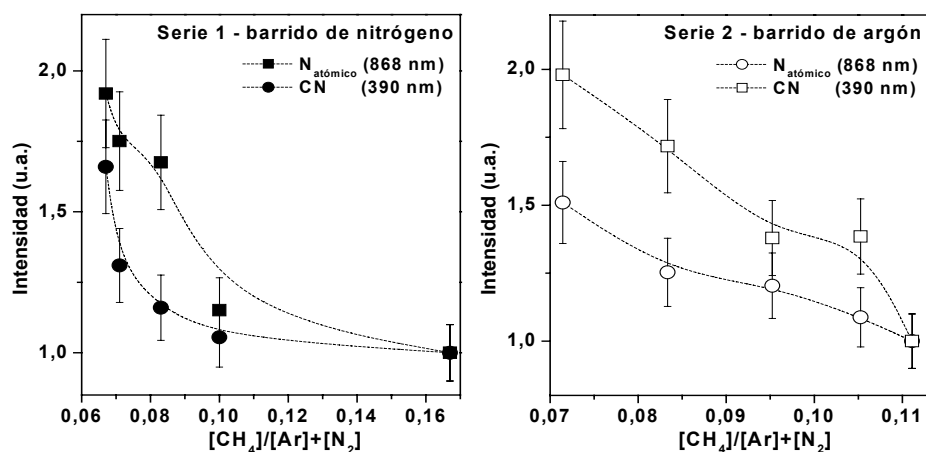


Figura 5.7 - Intensidad de la línea OES de nitrógeno atómico (868 nm) y CN (390 nm) obtenida para diferentes valores de la relación. $[CH_4]/([Ar]+[N_2])$.

Como conclusión, en descargas con baja concentración de metano ($[CH_4]/([Ar]+[N_2]) < 0.095$), se produce la activación total de las moléculas de metano presentes en la cámara, e independientemente del tipo de gas activante se obtienen películas de nitruro de carbono hidrogenado con alto contenido de nitrógeno y velocidades de deposición muy bajas [Camero¹, 2003]. Sin embargo, al aumentar la concentración de metano en la mezcla gaseosa, el proceso de deposición así como la composición del material obtenido dependen del gas activante principal N₂ ($N_2/Ar > 3$) ó Ar ($N_2/Ar < 3$). Así, cuando el metano es activado preferentemente por colisión con especies nitrogenadas ($N_2/Ar > 3$), se obtienen, a velocidades de deposición más altas, películas de nitruro de carbono con mayor contenido de nitrógeno.

5.3 Caracterización de las capas de nitruro de carbono

En los siguientes apartados se presentan los resultados obtenidos en la caracterización morfológica, estructural y composicional de las películas de nitruro de carbono hidrogenado depositadas mediante ECR-CVD. Los resultados han permitido establecer un modelo de crecimiento de las capas que explica las diferencias detectadas en sus características estructurales y morfológicas dependiendo de las condiciones de preparación.

5.3.1 Composición del material

La composición de las capas de nitruro de carbono se ha determinado mediante la técnica ERDA, que suministra información cualitativa y cuantitativa de los elementos presentes en la película. Este estudio ha sido realizado utilizando las películas depositadas en el estudio de la influencia de la concentración de metano sobre la velocidad de deposición del apartado 5.2.3 (tabla 5.3).

[Ar]	[N ₂]	[CH ₄]	H%	C%	N%	O%
50	0	15	39.1	60.3	0	0.5
50	3	13	42.5	53.7	3.3	0.5
50	6	10	45.1	49.1	5.1	0.7
50	9	7	44.8	46.1	7.9	1.2
50	12	4	44.2	43.1	11.2	1.5
50	14	2	40.0	39.3	18.8	1.9

Tabla 5.4– Composición de las muestras de nitruro de carbono depositadas variando la concentración de nitrógeno y metano en la mezcla gaseosa.

Como se observa en la tabla 5.4, el contenido de nitrógeno en las capas depositadas aumenta con el flujo de nitrógeno molecular en la mezcla gaseosa. Por otra parte, las películas presentan un elevado contenido de hidrógeno (~40 %) que no varía de forma apreciable con la composición de la mezcla gaseosa. Como se analiza en detalle en el siguiente apartado, los átomos de hidrógeno se incorporan como radicales CH_x y/o NH_x, procedentes de intermedios de reacción hidrogenados formados en el plasma. Por último, interesa señalar que el pequeño porcentaje de oxígeno detectado se atribuye a la contaminación atmosférica que sufre el material cuando se expone al aire. Probablemente, el vapor de agua se introduce en la estructura de la película mediante la formación de enlaces de hidrógeno con los átomos de nitrógeno [Alvarez, 1998; Mulh, 1999; Rodil, 2002], lo que explicaría el aumento del contenido de oxígeno detectado en la película cuando se incrementa el porcentaje de nitrógeno del material.

5.3.2 Caracterización estructural: Tipo de enlaces y estructura atómica

De acuerdo con resultados de otros autores [Silva, 1997; Rodil, 2000], la incorporación de átomos de nitrógeno en este tipo de materiales produce importantes cambios en su estructura. En este apartado se muestra un estudio detallado de la estructura de las muestras depositadas, realizado mediante espectroscopía infrarroja y XANES. Este estudio muestra los tipos de enlaces presentes en las películas de nitruro de carbono, así como la influencia del contenido de nitrógeno sobre la estructura del material. Interesa señalar que este trabajo es uno de los primeros estudios XANES realizados en películas de nitruro de carbono hidrogenado.

Espectroscopía infrarroja (IR)

El espectro de absorción infrarroja proporciona información cualitativa sobre el tipo de enlaces presentes en la muestra analizada, mediante el análisis e identificación de las bandas de absorción. Además, la intensidad de estas bandas proporciona información semi-cuantitativa del número de enlaces presentes en el depósito.

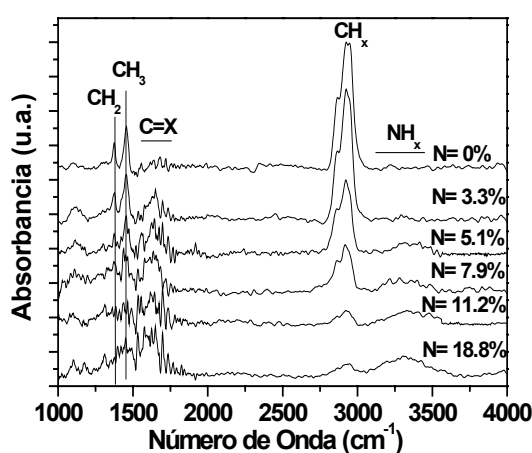


Figura 5.8 – Espectros IR de muestras de nitruro de carbono con distinto contenido de nitrógeno.

Las muestras depositadas en las condiciones del apartado anterior (tabla 5.3) han servido para evaluar la influencia del contenido de nitrógeno sobre la estructura del material. En la figura 5.8 se muestran los espectros infrarrojo de las capas con diferente

porcentaje de nitrógeno, donde se observa las bandas de absorción típicas del nitruro de carbono [Yoon, 1999]. Como ya se mencionó en el capítulo 3, el espectro infrarrojo de películas de nitruro de carbono presenta bandas de absorción relacionadas con grupos amino ($\nu_{\text{NH}}=3300\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$) [Silva, 1997; Yoon, 1999], grupos hidrocarbonados ($\nu_{\text{CH3simétrica}}=2865\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{CH2asimétrica}}=2920\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{CH2olefínica}}=2960\text{ cm}^{-1}$, $\delta_{\text{CH3}}=1370\text{ cm}^{-1}$ y $\delta_{\text{CH2}}=1453\text{ cm}^{-1}$) [Liu, 1997; Herrera, 1998] y bandas correspondientes a la vibración de dobles enlaces entre átomos de carbono o bien entre carbono y nitrógeno ($\nu_{\text{C=C}}=1690\text{-}1635\text{ cm}^{-1}$ y $\nu_{\text{C=N}}=1725\text{-}1625\text{ cm}^{-1}$) [Yoon, 1999; Herrera, 1998]. A partir de los espectros IR, en la figura 5.9 se ha representado la variación de la intensidad de las bandas correspondientes a los grupos NH_x ($3300\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$), CH_x ($2800\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$) y C=X (X=C y N) ($1600\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$) en función del contenido de nitrógeno de las películas.

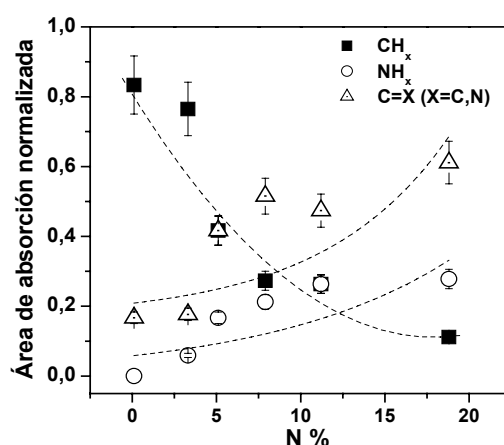


Figura 5.9 – Área de las bandas de absorción CH_x , NH_x y C=X (X=C,N) frente al contenido de nitrógeno en el depósito.

Como puede verse en la figura 5.9, al aumentar el contenido de nitrógeno en la película, disminuye la intensidad de la banda CH_x ($2800\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$), al mismo tiempo que aumenta la intensidad de la banda correspondiente a los grupos NH_x ($3200\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$) y C=C/C=N ($1600\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$). Por tanto, los átomos de nitrógeno se incorporan en el material como grupos amino o grupos C=N . Teniendo en cuenta que, como se ha mostrado en el apartado anterior, el porcentaje de hidrógeno no cambia con la cantidad de nitrógeno incorporado, y por otra parte la formación de grupos NH_x coincide con la desaparición de grupos CH_x , proponemos que el aumento del contenido de nitrógeno en la capa se produce en parte por sustitución de grupos hidrocarbonados (CH_x) por grupos

amino (NH_x). Por tanto, la adición de nitrógeno produce cambios en la composición (N/C) y especialmente en la forma de incorporación de los átomos de hidrógeno. Además del aumento de la banda asociada a los grupos amino, el aumento detectado en la intensidad de la banda $1600\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ (C=C y C=N) con el contenido de nitrógeno, ha sido atribuido a la estabilización de los dobles enlaces por efecto de la incorporación de nitrógeno en la estructura del material [Silva, 1997; Rodil, 2000]. Los resultados IR no permiten distinguir entre ambas contribuciones (C=C y C=N) a la banda de absorción, por lo que es difícil establecer si al aumentar el contenido de nitrógeno aumenta la formación de alguno de ellos o de ambos. Como se muestra en el siguiente apartado, la técnica XANES resulta fundamental para este análisis, ya que es capaz de detectar, en lo que se refiere a estos enlaces, el aumento de enlaces C=N en paralelo con la disminución de enlaces C=C cuando la película se enriquece en nitrógeno.

Espectroscopía de absorción de rayos X en el borde cercano (XANES)

La espectroscopía de absorción de rayos X cercana al borde (XANES) se utiliza para la determinación de estados electrónicos vacíos de múltiples materiales. En nuestro caso, la técnica XANES permite obtener información del tipo de enlace entre átomos de carbono y nitrógeno presentes en la estructura de las películas de nitruro de carbono estudiadas [Stöhrs, 1992]. Además, esta técnica permite distinguir con facilidad los enlaces π , presentes en la estructura gráfica del material, de los enlaces σ entre un mismo tipo de átomos. Por tanto, XANES se presenta como una técnica complementaria a la espectroscopía infrarroja para realizar el estudio estructural de las películas de nitruro de carbono.

La técnica XANES es una de las técnicas utilizadas para analizar la estructura de las películas de nitruro de carbono sin hidrógeno, obtenidas por técnicas de deposición física en fase de vapor, en las que no se usan reactivos hidrogenados [Jiménez, 2001]. Los posibles enlaces presentes en este tipo de materiales se reducen a combinaciones tipo sp^3 , sp^2 y sp^1 entre átomos de carbono y nitrógeno. En las muestras depositadas en este trabajo, al incorporar hidrógeno en la estructura del material, el número de enlaces diferentes es muy superior lo cual complica la interpretación del espectro XANES. En estos casos, la asignación correcta de las bandas de absorción requiere necesariamente

el análisis de muestras de referencia. Ya que las películas de nitruro de carbono depositadas en este trabajo tienen carácter polimérico presentando al mismo tiempo un alto contenido de hidrógeno, se han elegido diferentes polímeros como muestras de referencia. En la figura 5.10 se muestra la estructura de los materiales utilizados como referencia para el análisis de los espectros XANES: polietileno (PE) [Ade, 1997], poliestireno (PS) [Ade, 1997], poliacrilonitrilo (PAN) [Lopez, 1997], polipirrol (PPY) [Fink, 1986], polianilina (PANI) [Henning, 1998], piridina (PIR) [Kolczewski, 2001], nitruro de carbono sin hidrógeno depositada por IBAD [Alonso, 2002], grafito (HOPG) [Alonso, 2002] y diamante (DIAM) [Alonso, 2002].

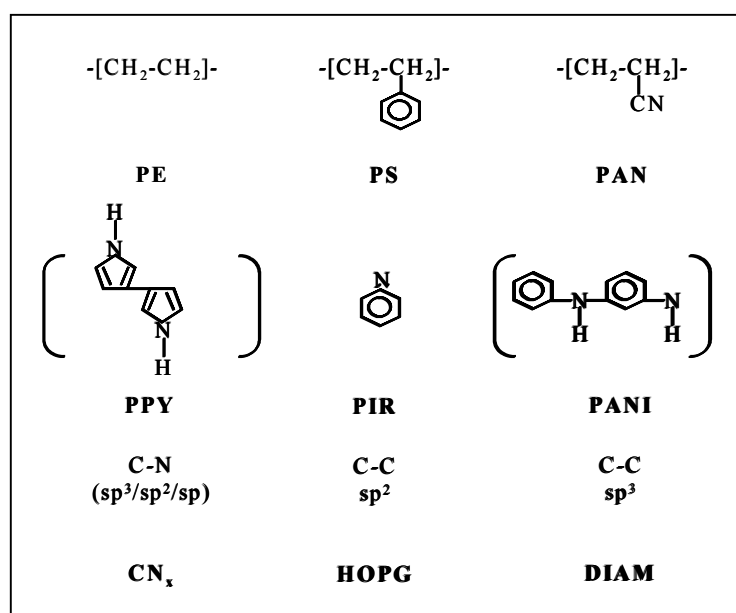


Figura 5.10 – Estructura de los compuestos utilizados como referencia en el estudio XANES.

Como se observa en la figura 5.10, el polietileno es el polímero más sencillo y su estructura contiene únicamente átomos de carbono e hidrógeno unidos mediante enlaces sp^3 . La estructura del poliestireno consiste en una cadena lineal de la que cuelgan anillos aromáticos. El espectro del poliestireno se caracteriza por un pico en la región π^* (285 eV), típico de enlaces $\text{C}=\text{C}$; un pico a 287.5 eV correspondiente a enlaces CH y una segunda resonancia a 289 eV, conocida como pico $2\pi^*$, que aparece como resultado de la conjugación y deslocalización de orbitales π . El poliacrilonitrilo y polipirrol se presentan como referencia de grupos nitrilo ($\text{C}\equiv\text{N}$) y grupos cíclicos conteniendo nitrógeno, respectivamente. Esta compleja estructura π^* también está presente en el

espectro del N(1s). El espectro de la polianilina se ha utilizado como referencia para resonancias de grupos amino (N-H). También, se ha empleado el espectro de la piridina cuya estructura posee un átomo de nitrógeno sustituyendo a un carbono en un anillo bencénico. Por último, se ha utilizado el espectro del grafito que muestra la resonancia típica de enlaces C=C situada a 285.4 eV. Para realizar este estudio se han utilizado las muestras del apartado 5.3.1 (tabla 5.4).

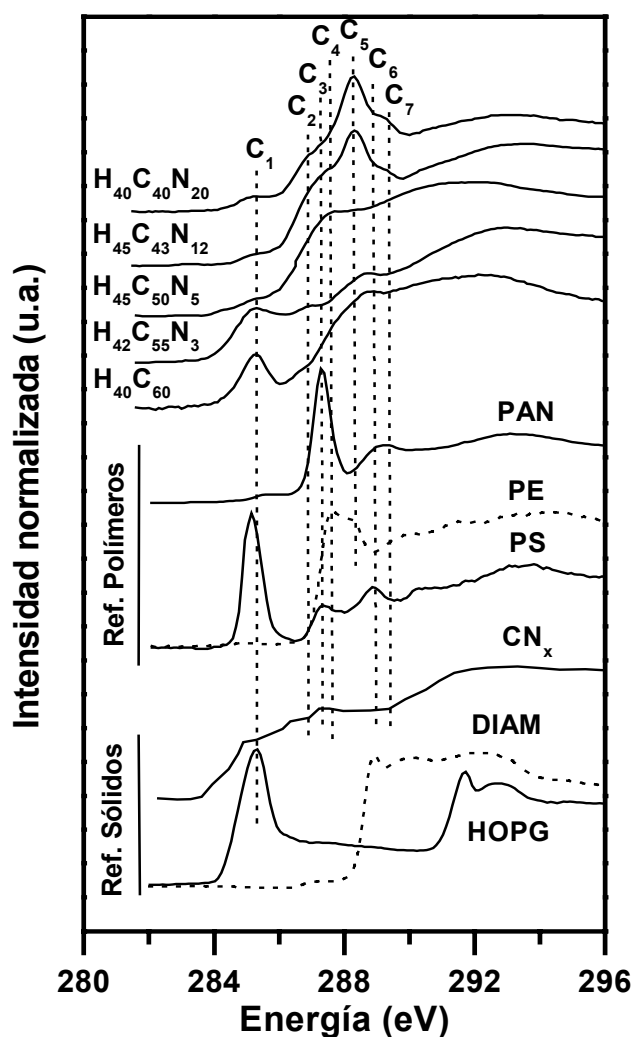


Figura 5.11 – Borde de absorción del carbono C(1s) correspondiente a los espectros de las muestras de nitruro de carbono con diferente porcentaje de nitrógeno, y espectros de referencia (PAN, PE, PS, CN_x, DIAM y HOPG).

En la figura 5.11, se muestran los espectros XANES (borde de absorción de carbono C(1s)) de las películas de nitruro de carbono con diferente contenido de nitrógeno. Junto a estos espectros, se presentan los correspondientes a las muestras de

referencia utilizados para la identificación de las señales. En los espectros de las muestras de nitruro de carbono hidrogenado (figura 5.11) se pueden apreciar al menos siete picos de absorción relacionados con distintos entornos de enlace presentes en el material. El pico C_1 situado a 285.3 eV, se encuentra próximo a la energía correspondiente a la resonancia C=C del grafito y del PS. Por consiguiente esta señal se puede relacionar con enlaces sp^2 entre átomos de carbono. El ligero desplazamiento de energía respecto de la señal de grafito puede ser debido al carácter amorfo del material depositado en este trabajo o a la formación de cadenas olefínicas [Gago, 2005]. Por otro lado, los picos C_2 y C_3 situados a 286.8 y 287.3 eV se relacionan con enlaces dobles entre átomos de carbono y nitrógeno y grupos nitrilo ($C\equiv N$), respectivamente. La aparición de estos enlaces confirma que la incorporación de nitrógeno en el material da lugar a la formación de una estructura gráfica más compleja. Este comportamiento también se ha detectado en muestras de nitruro de carbono sin hidrógeno sintetizadas mediante IBAD [Jiménez, 2001]. Cuando el porcentaje de nitrógeno en el material aumenta, la intensidad de estas señales es mayor, al tiempo que disminuye la intensidad de la señal C_1 . Este resultado indica que el aumento de nitrógeno en el material produce la grafitización de la estructura mediante el aumento de la concentración de dobles enlaces carbono-nitrógeno mientras que disminuye el número de enlaces dobles carbono-carbono, lo que demuestra el importante papel ejercido por el nitrógeno en la grafitización del material. La grafitización de la estructura de la película al incorporar nitrógeno también se ha observado en el estudio IR de los materiales.

Las señales C_4 - C_7 situadas a energías más altas (287.6, 288.3, 288.9 y 289.3 eV, respectivamente) pueden ser relacionadas con enlaces C-H [Alonso, 2002] o con enlaces gráficos entre átomos de carbono y nitrógeno [Jiménez, 2001]. Como se observa en la figura 5.11, el pico C_4 coincide con la señal de enlaces CH detectada en los espectros de polietileno por lo que podría asignarse con entornos C-H. Sin embargo, otros autores han observado señales que aparecen a la misma energía que estos picos, en muestras de nitruro de carbono sin hidrógeno [Jiménez, 2001]. Estos autores han relacionado estas señales con entornos de enlace gráficos entre átomos de carbono y nitrógeno. Como se puede observar en la figura, la intensidad de los picos C_4 y C_5 es mayor cuando se incrementa el contenido de nitrógeno en el material. Este resultado indica que estas señales deben ser relacionadas con entornos de enlace gráficos entre

átomos de carbono y nitrógeno, ya que como se ha observado en los espectros infrarrojos, la concentración de enlaces CH disminuye cuando aumenta el contenido de nitrógeno en la composición del material. Por último, comentar que la señal C_6 se encuentra próxima a la energía del pico CH del espectro de referencia del PAN, mientras que el pico C_7 coincide con la señal CH del PS conocida como pico $2\pi^*$. Esta señal aparece como resultado de la conjugación y deslocalización de orbitales π [Alonso, 2002].

La figura 5.12 presenta el borde de absorción de nitrógeno para muestras con diferente contenido de nitrógeno, junto con los espectros de las muestras de referencia.

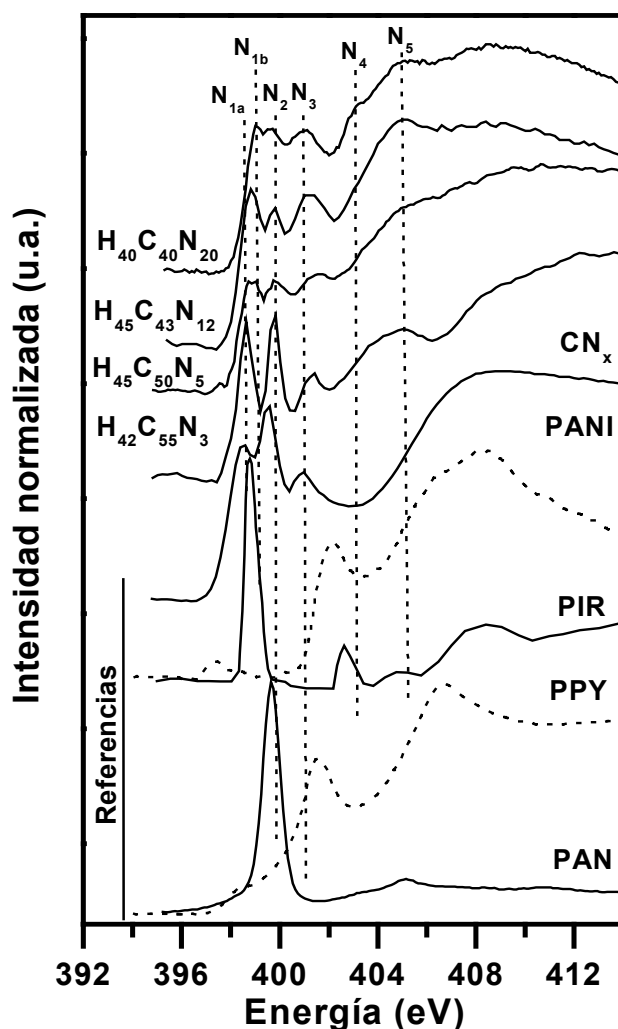


Figura 5.12 – Borde de absorción del nitrógeno N(1s) correspondiente a los espectros XANES de muestras de nitruro de carbono con diferente contenido de nitrógeno. También se muestran los espectros de las muestras utilizadas como referencia (CN_x, PANI, PIR, PPY y PAN).

En los espectros de la figura 5.12 correspondientes al borde de absorción del nitrógeno N(1s) se pueden observar seis picos. Los picos N_{1a} y N_{1b} (398.5 y 399.0 eV, respectivamente) se pueden relacionar con entornos piridínicos presentes en la estructura del nitruro de carbono hidrogenado. Como se observa en la figura 5.12, el pico N_{1a} se encuentra próximo a la señal de menor energía del espectro de CN_x, que en la literatura se ha atribuido a la presencia de entornos piridínicos en la estructura del material [Jiménez, 2000]. Por otra parte, la señal N_{1b} coincide con la señal más intensa del espectro de la piridina [Kolczewski, 2001]. Además, como se observa en la figura 5.12, en muestras con mayor porcentaje de nitrógeno, la intensidad del pico N_{1a} disminuye al mismo tiempo que aumenta la señal del N_{1b}. La variación del porcentaje de nitrógeno en el material puede dar lugar a una distorsión en el entorno de enlace piridínico, produciendo cambios en la distancia y ángulo de enlace, lo que justificaría la variación de energía de esta señal.

Por otra parte, en la figura se observa que el pico N₂ situado a 399.7 eV, coincide con la señal del grupo nitrilo (C≡N) presente en la estructura del PAN, lo que muestra una relación entre ambas. El pico N₃ (400.9 eV) se relaciona con señales detectadas en muestras de nitruro de carbono sin hidrógeno. En estas muestras se han detectado dos picos próximos en energía a la señal N₃, que son difíciles de resolver. El primero de estos dos picos no resueltos se relaciona con nitrógeno molecular embebido en la estructura del material (400.5 eV) [Gago, 2005]. La segunda señal se atribuye a nitrógeno enlazado a tres átomos de carbono en una red grafitica (400.8 eV) [Jiménez, 2001; Gago, 2005]. Algunos trabajos relacionan buenas propiedades mecánicas del material con la presencia de este segundo tipo de enlace [Broitman, 2001; Gago, 2005]. Por tanto, la mejora de las propiedades mecánicas en la película se puede relacionar con el aumento de la concentración de estos enlaces en la película, lo que se traduce en un incremento en la intensidad de la señal N₃. Sin embargo, como se puede observar en la figura 5.12, el aumento de la concentración de nitrógeno en las películas de CN_xH_y sintetizadas en este trabajo, no afecta a la intensidad de la señal N₃, lo que indica que en los nitruros de carbono hidrogenados no es favorable el entorno de enlace de nitrógeno con tres primeros vecinos de carbono en una red grafitica. Por lo tanto, es de esperar que no existan diferencias significativas en las propiedades mecánicas de

estos compuestos al variar el contenido de nitrógeno. Este aspecto será analizado con más detalle en la sección 5.3.4.

Por último, los picos N_4 y N_5 situados a 403.1 y 405.0 eV son debidos a enlaces tipo amino (NH) presentes en la estructura del material, ya que estas señales no aparecen en el espectro de la película de nitruro de carbono sin hidrógeno [Alonso, 2002]. Además, el pico N_5 se encuentra próximo a la señal NH del espectro de la polianilina empleado como referencia. Se observa que al aumentar el contenido de nitrógeno aumenta la intensidad de las señales N_5 y N_6 , lo que está de acuerdo con el aumento de la concentración de grupos amino detectado por infrarrojo.

En conclusión, la incorporación de nitrógeno en la estructura de las películas de nitruro de carbono produce grandes cambios en el espectro XANES, existiendo una correlación entre la incorporación de nitrógeno y la forma de los espectros. La incorporación de N siempre tiene lugar en entornos de enlace tipo sp^2 con formación de distintos tipos de enlace π entre carbono y nitrógeno. Las muestras depositadas con mayor porcentaje de nitrógeno muestran una intensidad más alta en las señales relacionadas con entornos gráficos tanto en el borde de absorción del carbono como del nitrógeno. Además, cuando se incorpora nitrógeno en el material se detecta un aumento en la señal relacionada con enlaces NH en el borde de absorción del nitrógeno. Estos resultados confirman los obtenidos mediante espectroscopía infrarroja.

5.3.3 Estudio morfológico (AFM): Influencia del contenido de nitrógeno

La topografía superficial de las películas de nitruro de carbono se ha analizado mediante microscopía de fuerzas atómicas (AFM). En la figura 5.13, se muestran imágenes de AFM $1 \times 1 \mu m^2$ de estos materiales con diferente contenido de nitrógeno. Las muestras analizadas se han depositado en las condiciones recogidas en la tabla 5.3. En la figura se observa que la muestra con menor contenido de nitrógeno presenta una morfología muy rugosa, que se suaviza progresivamente a medida que aumenta el contenido de nitrógeno en la estructura del material.

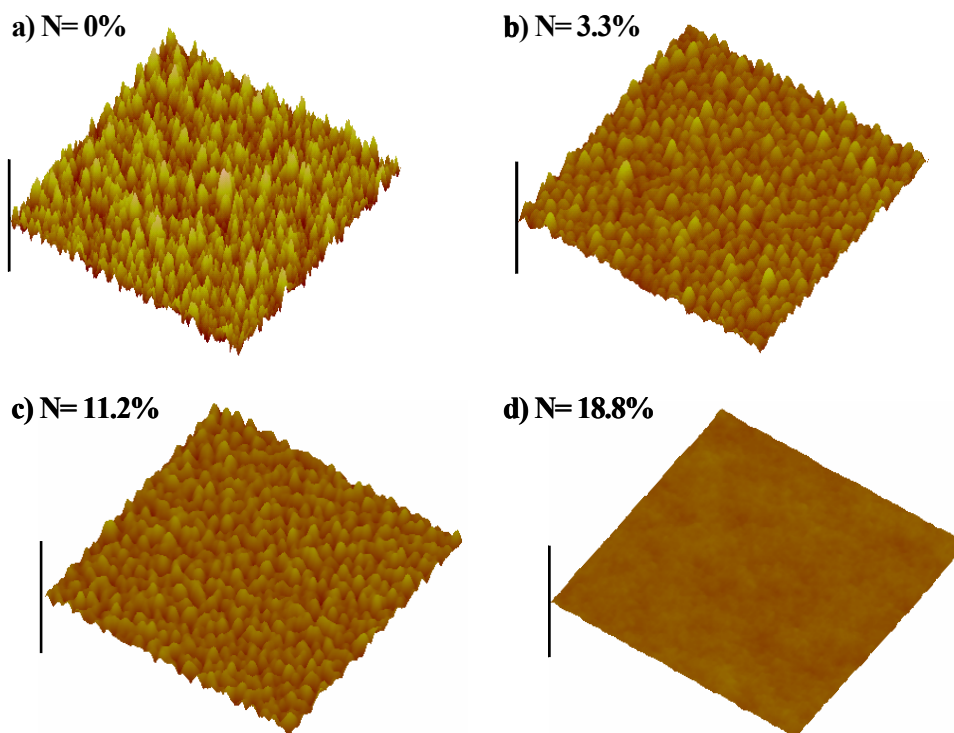


Figura 5.13– Imágenes de AFM de muestras de nitruro de carbono con diferente contenido de nitrógeno: (a) N= 0%, (b) N= 3.3%, (c) N= 11.2% y (d) N= 18.8%. La barra vertical representa una longitud de 30 nm.

Por otro lado, como se ha comentado en el capítulo anterior, es posible obtener el valor de la rugosidad cuadrática media (R_q) utilizando las imágenes de AFM [Wei, 2001; Auger, 2004], cuya variación con el contenido de nitrógeno se ha representado en la figura 5.14. En esta figura se muestra la disminución del valor de la rugosidad rms al aumentar el contenido de nitrógeno en la película. Este resultado se ha observado de forma cualitativa en la figura 5.13. Las capas con menor rugosidad fueron depositadas a partir de mezclas con mayor concentración de nitrógeno en la descarga (tabla 5.5). Como ya se ha comentado en el apartado 5.2.4, en estas condiciones se produce la intensificación de los procesos de ataque químico sobre la superficie de las películas, que se relacionan con la presencia de especies nitrogenadas en la descarga como el nitrógeno atómico. Estos procesos de ataque se podrían relacionar con la menor rugosidad superficial detectada en las capas con mayor porcentaje de nitrógeno [Hong, 1999].

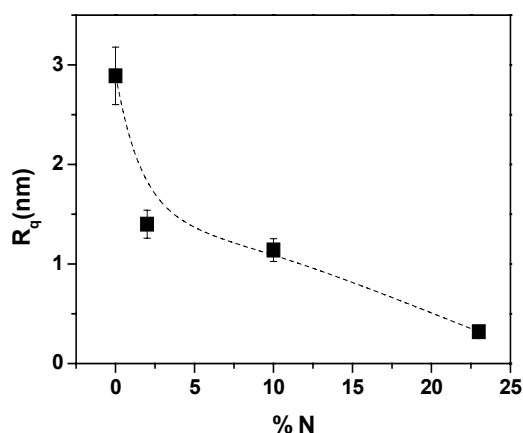


Figura 5.14 – Rugosidad de las películas en función del contenido de nitrógeno.

Por otra parte, interesa señalar la estrecha relación encontrada entre la morfología y la estructura de un material [Jiang, 2001]. Por ejemplo, Jiang *et al.* observaron valores bajos de la rugosidad en películas de nitruro de carbono con un elevado porcentaje de enlaces sp^2 . En las capas estudiadas, el aumento del contenido de nitrógeno va acompañado de la grafitización del depósito, lo que podría justificar la reducción de la rugosidad detectada por AFM. Sin embargo, resulta necesario un estudio mas exhaustivo para establecer la relación real existente entre la morfología y el grado de grafitización de las capas.

5.3.4 Caracterización mecánica

Para finalizar el estudio de las películas de nitruro de carbono, a continuación se presentan los resultados más importantes obtenidos en su caracterización mecánica. Los valores de dureza y módulo de Young se obtienen a partir de las medidas de nanoindentación, mientras que la determinación de los coeficientes de fricción y desgaste se realiza mediante el ensayo *pin-on-disc* [Albella, 2003]. En la tabla 5.5, se muestran los parámetros utilizados en ambos ensayos.

Ensayo nanoindentación		Ensayo pin on disc	
Carga aplicada (mN)	3	Bola	WC/Co, 1,5 mm radio
Tiempo carga (s)	20	Velocidad (rpm)	375
T. mantenimiento (s)	5	Carga (N)	1
Tiempo descarga (s)	20	Radio giro (mm)	1
Temperatura (°C)	27	Temperatura (°C)	25
Humedad (%)	20	Humedad (%)	22-25

Tabla 5.5 – Parámetros empleados en los ensayos de nanoindentación y pin on disc

En la figura 5.15, se presentan los valores de la dureza, coeficiente de fricción y desgaste de las capas de nitruro de carbono con diferente contenido de nitrógeno. Como puede verse, las muestras analizadas presentan unas propiedades tribológicas muy similares que no se ven afectadas por el contenido de nitrógeno en el material. En este sentido, interesa señalar que los resultados XANES de las películas (figura 5.11), indican que la concentración de nitrógeno en el material no afecta el contenido de enlaces asociados a la señal N_3 , relacionada con nitrógeno enlazado a tres átomos de carbono en una red grafitica (400.8 eV) [Jiménez, 2001; Gago, 2005], la cual a su vez ha sido asociada por otros autores a la mejora de propiedades mecánicas de las capas de nitruro de carbono [Broitman, 2001; Gago, 2005]. En las muestras analizadas no se detecta variación de la señal N_3 con el contenido de nitrógeno, por tanto, es de esperar un comportamiento mecánico similar de las capas como en efecto ha sido medido.

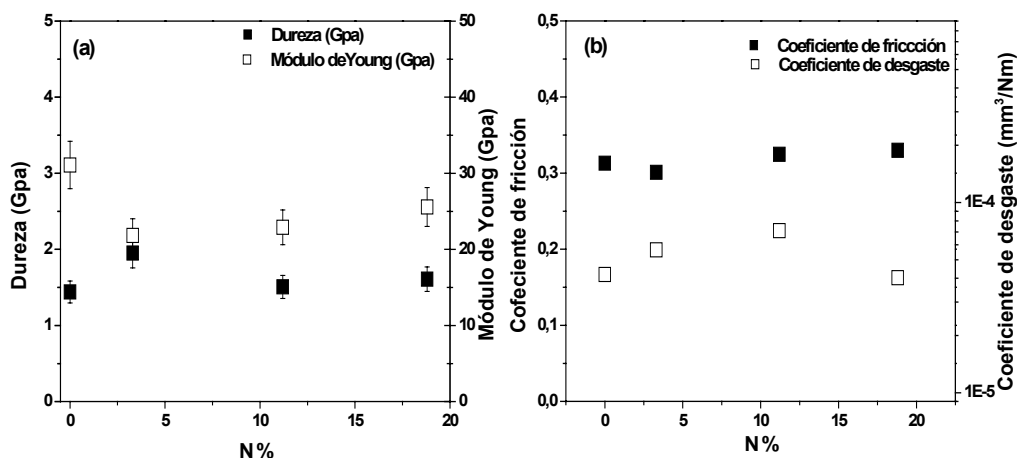


Figura 5.15 – (a) y (b) Datos de dureza, módulo de Young, coeficiente fricción y desgaste en películas de nitruro de carbono con diferente contenido de nitrógeno.

Por otra parte, los valores de dureza y módulo de Young (2 y 30 Gpa, respectivamente) y los coeficientes de fricción y desgaste (0.3 y 10^{-5} mm³/N·m) son inferiores a los medidos por otros autores en muestras de nitruro de carbono [Cutiongco, 2003; Kato, 2003], lo que ha sido atribuido en nuestro caso al alto contenido de hidrógeno y marcado carácter polimérico (apartados 5.3.1 y 5.3.2) de los depósitos obtenidos por ECR-CVD. Más concretamente, los átomos de hidrógeno presentes en las capas estudiadas interrumpen la interconectividad de la red carbonada, lo que da lugar a una estructura blanda y poco compacta [Lorenzo, 1999; Alonso, 2002]. Por ello, uno de los objetivos planteados a lo largo del desarrollo de este trabajo ha sido conseguir la disminución del contenido de hidrógeno en la estructura del material para conseguir una estructura más compacta y con mejores propiedades mecánicas.

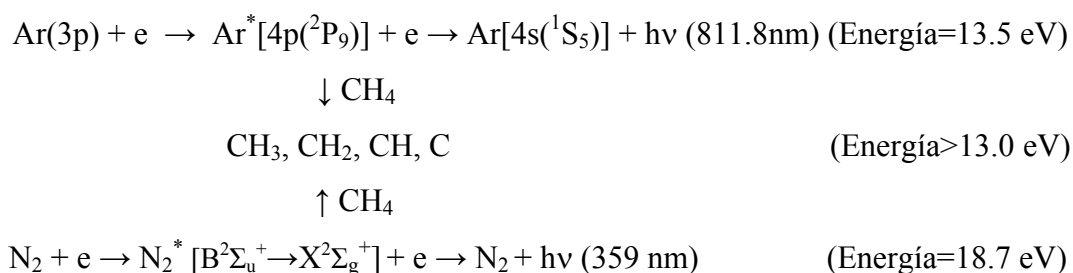
5.4 Mecanismo de crecimiento de las capas de nitruro de carbono hidrogenado

En este último apartado del capítulo se presenta una visión global de los fenómenos más importantes que tienen lugar durante el proceso de síntesis de las capas de nitruro de carbono en descargas ECR a partir de mezclas CH₄/N₂/Ar, incluyendo las características del material obtenido durante el proceso.

La técnica ECR-CVD utilizada en este estudio para la preparación de las capas de nitruro de carbono es un ejemplo de método de plasma remoto. Una de las características del proceso es la introducción directa de la mezcla argón y nitrógeno molecular en la cámara de excitación, donde se produce la descarga, y por tanto donde se generan las especies excitadas procedentes de ambos gases. En la cámara de reacción, inmediatamente después de la zona donde se genera el plasma, se introduce el metano. Por este motivo, la excitación-disociación de la molécula de metano requiere necesariamente un proceso de transferencia energética con especies previamente excitadas procedentes del argón y/o del nitrógeno molecular.

A lo largo del estudio se ha mostrado, mediante el análisis de la composición del plasma por Espectroscopía de Emisión Óptica (OES) (figuras 5.1 y 5.2), que durante el proceso ECR-CVD la potencia de la descarga y la presión en la cámara tienen un efecto decisivo en la energía de los electrones presentes en la descarga. Así, para una composición determinada de la mezcla gaseosa, se consiguen electrones más energéticos cuanto mayor es la potencia y menor la presión. En estas condiciones con electrones altamente energéticos en el plasma, se produce en primer lugar un aumento en la concentración de especies excitadas en el plasma, procedentes del argón y el nitrógeno, lo que lleva consigo la formación de mayor cantidad de especies carbonadas que favorecen el proceso de formación de la capa y permiten conseguir velocidades de deposición más altas.

Interesa señalar como un aspecto fundamental del estudio, el papel determinante que ejerce la concentración de metano de la mezcla gaseosa en la tasa de crecimiento de la capa (figura 5.3). Como se ha comentado más arriba, la excitación-disociación de la molécula de metano, precursora del crecimiento del nitruro de carbono, requiere necesariamente un proceso de transferencia energética con especies previamente excitadas. Los resultados obtenidos permiten afirmar que la activación de las moléculas de hidrocarburo se realiza mediante colisiones inelásticas tipo Penning con especies Ar* y N₂* excitadas en el plasma, según las reacciones siguientes:



A partir del estudio comparativo de los espectros OES del argón y el nitrógeno, con los obtenidos con mezclas de estos gases con metano (figura 5.4) ha sido posible identificar las especies excitadas Ar*(811.8 nm) (Ar[4p(^2P₉)]) y N₂* (359 nm) ([B²Σ_u⁺ → X²Σ_g⁺]) más directamente involucradas en la activación de las moléculas de hidrocarburo. Más aún, en este trabajo hemos conseguido establecer la especie activante principal del proceso, que como hemos visto depende de la composición de la mezcla

gaseosa. Así, se ha mostrado que para bajas concentraciones de metano ($r=[\text{CH}_4]/([\text{Ar}]+[\text{N}_2]) < 0.095$), el metano se encuentra totalmente dissociado y los mecanismo de activación y deposición son similares independientemente de la relación N_2/Ar . Sin embargo, cuando $r > 0.095$, el agente activante puede ser Ar^* o N_2^* según la relación entre el flujo de ambos gases ($[\text{N}_2]/[\text{Ar}]$) (figura 5.5). A partir de las variaciones detectadas en la intensidad de las líneas de emisión de las líneas asociadas a las especies Ar^* y N_2^* (figura 5.6) así como de los cambios en la velocidad de deposición hemos establecido que cuando la relación $\text{N}_2/\text{Ar} > 3$, la especie que interviene preferentemente en el proceso de activación del metano es N_2^* , mientras que cuando esta relación es menor de 3, son las especies argón excitadas (Ar^*) las principalmente involucradas en la activación del metano.

Los procesos descritos hasta el momento se refieren a la activación de las moléculas de metano que resultan necesarias para la formación y crecimiento de la capa de nitruro de carbono. Sin embargo, en los experimentos realizados con concentraciones bajas de metano ($[\text{Ar}]+[\text{N}_2] \gg$) se han detectado además procesos de ataque sobre el material previamente formado. Estos procesos se han relacionado principalmente con especies nitrogenadas (p.e. nitrógeno atómico) que atacan el depósito dando lugar a la formación de compuestos CN volátiles. En estos casos, el estudio morfológico del material muestra que el aumento de la concentración de nitrógeno molecular en el plasma y por tanto la intensificación de los procesos de ataque, podría ser la causa de la menor rugosidad superficial de las capas (figura 5.14).

Respecto al nitruro de carbono amorfo hidrogenado depositado, es importante señalar que el contenido de nitrógeno en el depósito aumenta con la concentración de nitrógeno molecular en la mezcla gaseosa. En este estudio se han depositado capas de nitruro de carbono con un contenido de nitrógeno entre el 0-18.8% (tabla 5.4) cuando la concentración de nitrógeno molecular en la mezcla gaseosa varía en el rango 0-21%. La utilización de concentraciones más elevadas de nitrógeno molecular en la descarga lleva consigo la intensificación de los procesos de ataque superficial del depósito previamente formado. Por este motivo, la cantidad de nitrógeno que se puede incorporar en el depósito se encuentra limitado. Así, si usamos concentraciones de N_2 superiores al 21%,

la velocidad de ataque alcanza valores tan altos que no permite la formación de depósito.

De acuerdo con los resultados obtenidos por ERDA, el mencionado aumento del contenido de nitrógeno coincide con la disminución en el porcentaje de átomos de carbono, mientras que el contenido de hidrógeno permanece prácticamente constante. Como se ha detectado por espectroscopía infrarroja los átomos de hidrógeno pueden estar incorporados bien como radicales amino (NH_x) como carbohidrogenados (CH_x) dependiendo de la mezcla gaseosa utilizada. Aunque el contenido total de hidrógeno no varía en las muestras estudiadas al aumentar la cantidad de nitrógeno en las películas de nitruro de carbono se produce la sustitución de radicales CH_x por radicales NH_x (figura 5.9). Paralelamente se ha detectado que el aumento del contenido de nitrógeno produce la formación de enlaces $\text{C}=\text{N}$. Por todo ello, como consecuencia de este estudio hemos establecido que los átomos de nitrógeno se incorporan a la red de átomos de carbono como grupos amino o bien grupos $\text{C}=\text{N}$. Esta última forma de incorporación de los átomos de nitrógeno supone la grafitización del depósito. La grafitización del material producida por el aumento del porcentaje de nitrógeno ha sido también detectada por XANES, en donde se observa un incremento en la intensidad de señales gráficas tanto en el borde de absorción del carbono como del nitrógeno (figura 5.11 y 5.12). Además, por XANES se observa el carácter polimérico que presentan estos materiales. Por último, es de destacar que los cambios en la estructura (grafitización) producidos al aumentar el porcentaje de nitrógeno en el material (figura 5.14) pueden contribuir a la disminución de la rugosidad de las capas detectada por AFM.

Podemos concluir finalmente que la concentración de nitrógeno molecular en la mezcla gaseosa resulta determinante en el mecanismo de crecimiento de las capas de nitruro de carbono depositadas por ECR-CVD, ya que controla el tipo y concentración de especies precursoras de la película. Además, como ya se ha indicado, también tiene una fuerte influencia sobre los procesos de ataque superficial que compiten con la formación del depósito. Todo ello afecta finalmente tanto a la composición como a la estructura y morfología del material.

5.5 Referencias

A

- [Ade, 1997]: H. Ade, Journal Electronic Spectroscopy Relative Phenomenon 783 (1997) 53.
- [Albella, 2003]: J.M. Albella, Láminas Delgadas y Recubrimientos. Preparación, propiedades y aplicaciones, (CSIC) Cap. 20 (2003) 515.
- [Alonso, 2002]: F. Alonso, R. Gago, I. Jimenez, C. Gómez-Aleixandre, U. Kreissig y J.M. Albella, Diamond Related Material 11 (2002) 1161.
- [Alvarez, 1998]: F. Alvarez, N.M. Victoria, P. Hammer, F.J. Freire y M.C. Dos Santos, Applied Physics Letters 73 (1998) 1065.
- [Auger, 2004]: Tesis doctoral de Maria Angustias Auger Martínez, Recubrimientos duros basados en nitruros metálicos depositados mediante la técnica de sputtering magnetrón reactivo, Madrid, Marzo 2004.

B

- [Bogaerts, 1998]: A. Bogaerts, R. Gijbels y J. Vlcek, Spectrochimica Acta Part B 1517-1526 (1998).
- [Broitman, 2001]: E. Broitman, N. Hellgren, O. Wänstrand, M.P. Johanson, T. Berlind, H. Sjoström, J.E. Sundgren, M. Larsson y L. Hultman, Wear 248 (2001) 55.

C

- [Camero¹, 2003]: M. Camero, R. Gago, C. Gómez-Aleixandre y J.M. Albella, Diamond and Related Materials 12 (2003) 632.
- [Camero², 2003]: M. Camero, C. Gómez-Aleixandre y J.M. Albella, Proceedings Chemical Vapor Deposition XVI and EuroCVD14 (2003) 1351.
- [Camero, 2004]: M. Camero, F.J. Gordillo Vázquez, J. Ortiz y C. Gómez-Aleixandre, Plasmas Sources Science and Technology 13 (2004) 121.
- [Clay, 1996]: K.J. Clay, S.P. Speakman, G.A.J. Amaratunga y S.R.P. Silva, Journal Applied Physics 79 (1996) 7227.
- [Cutiongco, 2003]: E.C. Cutiongco, D. Li, Y.W. Chung y C.S. Bhatia, Journal Tribological 118 (1996) 543.

F

- [Fan, 1998]: Z.F. Fan y N. Newman, Applied Physics Letters 73 (1998) 456.

[**Fink**, 1986]: J. Fink , Physics Review B 34 (1986) 1101.

G

[**Gago**, 2005]: R. Gago, I. Jiménez, J. Neidhart, B. Abendroth, I. Caretti, L. Hultman y W. Moller, Physical Review B 71 (2005) 125414.

[**Godet**, 2002]: C. Godet, N.M. Conway, J.E. Bouree, K. Boumra, A. Grosman y C. Ortega, Journal Applied Physics 91 (2002) 4154.

[**Gómez-Aleixandre**, 1993]: C. Gómez-Aleixandre, O. Sanchez y J.M. Albella, Journal Vacuum Science Technology A 11 (1993) 143.

H

[**Henning**, 1998]: C. Henning, K.H. Hallmeier y R. Szargan, Synthetic Metals 92 (1998) 161.

[**Herrera**, 1998]: A. Herrera y R. Martinez, Tablas para la determinación estructural por métodos espectroscópicos, Springer Tercera Edición (1998).

[**Hong**, 1999]: J. Hong y G. Turban, Diamond and Related Materials 8 (1999) 572.

J

[**Jacob**, 1993]: W. Jacob, P. Reinke y W. Moller, Diamond and Related Materials 2 (1993) 378.

[**Jiang**, 2001]: L. Jiang, A.G. Fitzgerald y M.J. Roise, Applied Surface Science 181 (2001) 331.

[**Jiménez**, 2000]: I. Jiménez, R. Gago, J.M. Albella, D. Caceres y I. Vergara, Physical Review B 62 (2000) 4261.

[**Jiménez**, 2001]: I. Jiménez, R. Gago, J.M. Albella y L.J. Terminello, Diamond and Related Materials 10 (2001) 1170.

K

[**Kato**, 2003]: K. Kato, N. Umehara y K. Adachi, Wear 254 (2003) 1062.

[**Kolczewski**, 2001]: C. Kolczewski, R. Püttner, O. Plashkevych, H. Agren, V. Staemmler, M. Martins, G. Snell, A.S. Schlachter, M. SantÁnna, G. Kaindl y L.G.M. Pettersson, Journal of Chemical Physics 115 (14) (2001) 6426.

M

[**Mulh**, 1999]: S. Mulh y J.M. Mendez, Diamond and Related Materials 8 (1999) 1809.

L

[**Lieberman**, 1994]: M. A. Lieberman y A. J. Lichtenberg, “Principles of Plasma Discharges and Materials Processing”, John Wiley and Sons, NY (1994).

[**Liu**, 1993]: H. Liu, A. C. Frenkel, J. G. Kim y R. M. Park, *Journal Applied Physics* 74 (1993) 6124.

[**López**, 1997]: S. López, *Surface Interface Analysis* 25 (1997) 827.

[**Lorenzo**, 1999]: V. Lorenzo y J.M. Pereña, *Current Trends. Polymeric Science* 4 (1999) 65.

R

[**Rodil**, 2000]: S. Rodil, N.A. Morrison, W.I. Milne, J. Robertson, V. Stolojan y D.N. Jayawarrdane, *Diamond and Related Materials* 9 (2000) 524.

[**Rodil**, 2002]: S.E. Rodil, A.C. Ferrari, J. Robertson y S. Muhl, *Thin Solid Films* 420-421 (2002) 122.

[**Rusli**, 1998]: Rusli, S.F. Yoon, H. Yang, J. Ahn, Q. Zhang, Y.S. Wu y W.L. New; *Journal Applied physics* 84 (1998) 5277.

S

[**Silva**, 1997]: S.R.P. Silva, J. Robertson, G.A.J. Amaratunga, B. Rafferty, L.M. Brown, J. Schwan, D.F. Franceschini y G. Mariotto, *Journal Applied Physics* 81 (1997) 2626.

[**Stöhrs**, 1992]: Stöhrs, *NEXAFS Spectroscopy*, edition Springer-Verlag, Berlin, (1992).

V

[**Vaudo**, 1998]: P. Vaudo, J.W. Vook, y J.F. Schetzina, *Journal Vacuum Science Technology B* 12(2) (1994) 1232.

W

[**Wei**, 2001]: A. Wei, D. Chen, Y. Zhou, P. Lin, Z. Yang y J. Fan, *Materials Chemistry and Physics* 70 (2001) 245.

Y

[**Yoon**, 1999]: S.F. Yoon, Rusli, J. Ahn, Q. Zhang, C.Y. Yang, H. Yang y F. Watt, *Thin Solids Films* 340 (1999) 62.

[**Yoon**, 2000]: SF. Yoon, K.H. Tan, Rusli, J. Ahn y Q.F. Huang, *Diamond and Related Materials* 9 (2000) 2024.

Capítulo 6

Capas de carbono y nitruro de carbono nanoestructuradas.
Estructuras tipo fullereno

6.1 Introducción

En el capítulo anterior, se ha mostrado el interés de la técnica ECR-CVD para la preparación de capas de nitruro de carbono a partir de mezclas gaseosas conteniendo metano, nitrógeno y argón. Dadas las características del proceso, es posible conseguir depósito incluso a temperatura ambiente, aunque como se ha señalado, las capas presentan una estructura fundamentalmente polimérica con un contenido elevado de hidrógeno. Con el fin de conseguir estructuras más compactas con átomos enlazados con mayor fuerza, lo que suele llevar consigo una importante mejora de las propiedades tribológicas del material, nos planteamos aumentar la energía de las especies precursoras durante el proceso de crecimiento del material. En este capítulo, el objetivo principal perseguido ha sido el control de la energía de las especies iónicas presentes en el plasma mediante la aplicación de una tensión negativa (*bias*) al sustrato durante el crecimiento de las capas. La relación existente entre la aplicación del voltaje de polarización o “*bias*” y la energía de las especies iónicas generadas en descargas gaseosas, se ha explicado con detalle en el apartado 2.3.3. Como se muestra a lo largo de el capítulo, la aplicación de un determinado voltaje negativo (100 V) permite conseguir importantes cambios en la estructura del depósito, que pasa de una estructura polimérica a una estructura tipo fullereno. Los materiales con estructura tipo fullereno presentan un enorme interés tanto desde el punto de vista básico como tecnológico por sus múltiples aplicaciones a nivel industrial [Hellgren, 1999; Hultman, 2001] En particular el nitruro de carbono CN_x ($0 < x \leq 0.3$) tipo fullereno [Sjöström, 1995] es un compuesto extremadamente elástico con una elevada resistencia a la deformación plástica, esto es, se puede considerar un material elástico extra-duro.

En este capítulo se presenta el estudio de la influencia de la aplicación de una tensión negativa al sustrato en la composición, estructura y morfología de las películas de carbono y nitruro de carbono depositadas por ECR-CVD. También se muestra el efecto del voltaje en las propiedades mecánicas de las capas.

6.2 Capas de carbono con estructura tipo-fullereno

En la literatura, existe una amplia bibliografía sobre la preparación y caracterización de películas de carbono hidrogenadas (DLC) [Robertson, 2002]. En estos trabajos se muestra que las propiedades mecánicas, ópticas, térmicas o electrónicas de estos materiales pueden ser próximas a las del diamante [Grill, 1999; Robertson, 2002]. En general, las buenas propiedades que presentan estos recubrimientos se asociaron inicialmente a un elevado porcentaje de orbitales sp^3 (característicos del diamante) presentes en la estructura amorfa del depósito. Sin embargo, a partir de los años 80, tras el descubrimiento de la molécula de fullereno (C_{60}) [Kroto, 1985; Krätschmer, 1990] y posteriormente de los nanotubos de carbono [Iijima, 1991], se ha realizado un intenso estudio a nivel internacional de los materiales nanoestructurados de carbono, destacando aquellos que presentan estructura tipo fullereno. En el caso de las películas de carbono, estas estructuras están formadas por átomos de carbono unidos mediante enlaces tipo sp^2 que dan lugar a planos grafiticos curvados. Como se ha mostrado en la bibliografía, este tipo de estructura, basada fundamentalmente en orbitales sp^2 , confiere al material excelentes propiedades tribológicas [Treacy, 1996; Broitman, 2001; Gago, 2005]. En la preparación del material a partir de los precursores en fase gaseosa, la formación de estas estructuras requiere necesariamente la participación de especies altamente energéticas, capaces de densificar y hacer más rígido el depósito favoreciendo la formación de pentágonos intercalados en las estructuras hexagonales presentes en los planos grafiticos. Es precisamente la intercalación de estos pentágonos lo que confiere rigidez a la estructura final y por tanto una elevada dureza al recubrimiento.

En los siguientes apartados se presentan los resultados obtenidos en la preparación de las capas de carbono por ECR-CVD, controlando la energía de los iones generados en el proceso, mediante la aplicación de una tensión negativa al sustrato durante el crecimiento del material. Además, se muestra la influencia de la energía de los iones del plasma en la composición, estructura de enlace y morfología de las capas depositadas.

6.2.1 Efecto de la aplicación de una tensión bias durante el proceso de crecimiento de capas de carbono.

La aplicación de una tensión negativa al sustrato durante el proceso ECR-CVD favorece el flujo de los iones, generados en el plasma, hacia la superficie de crecimiento de la película [Liu, 2002]. Así, las especies precursoras del material son aceleradas hacia la superficie donde se produce la formación de la capa. En los siguientes apartados se presenta el estudio realizado sobre la influencia de la aplicación del voltaje bias en el proceso de crecimiento y por tanto en la composición, estructura y morfología de las capas de carbono depositadas.

6.2.1.1 Velocidad de crecimiento

En primer lugar, comparando las descargas Ar/CH₄ utilizadas en este estudio con las previamente estudiadas en el proceso de deposición de nitruro de carbono (Ar/N₂/CH₄), se deduce fácilmente que en este caso, las moléculas de metano únicamente pueden ser activadas por colisiones inelásticas tipo Penning con especies excitadas del gas noble (Ar* (811.8 nm): Ar[4p(²P₉)] → Ar[4s(¹S₅)]). Además, al no contener la mezcla gaseosa nitrógeno molecular, pueden ser descartados los procesos de ataque químico, que han sido relacionados en el capítulo anterior con la presencia de nitrógeno atómico generado en el plasma.

El estudio de la influencia de la energía de las especies precursoras incidiendo sobre la superficie de crecimiento de la película se ha realizado a partir de una serie de experimentos utilizando mezclas Ar/CH₄ (35:15), en los que se mantienen constantes la presión y potencia de la descarga (10 mTorr y 210 W, respectivamente) y se varía la tensión bias entre 0 y -300 voltios.

Como puede verse en la figura 6.1(a), la intensidad del pico OES correspondiente a la especie argón (Ar* (811nm): Ar[4p(²P₉)] → Ar[4s(¹S₅)]), que ha sido relacionada con la activación del metano, prácticamente no varía con el voltaje aplicado. Sin embargo, la velocidad de deposición (figura 6.1(b)) aumenta entre 0 y -150 V para disminuir ligeramente cuando se aplican tensiones más altas.

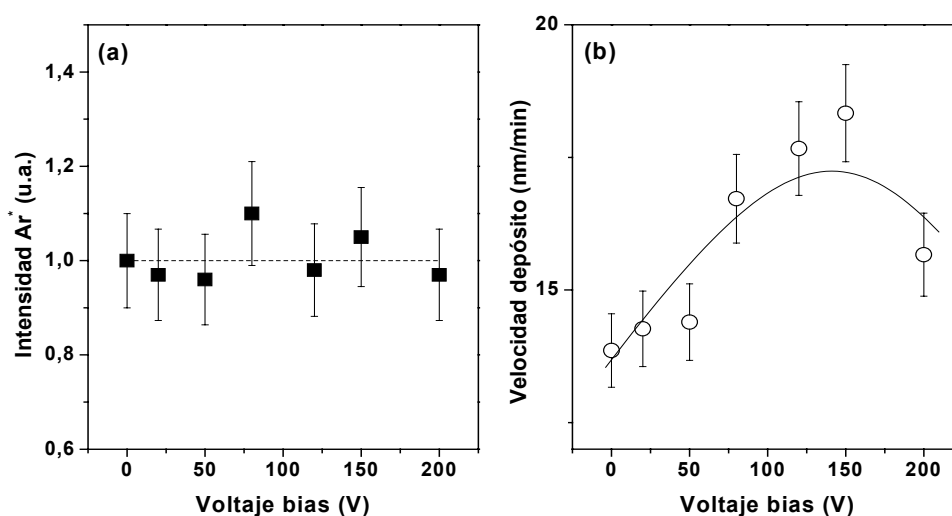


Figura 6.1- (a) Intensidad OES de la especie Ar^* (811.8 nm) normalizada y (b) velocidad de depósito frente al voltaje bias aplicado.

Por tanto, la aplicación del voltaje de polarización no afecta a la activación de las moléculas de metano, sin embargo produce un aumento apreciable de la velocidad de formación de la película de carbono. Todo ello sugiere que el aumento inicial y la posterior disminución de la velocidad de crecimiento debe ser atribuida a otros factores asociados al cambio en la energía de las especies iónicas que participan en el proceso.

Como ya se ha comentado, la aplicación de voltaje bias produce la aceleración de los iones de la descarga hacia el portasustrato donde crece el material [Kamata, 1990]. Algunos autores han interpretado estos resultados como un aumento de especies carbonadas precursoras del material en las proximidades del sustrato que se recubre [Gómez-Aleixandre, 1993]. De este modo, se puede explicar el aumento de la velocidad de deposición al incrementar el voltaje bias [Kamata, 1990]. Otros autores han observado resultados similares [Yoon, 2002], que han atribuido a la formación de sitios activos en la superficie de la película por efecto de los iones con alta energía incidentes. Estos sitios activos sirven de anclaje para especies precursoras de la película presentes en la descarga. Por tanto, puede ocurrir que al aumentar el número de sitios activos se produzca una mayor incorporación de especies precursoras, dando lugar a un aumento del espesor del material. Por otra parte, cuando la energía que alcanzan los iones es elevada, pueden producirse procesos de ataque físico sobre el material depositado [Jacob, 2005], que explican la disminución de la velocidad de deposición

detectada en películas depositadas por encima de 200 v. Así mismo, interesa señalar que la disminución del espesor de la película que se detecta en estas condiciones de altos voltajes puede también estar relacionada con procesos de densificación del sustrato que al mismo tiempo pueden verse favorecidos.

En los apartados siguientes se presentan los resultados obtenidos sobre la composición, estructura y morfología de las capas de carbono depositadas.

6.2.1.2 Composición de las capas de carbono

En este apartado se muestra la influencia de la energía de los iones incidentes en la composición del material. Las muestras han sido depositadas en las condiciones descritas en el apartado anterior: mezcla gaseosa Ar/CH₄ (35:15), presión (10 mTorr), potencia de la descarga (210 W) y tensión bias aplicada entre 0 y -300 voltios. Los resultados de la composición de estas películas, obtenidos por ERDA, se presentan en la figura 6.2.

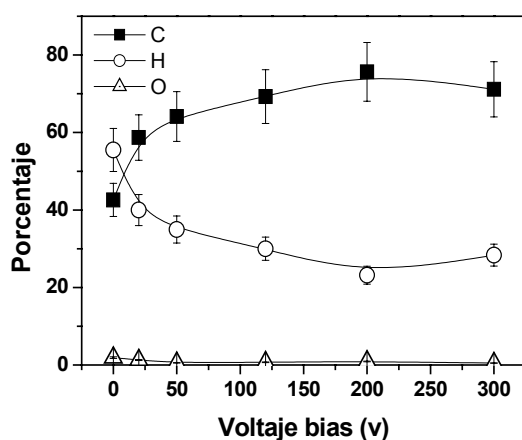


Figura 6.2 – Composición de películas de carbono vs tensión bias aplicada.

En la gráfica se aprecia una disminución del contenido de hidrógeno así como un aumento del porcentaje de carbono al aumentar el voltaje aplicado. El bajo contenido de oxígeno (~1%) en las muestras se atribuye a contaminación atmosférica. Como se mostrará más abajo, en el estudio de la estructura de las películas, la pérdida de hidrógeno se relaciona con la ruptura de enlaces C-H producida al aumentar la energía de los iones, lo que da como resultado la formación de moléculas de H₂ volátiles [Reinke, 1993]. La

ruptura de los enlaces C-H se produce por choque entre las especies iónicas aceleradas y el material que se está formando. De este modo se produce un incremento del número de sitios activos que como se ha explicado en el apartado anterior, conduce finalmente a un aumento de la velocidad de deposición.

6.2.1.3 Caracterización estructural: Tipo de enlace y nanoestructura

Además de la composición atómica de un material, sus propiedades se encuentran determinadas por el tipo de enlace presente entre los átomos que lo constituyen y su estructura. En el caso de las películas de carbono, existen diferentes tipos de enlace posibles entre átomos de carbono vecinos (sp^1 , sp^2 ó sp^3); y dependiendo del tipo de enlace preferente así como de la disposición de los átomos en el material, el depósito puede presentar propiedades totalmente diferentes [Robertson, 2002]. Por este motivo, a continuación se describen los resultados obtenidos en el estudio del efecto de la aplicación del voltaje negativo en el tipo de enlace y estructura de las capas de carbono depositadas por ECR-CVD. Este estudio ha sido realizado utilizando las técnicas IR, XANES y TEM.

Espectroscopía infrarroja (IR)

En la figura 6.3, se presentan los espectros infrarrojos de las muestras descritas en el apartado anterior, con diferentes voltajes aplicados al sustrato durante el proceso de crecimiento. Los espectros IR de las películas, presentan las bandas de absorción típicas de las películas de carbono hidrogenado [Yoon, 1999; Herrera, 1998] asociadas a: 1) enlaces C-H ($\nu_{\text{CH}_3\text{simétrica}}=2865\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{CH}_2\text{asimétrica}}=2920\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{CH}_2\text{olefínica}}=2960\text{ cm}^{-1}$, $\delta_{\text{CH}_3}=1370\text{ cm}^{-1}$ y $\delta_{\text{CH}_2}=1453\text{ cm}^{-1}$) [Liu, 1997; Herrera, 1998]. y 2) dobles enlaces C=C ($\nu_{\text{C=C}}=1690\text{-}1635\text{ cm}^{-1}$) [Yoon, 1999; Herrera, 1998].

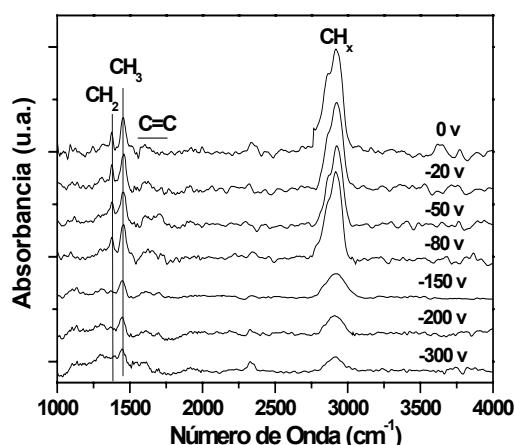


Figura 6.3 – Espectros IR de muestras carbonadas depositadas con diferente voltaje bias.

En la figura 6.3, se observa claramente que al aumentar el voltaje se produce una disminución en la intensidad de las bandas correspondientes a la vibración del enlace C-H. De forma cuantitativa, en la figura 6.4, se muestra la variación de la intensidad de la banda CH_x ($2800\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$) normalizada al espesor de la película, con el voltaje aplicado.

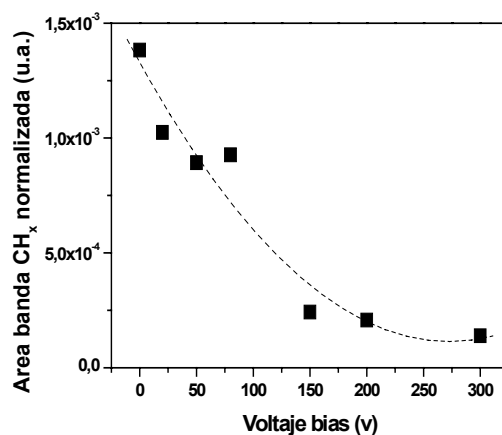


Figura 6.4 – Variación de la intensidad de la banda CH_x ($2800\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$) normalizada al espesor de la película, con el voltaje bias aplicado.

En efecto, en la figura 6.4 se muestra que la intensidad de la banda CH_x se hace aproximadamente seis veces más débil cuando se aplican tensiones ≥ 200 voltios. Este resultado confirma la pérdida de hidrógeno producida en las películas, cuando aumenta la energía de los iones generados en la descarga ECR. Como se muestra a continuación, además de la deshidrogenación, mediante el análisis de los espectros XANES de las

películas depositadas, es posible detectar otros cambios producidos en su estructura como consecuencia de la aplicación del voltaje de polarización.

Espectroscopía de absorción de rayos X en el borde cercano (XANES)

Como ya se comentó en el capítulo anterior, la identificación, por espectroscopía de absorción de rayos X cercana al borde (XANES) de los enlaces presentes en el material requiere la utilización de muestras de referencia. En este caso, para realizar el análisis XANES, se utilizan como referencia los espectros de diamante (DIAM) [Jiménez, 2001; Gago, 2005], grafito (HOPG) [Jiménez, 2001; Gago, 2005], fullereno (C_{60}) [Kondo, 2002] y películas de carbono tipo ta-C [Roy, 2005]. El diamante y grafito son compuestos de carbono en los que los enlaces entre los átomos de carbono son del tipo sp^3 y sp^2 , respectivamente. La molécula de fullereno C_{60} se caracteriza por su estructura formada por átomos de carbono unidos mediante enlaces sp^2 formando una superficie cerrada esférica. A diferencia de los planos grafiticos que solo contienen anillos hexagonales, el C_{60} contiene también anillos pentagonales, que le proporciona la curvatura conduciendo finalmente a la formación de la superficie esférica. Por tanto, no todos los átomos de la estructura son equivalentes y su espectro XANES es bastante más complejo que el de grafito [Nyberg, 1999]. Por último, las películas de carbono tetraédrico (ta-C) son materiales de carbono sin hidrógeno con un elevado porcentaje de enlaces sp^3 . A continuación se presentan los resultados obtenidos en el estudio de la estructura de las capas de carbono depositadas variando la energía de los iones incidentes.

En la figura 6.5, se presenta el borde de absorción de carbono C(1s) de las muestras sintetizadas variando el voltaje, junto a los espectros de referencia. El análisis de los espectros indica la presencia de cinco picos de absorción, correspondientes a distintos entornos de enlace. El pico C_1 situado a 284.6 eV, coincide con la resonancia de más baja energía, detectada en el espectro de la molécula de fullereno C_{60} . En la figura 6.5 se puede observar que a medida que aplicamos voltaje bias, se observa un aumento de densidad de estados en la región de la señal C_1 . El pico C_2 situado a 285.3 eV se relaciona con la señal de $\text{C}=\text{C}$ del espectro del grafito, por lo que esta señal se refiere a los enlaces sp^2 entre átomos de carbono, presentes en la estructura del material.

El ligero desplazamiento de energía respecto de la señal de grafito, se debe al carácter amorfo de las películas sintetizadas en este trabajo [Gago, 2005]. Además, se observa que la intensidad de esta señal C_2 es mayor al aumentar el voltaje. El pico C_3 situado a 286.1 eV se puede relacionar con entornos de enlace presentes en la molécula de fullereno C_{60} . A pesar de que en los espectros de la a figura 6.5 no se resuelve esta señal, se detecta un aumento en la densidad de estados en esa región en los espectros de muestras depositadas por encima de 100 V. El pico C_4 a 286.7 eV también es característico del espectro de fullereno. En este caso si que se resuelve el pico para muestras depositadas por encima de -200 V, lo que indica que la estructura de estas capas es tipo fullereno. Por último el pico C_5 situado a 288.7 eV coincide con una señal del espectro de fullereno (C_{60}), que además se encuentra superpuesto al pico de C-H que se observa en las muestras crecidas por debajo de 100 V [Alonso, 2002]. No obstante, observando los resultados ERDA, el hecho de que el pico C_5 sea más intenso en las muestras crecidas a -200 V y -300 V que contienen menos hidrógeno sugiere que la señal debe asociarse a la presencia de estructuras fullerénicas en el material.

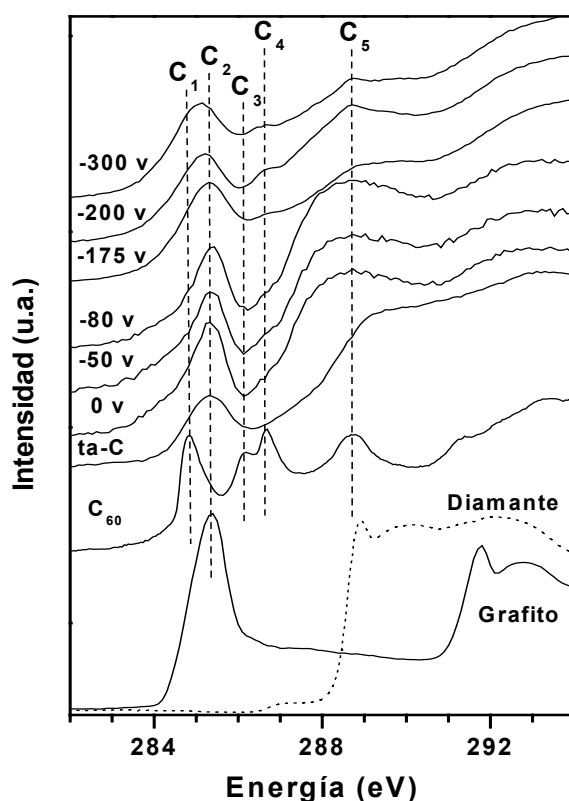


Figura 6.5 – Borde de absorción del carbono C(1s) correspondiente al espectro XANES de las muestras de referencia (diamante, grafito, fullereno C_{60} y ta-C) junto con los espectros de muestras de carbono depositadas con diferente voltaje bias.

En la figura 6.6, se puede observar con más detalle las diferencias que existen entre el espectro XANES de la muestra depositada sin voltaje bias y a -200 V. Se aprecia con mayor claridad la correspondencia de los picos detectados en una muestra de C_{60} evaporado, con las señales que se observan en la película depositada a -200 V. La observación de la figura 6.6 permite confirmar los resultados presentados en el párrafo anterior.

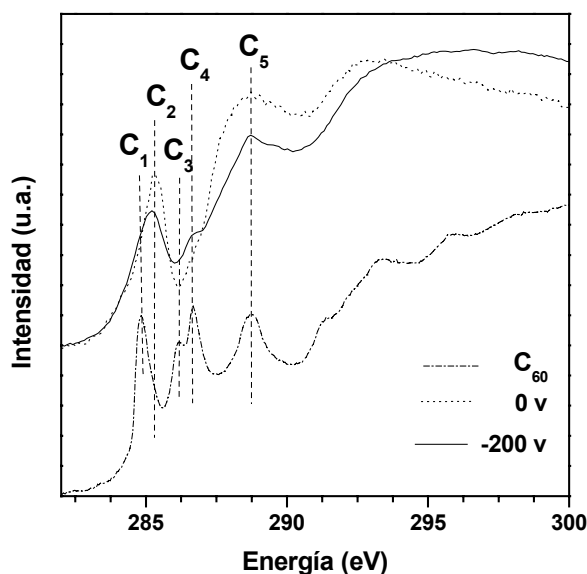


Figura 6.6 – Comparación de los espectros XANES de la muestra depositada sin voltaje bias y a -200 V, junto con el espectro de la molécula de C_{60} evaporado.

En resumen, el análisis detallado de los espectros de las muestras depositadas con tensiones inferiores a 100 V, muestra una gran similitud entre todos los espectros y a su vez con el espectro de la película de ta-C (80% de enlaces sp^3) [Roy, 2005]. La diferencia detectada entre estos espectros y el de la muestra de referencia, es la presencia en las muestras hidrogenadas de una densidad de estados alrededor de 288.5 eV (C_5) relacionada con enlaces CH. Por tanto, se puede deducir que las muestras depositadas con voltaje pequeño, presentan un elevado porcentaje de enlaces sp^3 estabilizados por el alto contenido de hidrógeno presente en la película. Por otro lado, en los espectros XANES de las muestras depositadas con voltaje mayor de 100 V, se detectan nuevas señales (C_1 , C_3 , C_4 y C_5), que coinciden con picos presentes en el espectro de la molécula de fullereno (C_{60}) (primera, segunda, tercera y cuarta resonancia de la molécula de fullereno) [Kondo, 2002]. Es importante señalar una vez más que la

señal C_5 coincide con la señal correspondiente al enlace CH, como se observa por comparación con la muestra no hidrogenada de ta-C. Sin embargo, como se ha mostrado previamente, los resultados IR y ERDA indican que al aumentar la tensión aplicada al sustrato durante el proceso de crecimiento se produce una disminución apreciable del contenido de hidrógeno en la película. Por consiguiente, el aumento de la señal C_5 al aumentar el voltaje debe asociarse al aumento del contenido de estructura tipo fullereno en el depósito. Además, al aumentar el voltaje se observa un incremento en la intensidad relativa del pico C_2 relacionado con entornos gráficosos. Por tanto, el aumento del voltaje de polarización produce, además de la transformación a una estructura tipo fullereno, la grafitización del material. El proceso de grafitización se ha relacionado con la pérdida de hidrógeno del material. De este modo, como ya han descrito otros autores [Reinke, 1993], las reacciones que tienen lugar durante la pérdida de hidrógeno conducen a la formación de enlaces sp^2 en la estructura del material. En la figura 6.6 se presenta un esquema de este fenómeno de pérdida de hidrógeno y grafitización que se produce por efecto de la incidencia de iones altamente energéticos.

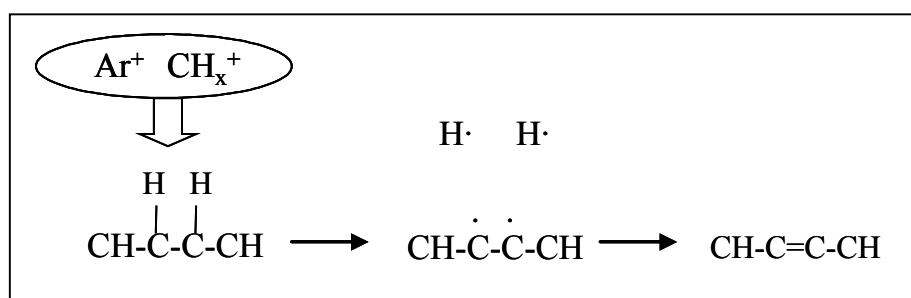


Figura 6.6 – Esquema proceso de deshidrogenación y grafitización del material por efecto del bombardeo con iones de alta energía.

Como conclusión, el aumento del voltaje bias aplicado durante el crecimiento de las películas, que supone un aumento de la energía de los iones que inciden sobre la superficie del recubrimiento, produce importantes cambios en la estructura del material. Estos cambios consisten fundamentalmente en la deshidrogenación y grafitización parcial de la capa de carbono depositada. Así, las muestras depositadas aplicando una tensión negativa baja (<100 voltios) poseen una estructura polimérica con un contenido de hidrógeno y enlaces sp^3 elevado. Sin embargo, cuando la energía de los iones es superior a 100v, se produce la grafitización y deshidrogenación parcial del material. En

paralelo con el proceso de grafitización, los resultados XANES señalan indicios de la formación de estructuras tipo fullereno en estos depósitos. Como se muestra en el siguiente apartado, con el fin de confirmar la presencia de estas estructuras tipo fullereno, se ha realizado el análisis minucioso por microscopía de transmisión de alta resolución de la nanoestructura de las películas.

Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM)

Como se comentó en el capítulo 4, la técnica HRTEM proporciona información sobre la distribución de átomos en la película a nivel nanométrico [Herrero, 2000]. En nuestro caso, el análisis de la nanoestructura mediante TEM puede ser utilizada para confirmar la formación de estructuras tipo fullereno en películas de carbono. De acuerdo con los resultados XANES, la muestra crecida sin polarización presenta un fuerte carácter polimérico con elevado porcentaje de enlaces sp^3 estabilizados por el también elevado contenido de hidrógeno. Por otra parte, la muestra crecida a -200 v presenta un mayor contenido de enlaces sp^2 y menor porcentaje de hidrógeno en la estructura del material. En la figura 6.7, se muestran las imágenes TEM de las películas de carbono depositadas sin aplicar voltaje bias y aplicando -200 V.

En el caso de la muestra depositada sin polarización (fig. 6.7 (a y b)), en la parte (b), ampliación de la imagen (a), se observa que la película depositada en estas condiciones tiene una estructura amorfa con átomos de carbono orientados al azar. Por otro lado en la parte (c) y (e) de la figura 6.7, se presentan distintas imágenes correspondientes a una muestra depositada a -200 v, mientras que (d) y (f) corresponden a ampliaciones de las mismas. Como se puede apreciar en estas imágenes, en el caso de la película depositada a -200 v, en el borde del material los átomos de carbono se agrupan en capas de grafeno que se doblan y entrecruzan al azar. Esta disposición de los átomos es típica de materiales con estructura tipo fullereno [Sjöström, 1995; Hellgren, 1999; Hultman, 2001]. Por tanto, estos resultados confirman los indicios encontrados al analizar los espectros XANES de las películas depositadas con tensiones superiores a 100 v, donde se intuía la presencia de estructuras tipo fullereno.

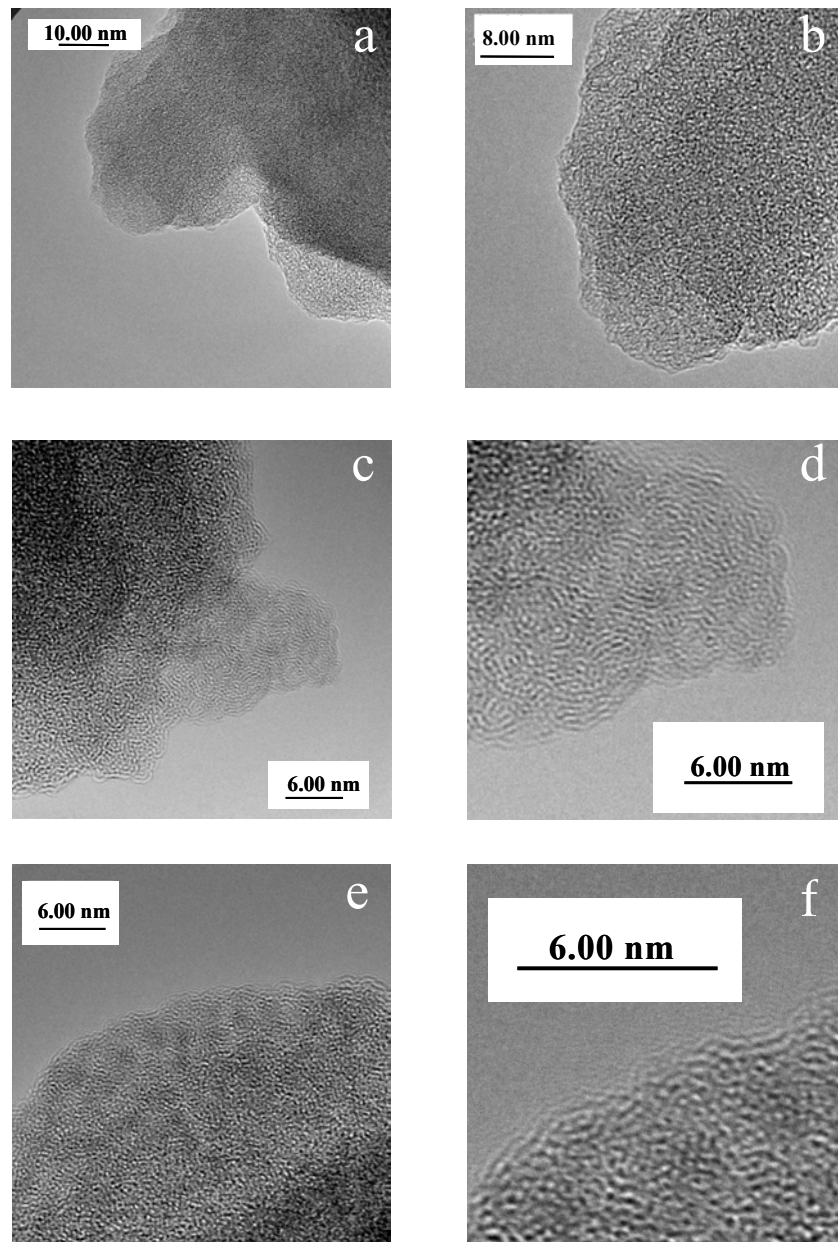


Figura 6.7– Imágenes HRTEM de una capa de carbono depositada sin voltaje bias **(a)** y **(b)**; y con -200v **(c)**, **(d)**, **(e)** y **(f)**.

De acuerdo con estos resultados, podemos establecer que en condiciones de plasmas ECR de mezclas de argón y metano, las especies carbonadas precursoras, previamente generadas en el plasma y procedentes de la descomposición del metano llegan a la superficie del sustrato con poca energía y se adsorben en la superficie dando lugar finalmente a la formación de capas amorfas de carácter polimérico con un elevado contenido de hidrógeno incorporado en su estructura. Sin embargo, cuando los iones

presentes en el plasma son acelerados hacia la superficie de crecimiento, mediante la aplicación al sustrato de un voltaje negativo, las especies precursoras de la película adquieren mayor energía. En este caso la incidencia de especies altamente energéticas sobre la superficie de crecimiento produce la pérdida parcial de hidrógeno que va acompañada de la grafitización del enlace entre los átomos de carbono involucrados en el proceso de deshidrogenación [Reinke, 1993]. La grafitización conduce habitualmente a la formación de estructuras hexagonales con átomos de C en los vértices, características del grafito. Las nanoestructuras depositadas en este trabajo presentan algunas diferencias en los planos basales, respecto a los depósitos de grafito. En nuestro caso, los planos basales se encuentran interconectados por enlaces covalentes mucho más cortos y por tanto más fuertes que los enlaces tipo Van del Waals presentes en el grafito, lo que les confiere una elevada dureza además de alta elasticidad. Los planos con forma de anillo y huella dactilar observados en las imágenes HRTEM indican que en la estructura existen pentágonos intercalados en la estructura preferentemente hexagonal [Sjötröm, 1995].

En los trabajos publicados por otros autores sobre la formación de estructuras tipo fullereno [Voevodin, 2002; Neidhardt, 2003], la síntesis de estos materiales se ha realizado utilizando técnicas de deposición física en fase de vapor (PVD), en las que es necesaria la utilización de altas temperaturas (300-450°C) para conseguir el crecimiento de las películas con esta estructura. Es importante señalar la novedad del presente trabajo respecto a la consecución por primera vez de este tipo de estructuras utilizando técnicas de deposición química en fase de vapor (CVD). Además, la utilización de la técnica CVD presenta otras ventajas, ya que permite recubrir piezas tridimensionales incluso a temperatura ambiente, reduciéndose así de forma apreciable el coste de producción de estos materiales.

6.2.1.4 Estudio morfológico (AFM)

La topografía superficial de las películas de carbono ha sido analizada mediante Microscopía de Fuerzas Atómicas (AFM). En la figura 6.8, se presentan las imágenes AFM ($1 \times 1 \mu\text{m}^2$) de las muestras obtenidas con diferentes voltajes de polarización. Como puede verse en la figura, la energía de los iones presentes en el plasma ECR,

afecta la morfología superficial de las películas depositadas. Dependiendo del valor de la energía se pueden distinguir dos tipos de películas con grandes diferencias morfológicas. Así, para tensiones inferiores a -100v las películas presentan morfología granular, y sin embargo para valores situados entre -100 y -200 voltios, la superficie de la capa alcanza valores bajos de rugosidad ($\text{rms}\sim 0.1\text{ nm}$) es decir resulta en una superficie mucho más lisa.

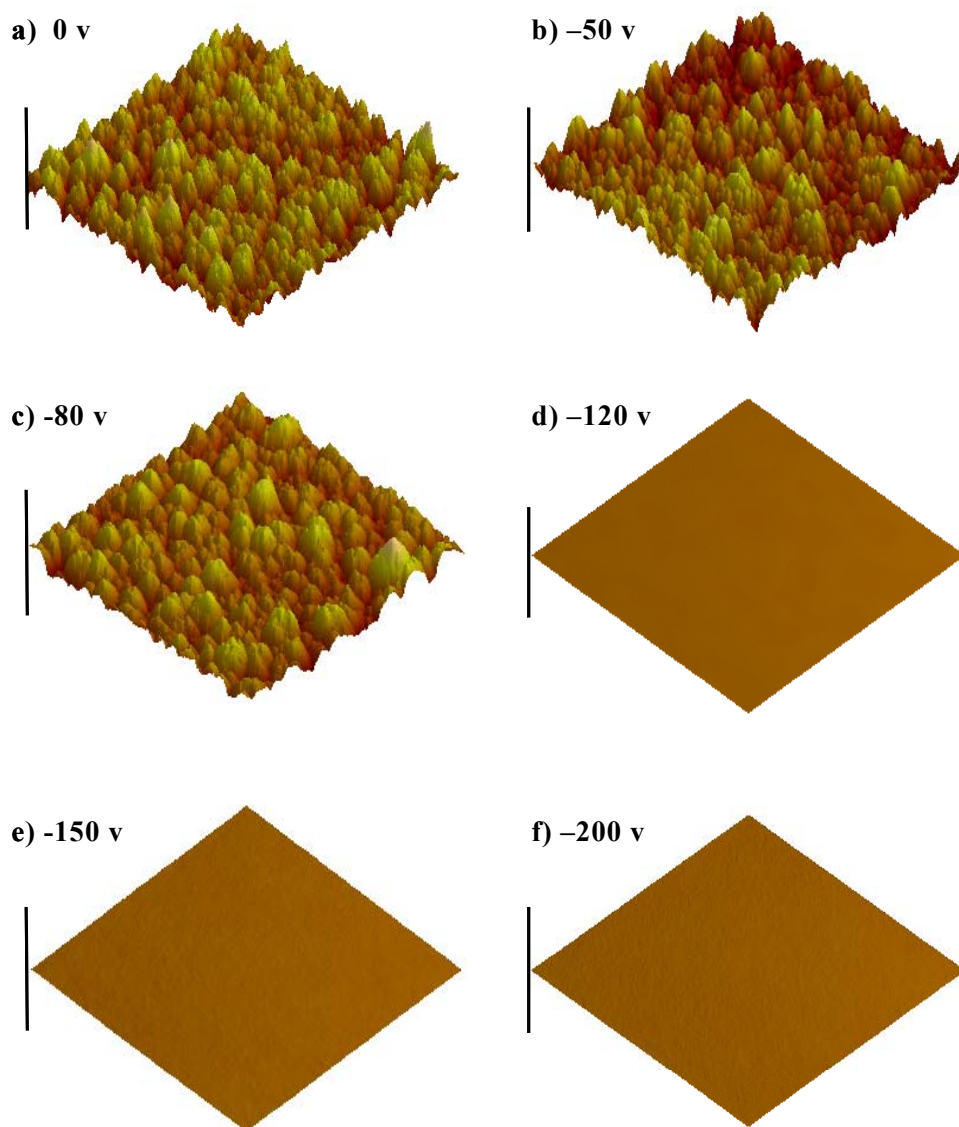


Figura 6.8 – Imágenes de AFM de muestras de carbono depositadas variando el voltaje aplicado durante la síntesis del material: a) 0 v, b) -50 v , c) -80 v , d) -120 v , e) -150 v y f) -200 v . La barra vertical representa una longitud de 30 nm.

Como se ha comentado en el capítulo anterior, existe una forma cuantitativa de estudiar la influencia de la energía de los iones en la rugosidad de las muestras, que consiste en calcular la rugosidad superficial (rms) de las capas a partir de las imágenes AFM [Wei, 2001; Auger, 2004]. En la figura 6.9, se presenta la variación de la rugosidad de las películas en función del voltaje bias aplicado en cada caso.

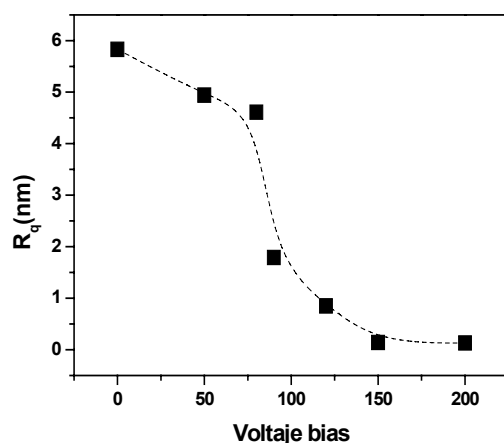


Figura 6.9 – Rugosidad de muestras carbonadas depositadas variando el voltaje bias negativo.

En la figura 6.9, se observa una disminución abrupta de la rugosidad de las películas cuando el voltaje aplicado es -100 V. Según la bibliografía, este resultado se puede interpretar como debido a la intensificación de los procesos de ataque físico producido en la superficie de las capas por incidencia de los iones energéticos [Hopf, 2003; Jacob, 2005]. Estos procesos son descritos como colisiones inelásticas entre los iones del plasma y la superficie del material, donde se produce el intercambio de energía suficiente para desprender parte de la película produciendo finalmente la disminución de la rugosidad superficial [Sun, 2000]. Por otra parte, se debe tener en cuenta que, como se ha mostrado en el apartado anterior, para valores del voltaje superiores a -100 V, se produce la formación de estructuras tipo fullereno con un alto contenido de enlaces sp^2 . La estructura tipo fullereno con una hibridación principalmente sp^2 , puede justificar también la baja rugosidad final de las películas [Jiang, 2001].

6.2.1.5 Caracterización mecánica

Para completar el estudio de las películas de carbono depositadas por ECR-CVD con la aplicación de un voltaje bias, en este apartado se muestra los resultados obtenidos en su caracterización mecánica. A continuación se presentan los resultados sobre la dureza, módulo de Young, coeficientes de fricción y desgaste obtenidos mediante ensayos de nanoindentación y “pin-on-disc”.

Dureza y módulo de Young

En esta sección se presenta los resultados obtenidos sobre la dureza y módulo de Young de películas de carbono depositadas variando la energía de los iones en la descarga. Las condiciones de ensayo utilizadas para la determinación de la dureza y módulo de Young de las muestras están dadas en la tabla 6.1, donde el valor de 3 mN para la carga aplicada se ha elegido para conseguir una profundidad de indentación inferior al 10% del espesor de la capa.

Carga aplicada (mN)	3
Tiempo carga (s)	20
Tiempo mantenimiento (s)	5
Tiempo descarga (s)	20
Temperatura (°C)	27
Humedad (%)	20

Tabla 6.1 – Condiciones del ensayo de nanoindentación para la determinación de la dureza y módulo de Young en muestras carbonadas.

Los resultados de dureza y módulo de Young obtenidos en estas condiciones se presentan en la figura 6.10, donde se observa que al aumentar el voltaje bias por encima de -100V se produce un incremento abrupto de la dureza y módulo de Young de las películas (desde 2 a 20 Gpa y 20 a 150 Gpa, respectivamente). La disminución del

contenido de H en las capas, detectada por ERDA [Lorenzo, 1999; Alonso, 2002], y el cambio de estructura en el material de polimérico a tipo fullereno (detectada por XANES y TEM) pueden explicar el espectacular aumento de ambos parámetros cuando se aplican voltajes superiores a ~ 100 voltios [Broitman, 2001; Gago, 2005].

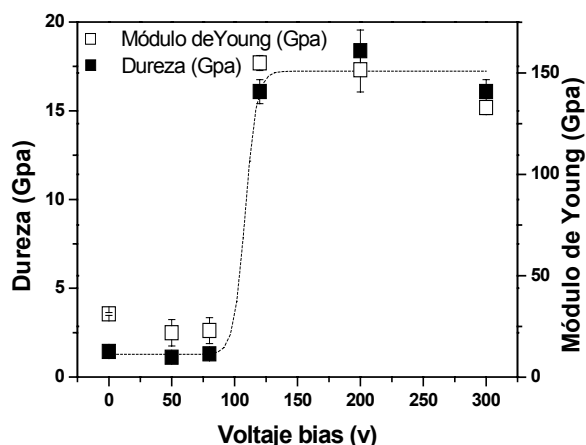


Figura 6.10 – Dureza y módulo de Young de muestras carbonadas depositadas variando el voltaje bias. Las condiciones de medida están recogidas en la tabla 6.1.

Coefficiente de fricción y desgaste

Para el estudio de la influencia del voltaje en el coeficiente de fricción y desgaste de las películas de carbono, las muestras han sido sometidas a ensayos “pin-on-disc”. El coeficiente de fricción corresponde al rozamiento entre dos superficies en contacto, mientras el coeficiente de desgaste se refiere a la cantidad de material desprendido cuando se produce el contacto entre ambas superficies [Albella, 2003]. En la tabla 6.2 se muestran los parámetros utilizados en los ensayos, cuyos valores han sido elegidos para comparar los resultados con los obtenidos por otros grupos de trabajo.

Bola	WC/Co
Radio Bola	1.5 mm
Velocidad (rpm)	375
Carga (N)	3
Radio giro (mm)	1
Temperatura (°C)	25
Humedad (%)	22-25

Tabla 6.2 – Condiciones del ensayo pin-on-disc que permiten obtener el valor del coeficiente de fricción y desgaste de las muestras carbonadas.

En la figura 6.11, se presentan los resultados del coeficiente de fricción y desgaste obtenidos en películas de carbono depositadas con diferente voltaje.

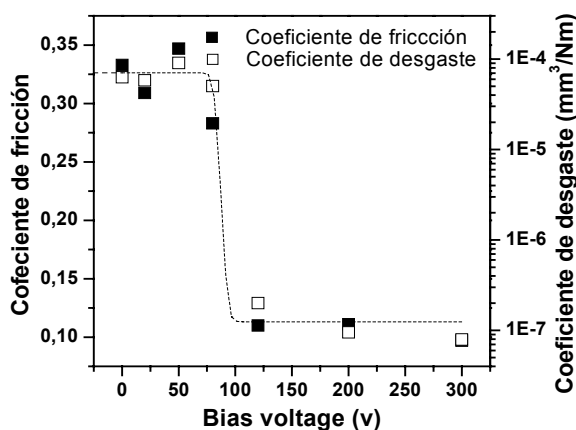


Figura 6.11 – Coeficiente de fricción y desgaste de muestras depositadas variando el voltaje.

De nuevo, como en el caso de la dureza y modulo de Young, se produce una mejora del coeficiente de fricción y desgaste en las películas depositadas con una tensión bias superior a -100 V. Las películas depositadas entre 0 y -100 V presentan valores de fricción y desgaste similares a los observados en películas de nitruro de carbono hidrogenadas ($0,3$ y 10^{-5} $\text{mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$), mientras que al aumentar el voltaje aplicado por encima de -100v se observa una mejora en el valor de estos coeficientes reduciéndose a $0,1$ y 10^{-8} $\text{mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$, respectivamente. También en este caso, puede considerarse que la mejora de las propiedades de las capas se debe tanto a la pérdida de

hidrógeno como a la formación de la estructura fullerénica al aumentar el voltaje negativo aplicado al sustrato.

Con objeto de profundizar en el estudio de la mejora de los coeficientes de fricción y desgaste de este material, a continuación nos propusimos el estudio del efecto de la humedad en ambos parámetros [Enke, 1981; Edemir, 1987; Donnet, 1998; Edemir, 2000], ya que la aplicación industrial de estos materiales requiere una alta estabilidad de las propiedades mecánicas en diferentes condiciones de humedad ambiental. Las condiciones utilizadas en los nuevos ensayos “pin-on-disc” se recogen en la tabla 6.3.

Carga (N)	Bola	Radio Bola	Velocidad (rpm)	Radio giro (mm)	Temperatura (°C)	Humedad (%)
5	WC/Co	1.5 mm	375	1	25	1
5	WC/Co	1.5 mm	375	1	25	20
5	WC/Co	1.5 mm	375	1	25	40
5	WC/Co	1.5 mm	375	1	25	95

Tabla 6.3 – Condiciones del ensayo “pin-on-disc” utilizadas para evaluar el comportamiento de fricción y desgaste frente a la humedad, de las capas de carbono tipo fullereno.

Como se observa en la figura 6.12, el coeficiente de fricción aumenta con la humedad del medio mientras el coeficiente de desgaste permanece prácticamente constante. Según resultados de otros autores [Enke, 1981, Voevodin, 1996], la variación del coeficiente de fricción con la humedad es totalmente diferente dependiendo de la estructura de la capa de carbono. Así, mientras en las películas de carbono amorfo hidrogenado ($a\text{-C:H}$) al aumentar la humedad se produce un incremento en el coeficiente de fricción, en el caso de capas de carbono tetraédrico ($ta\text{-C}$) sin hidrógeno, el efecto de la humedad es el contrario, es decir el coeficiente de fricción disminuye ligeramente al incrementar la humedad. En ambos casos, con un bajo grado de humedad (<10%) se forma una capa de transferencia entre el material y la superficie de la bola de medida [Voevodin, 1996]. En estas condiciones de baja humedad, el contacto entre dos superficies hidrofóbicas (muestra y capa de transferencia, $a\text{-C:H}$), presentes ambas durante el test en los recubrimientos hidrogenados, lleva a valores

bajos del coeficiente de fricción. Para valores de la humedad superiores, no se detecta la presencia de la capa de transferencia, debido probablemente a su oxidación ó hidratación debido a la humedad ambiente. Si no existe la capa de transferencia, el rozamiento entre las superficies de la muestra y la bola de medida aumenta y como consecuencia se detecta un coeficiente de fricción más alto. Sin embargo, en capas de carbono tetraédrico (ta-C), la capa de transferencia es grafitica y actúa como autolubricante [Voevodin, 1996]. La incorporación de moléculas de agua en la capa grafitica produce la disminución del coeficiente de fricción, lo que supone la disminución del coeficiente de fricción de las capas ta-C al aumentar la humedad [Voevodin, 1996]. En nuestro caso, el aumento del coeficiente de fricción con la humedad del medio, indica que en condiciones de humedad elevada, se produce el deterioro de la capa de transferencia. Por tanto, al aumentar la humedad del medio, el bajo rozamiento entre materiales similares (capa de carbono y capa de transferencia) aumenta hasta el valor correspondiente al rozamiento entre materiales claramente diferentes (capa de carbono y material de la bola del equipo de medida).

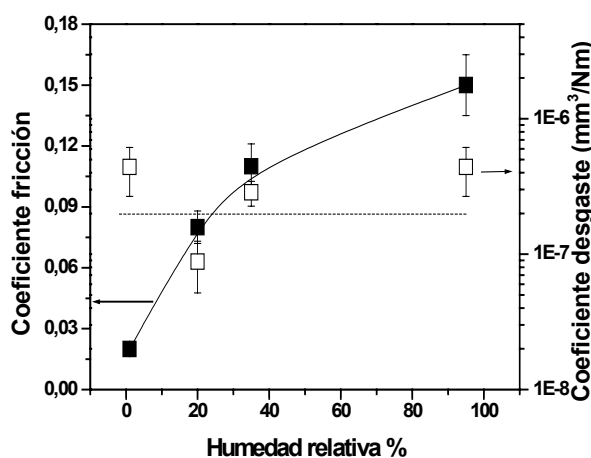


Figura 6.12 – Coeficiente de fricción y desgaste obtenidas en ensayos “pin-on-disc” en películas tipo fullereno con diferentes condiciones de humedad.

Por otro lado, en la figura 6.12, se observa que el coeficiente de desgaste permanece prácticamente constante para diferentes grados de humedad. Normalmente se considera que el mecanismo de desgaste en películas de carbono hidrogenadas es de tipo adhesivo, y se produce también a través de la capa de transferencia [Robertson, 2002]. Como se ha mencionado en el párrafo anterior, el aumento de humedad produce

el deterioro de la capa de transferencia, aunque su presencia parece no afectar el desgaste de material.

6.3 Capas de nitruro de carbono con estructura tipo-fullereno

Dado el interés de los resultados obtenidos aplicando un voltaje negativo al sustrato durante el proceso ECR-CVD de mezclas de metano y argón, en los que se obtienen capas de carbono con estructura fullerénica, el objetivo siguiente fue conseguir la formación de capas de nitruro de carbono con estructura similar. Como en el apartado anterior, el control de la energía de los iones se realiza mediante la aplicación de diferentes voltajes negativos al sustrato. En primer lugar se analiza el efecto que tiene la energía de los iones en el proceso de crecimiento de las películas y a continuación su influencia en la composición, entorno de enlace, estructura y morfología de estos materiales.

6.3.1 Efecto de la aplicación de tensión bias durante el proceso de crecimiento de capas de nitruro de carbono

6.3.1.1 Velocidad de crecimiento

De acuerdo con los resultados mostrados en el capítulo anterior, el nitruro de carbono obtenido mediante procesos con plasmas ECR de mezclas $\text{Ar}/\text{N}_2/\text{CH}_4$, presenta un acusado carácter polimérico así como un contenido alto de hidrógeno. Por otra parte, en los apartados anteriores se ha visto que la aplicación de un voltaje negativo al sustrato durante el proceso de formación de las películas de carbono favorece la formación de estructuras tipo fullereno, lo que confiere a las capas una mejora apreciable de sus propiedades tribológicas. Por tanto, el paso siguiente ha consistido en el estudio del efecto de la aplicación de un bias, esta vez utilizando mezclas $\text{Ar}/\text{N}_2/\text{CH}_4$. Para realizar el estudio se eligieron dos tipos de mezclas con contenidos visiblemente diferentes de nitrógeno. Por una parte, se ha estudiado el proceso de deposición en una

mezcla gaseosa con bajo contenido de nitrógeno (6%) (serie I, Ar/N₂/CH₄, 35:3:13) y por otra parte una mezcla con un contenido de nitrógeno elevado (60%) (serie II, Ar/N₂/CH₄, 30:70:10). En ambas series la potencia de la descarga ha sido 210 W y la presión en la cámara de reacción se ha mantenido constante en 10 y 20 mTorr para la serie I y II, respectivamente. En la tabla 6.4 están dados los valores de tensión aplicados al sustrato para las dos series estudiadas junto a la composición de la mezcla utilizada en los experimentos.

Serie	Mezcla: Ar/N ₂ /CH ₄	Voltaje bias (v)
I	35:3:13	0
I	35:3:13	-20
I	35:3:13	-35
I	35:3:13	-55
I	35:3:13	-65
II	30:70:10	0
II	30:70:10	-20
II	30:70:10	-35
II	30:70:10	-45

Tabla 6.4- Voltaje bias aplicado en series I y II durante la formación de nitruro de carbono.

En las condiciones de deposición descritas, en las que sólo varía la tensión de polarización aplicada al sustrato, de nuevo el espectro de emisión de la descarga (OES) no varía de forma apreciable (figura 6.13 (a)). En la figura se observa que tanto la intensidad del pico OES de la especie argón [Ar* (811nm): Ar[4p(²P₉)]→ Ar[4s(¹S₅)]] [Bogaerts, 1998] como la de nitrógeno [N₂* (359 nm): [B²Σ_u⁺→X²Σ_g⁺]] [Liu, 1993], relacionados con la activación del metano, permanecen prácticamente constantes cuando varía la tensión. Por el contrario, como puede verse en la figura 6.13 (b), en ambas series de experimentos la velocidad de formación del depósito disminuye continuamente al aumentar la tensión bias. Es más, es importante señalar que para valores de bias superiores a los representados en la figura ($V_b > -65$ y -45 voltios para las series I y II, respectivamente), no se llega a detectar la formación de nitruro de carbono.

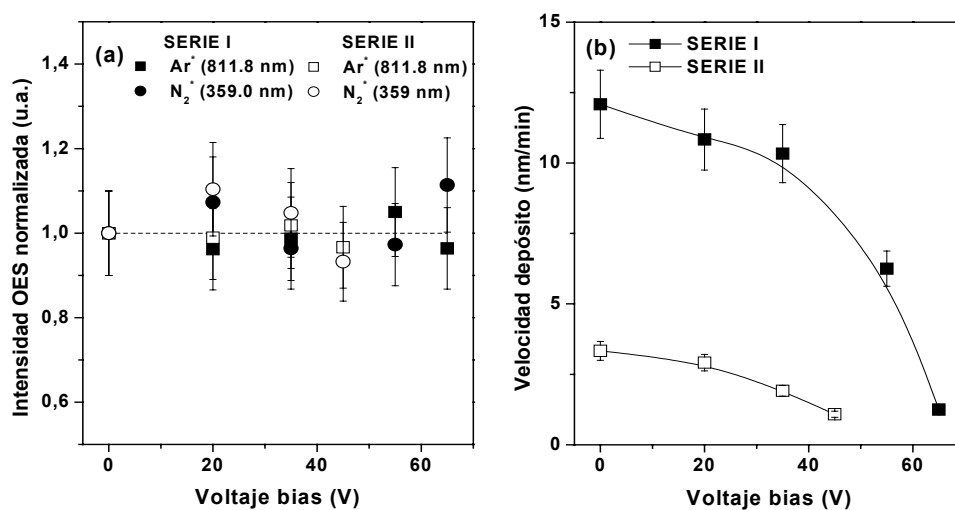


Figura 6.13- (a) Intensidad normalizada OES de la especie Ar^* (811.8 nm) y N_2^* (359 nm). (b) Velocidad de deposición vs voltaje bias aplicado.

De estos resultados, se deduce que la disminución de la velocidad de deposición no está relacionada con el grado de activación de las moléculas de metano, ya que como acabamos de mostrar la concentración de las especies activantes del metano (Ar^* y N_2^*) así como la concentración de metano permanecen constantes para diferentes valores del voltaje. Por otra parte, la variación de la velocidad de depósito en ambas series, es opuesta a la observada en el caso de las capas de carbono a partir de mezclas sin nitrógeno (apartado 6.2.1.1). Por tanto, teniendo en cuenta que en el caso anterior la aplicación de la tensión negativa produce un aumento de sitios activos en la superficie de crecimiento, dando lugar al aumento del espesor, mientras que en las mezclas nitrogenadas se produce una disminución de la velocidad de deposición, ésta debe ser relacionada con procesos de ataque químico asociados a especies nitrogenadas. En efecto, como se comentó en el capítulo 5 (apartado 5.2.4), en las descargas de mezclas $\text{Ar}/\text{N}_2/\text{CH}_4$ existen especies nitrogenadas excitadas que pueden atacar la superficie del material. En el caso estudiado, además de ataque químico se puede producir también procesos de ataque físico de la película, debido al aumento de energía de las especies nitrogenadas iónicas [Jacob, 2005]. Otros autores han observado resultados similares, y atribuyen la intensificación de los procesos de ataque superficial al aumento de la energía de los iones presentes en el plasma [Inoue, 1995; Hong, 1999].

Por último, comparando la velocidad de depósito en las dos series estudiadas, se observa que la tasa de crecimiento es siempre aproximadamente cinco veces más grande en las muestras de la serie con mayor concentración de metano (serie I). Como ya se ha mostrado en el apartado 5.2.3, la velocidad de deposición aumenta con la concentración de hidrocarburo, pero además, en los plasmas correspondientes a los procesos de la serie II con un 60% de nitrógeno, el contenido de especies nitrogenadas es muy alto y por tanto la intensificación de los procesos de ataque del material explica el bajo valor de la velocidad de formación, detectada en estas muestras.

6.3.1.2 Composición de las capas de nitruro de carbono

La composición atómica de las muestras depositadas con diferentes valores de la tensión bias para las dos series estudiadas (tabla 6.4), ha sido determinada por ERDA y está representada en la figura 6.14.

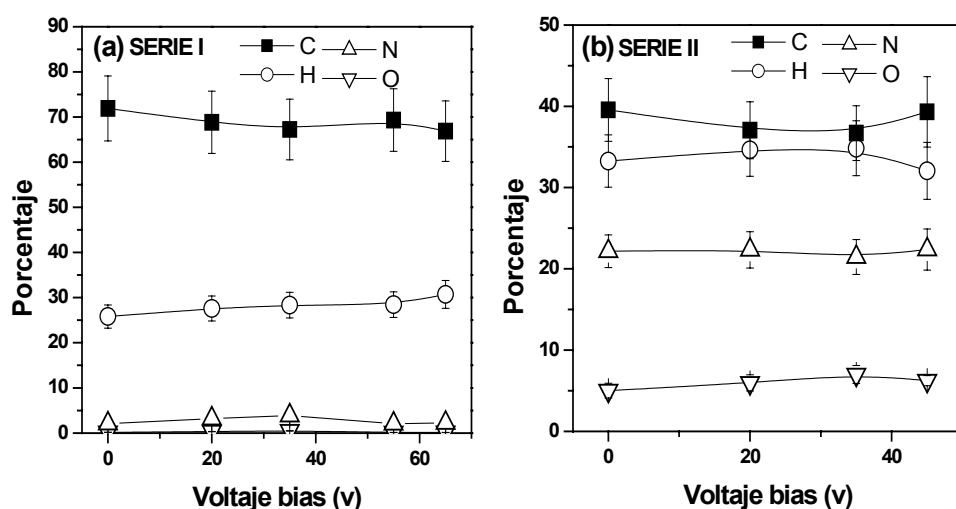


Figura 6.14- Composición capas de nitruro de carbono vs voltaje bias para las series I (a) y II (b).

En la figura 6.14 se observa que en las dos series, la composición del material no varía de forma apreciable con el aumento de la energía de los iones que inciden en la superficie de crecimiento de la película. Interesa destacar que este resultado es opuesto al observado en el caso de las películas de carbono (apartado 6.2.2), donde el aumento del voltaje bias produce la deshidrogenación parcial del material. En aquel caso, la aplicación de una tensión negativa elevada (>-100 voltios) durante el proceso de deposición a partir de mezclas Ar/CH_4 , produce un fuerte aumento de energía de los iones que inciden sobre

la superficie de crecimiento lo que lleva consigo la ruptura de enlaces C-H y por tanto la deshidrogenación del material [Reinke, 1993]. Sin embargo, en el proceso que ahora estudiamos en mezclas Ar/N₂/CH₄, la presencia de nitrógeno en la descarga conduce a la formación de nuevas especies iónicas nitrogenadas, que alteran el proceso de crecimiento. En este caso, la reactividad de las nuevas especies favorece los procesos de ataque químico y físico del material, disminuyendo de forma apreciable el espesor aunque sin embargo no se ha detectado diferencias en la composición atómica de la película en el rango de voltaje estudiado. Es importante señalar que en este tipo de mezclas, los procesos de ataque de la película, producidos por las especies nitrogenadas, son tan intensos que no se detecta la formación de depósito incluso aplicando tensiones relativamente bajas, muy por debajo de la tensión umbral requerida para la formación de la estructura tipo fullereno. Por este motivo, creemos que resulta necesario diseñar una nueva serie de experimentos, en los que sea posible conseguir películas de nitruro de carbono aplicando tensiones superiores a – 100 voltios. En efecto, se ha iniciado el estudio del proceso de síntesis de películas de nitruro de carbono a partir de mezclas gaseosas con un contenido mucho más alto de metano (Ar/N₂/CH₄-20:3:13). Actualmente los resultados se encuentran en fase de análisis, por lo que no podemos presentarlos en esta Memoria. Sin embargo, es importante mencionar que los primeros resultados indican un cambio tanto en las características del material (composición y estructura) como en sus propiedades tribológicas.

6.3.1.3 Caracterización estructural: Tipo de enlace y nanoestructura

En este apartado se presentan los resultados obtenidos en el estudio del efecto de la energía de los iones que inciden sobre el material durante el proceso de crecimiento en el tipo de enlace entre los diferentes átomos que lo forman, así como la estructura del depósito. En primer lugar se muestran los resultados obtenidos por espectroscopía infrarroja y posteriormente el análisis de la estructura realizado por XANES.

Espectroscopía infrarroja (IR)

Para realizar el estudio del efecto de la energía de los iones en el tipo de enlaces presentes, se han utilizado muestras sintetizadas en las condiciones dadas en la tabla 6.5. En la figura 6.15, se representan los espectros infrarrojos de las muestras para las dos series estudiadas.

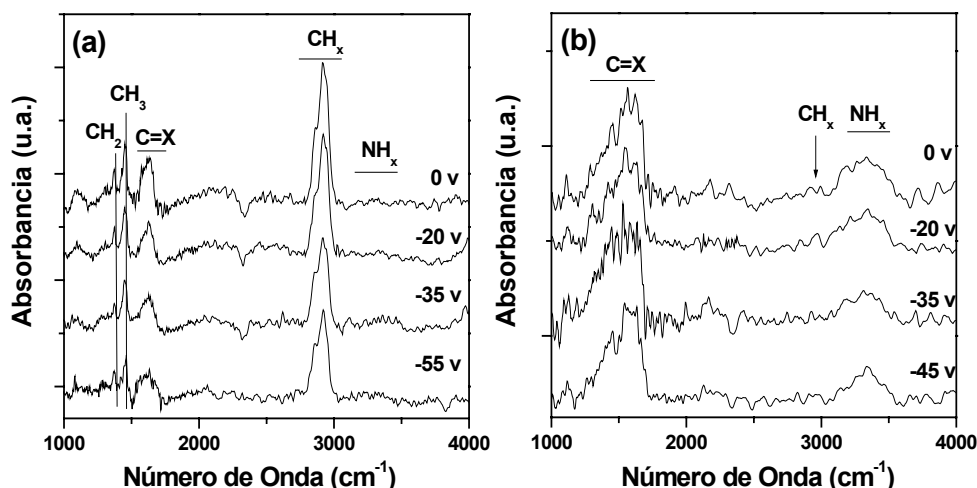


Figura 6.15 – Espectros IR de capas de nitruro de carbono depositadas con diferente voltaje bias: (a) serie I, (b) serie II.

Los espectros infrarrojo de las muestras son similares a los ya mostrados en el capítulo 5 para películas de nitruro de carbono depositados por ECR-CVD sin aplicación de voltaje [Yoon, 1999]. Las bandas típicas que presentan estos espectros están relacionadas con grupos amino ($\nu_{\text{NH}}=3300\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$) [Herrera, 1998; Yoon, 1999], grupos hidrocarbonados ($\nu_{\text{CH}_3\text{simétrica}}=2865\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{CH}_2\text{asimétrica}}=2920\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{CH}_2\text{olefínica}}=2960\text{ cm}^{-1}$, $\delta_{\text{CH}_3}=1370\text{ cm}^{-1}$ y $\delta_{\text{CH}_2}=1453\text{ cm}^{-1}$) [Liu, 1997; Herrera, 1998] y grupos formados por dobles enlaces entre átomos de carbono y carbono-nitrógeno ($\nu_{\text{C=C}}=1690\text{-}1635\text{ cm}^{-1}$ y $\nu_{\text{C=N}}=1725\text{-}1625\text{ cm}^{-1}$) [Herrera, 1998; Yoon, 1999]. En los espectros de las muestras correspondientes a la serie I (figura 6.15 (a)), la banda más intensa es la correspondiente al enlace C-H situada alrededor de 3000 cm^{-1} , la cual no varía de forma apreciable por aplicación del bias. En el caso de la serie II (figura 6.15 (b)), esta banda es muy débil y la correspondiente al enlace N-H ($3300\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$) se hace aparente, lo que significa un aumento importante del contenido de grupos amino en el depósito, aunque esta banda tampoco varía con la tensión bias aplicada. Por tanto, la

energía de los iones incidentes parece no afectar el tipo de enlaces presentes en la película. Finalmente hay que señalar que en los espectros de las muestras de la serie II, con mayor contenido de nitrógeno, se detecta un alto nivel de ruido en el espectro que se ha asociado a los ya mencionados fenómenos de ataque superficial que tienen lugar durante el proceso crecimiento.

Espectroscopía de absorción de rayos X en el borde cercano (XANES)

En la figura 6.16, se presenta el borde de absorción de carbono C(1s) y N(1s) de las muestras preparadas sin polarización y aplicando una tensión de -45 y -55 voltios para las series I y II, respectivamente. En ninguna de las series se detectan diferencias significativas en el espectro XANES, al aplicar tensión negativa al sustrato. Por tanto, se puede considerar que en el rango estudiado la energía de los iones no afecta la estructura del material.

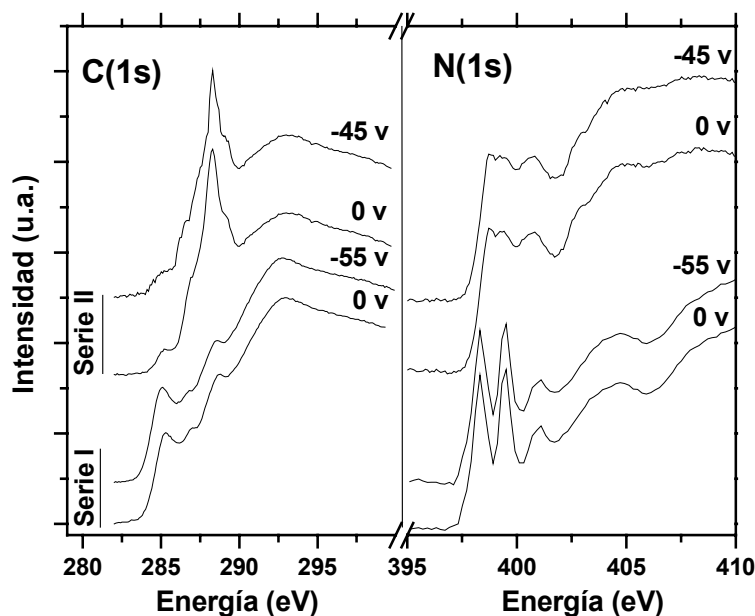


Figura 6.16 – Borde de absorción del carbono C(1s) y N(1s) correspondiente al espectro XANES de las muestras de nitruro de carbono depositadas variando el voltaje bias.

De las observaciones anteriores, podemos concluir que, en las condiciones experimentales utilizadas, la aplicación del voltaje bias no afecta la estructura del nitruro de carbono. No obstante, es interesante recordar que en las muestras de carbono crecidas variando el voltaje bias, sólo se observan cambios en la estructura cuando la

energía de los iones supera los -100 V . Por tanto, probablemente para conseguir variaciones en la estructura de las películas nitrogenadas se requiere también la aplicación de tensiones superiores a -100 V , como de hecho nos hemos propuesto en el estudio que se está desarrollando actualmente, para conseguir la formación del nitruro de carbono utilizando mayores concentraciones de metano.

6.3.1.4 Estudio morfológico (AFM)

En la figura 6.17, se presentan las imágenes AFM ($1 \times 1\ \mu\text{m}^2$) obtenidas al analizar la superficie de las películas depositadas con diferentes valores de voltaje bias para las serie I y II. Las muestras se han depositado en las condiciones mostradas en la tabla 6.5.

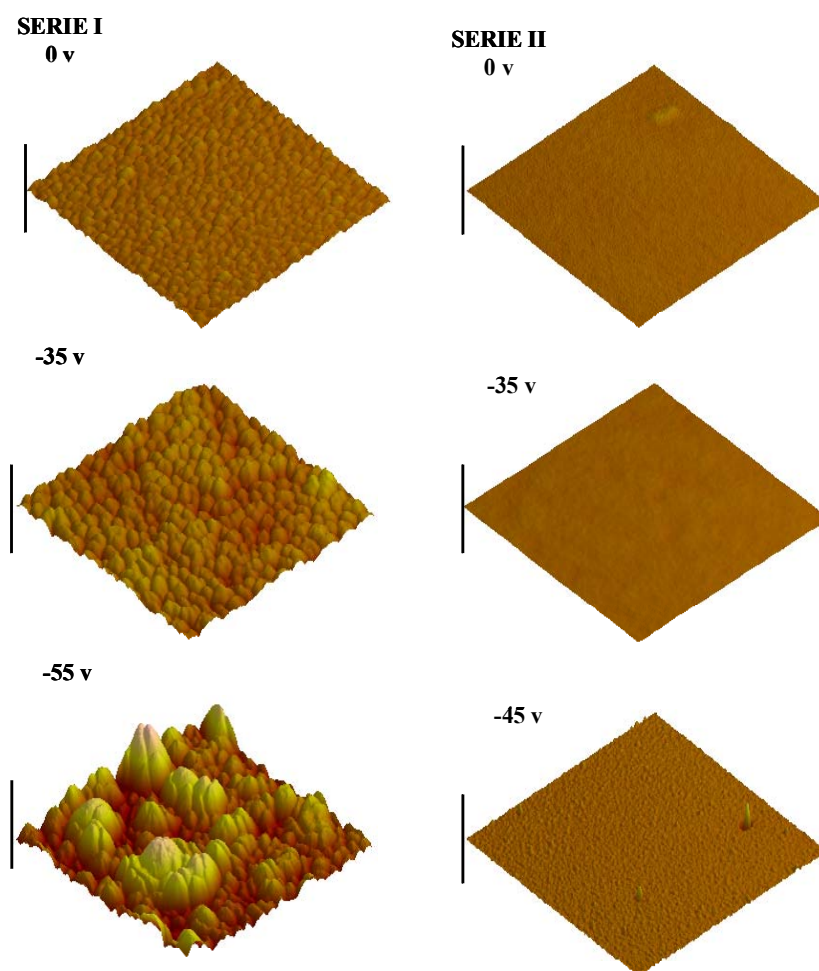


Figura 6.17 – Imágenes de AFM de muestras de nitruro de carbono depositadas variando el voltaje aplicado para la serie I (0 v, -35 v y -55 v) y la serie II (0 v, -35 v y -45 v). La barra vertical representa una longitud de 50 nm.

En la figura 6.17 se observa que en la serie I, al aumentar la energía de los iones aumenta la rugosidad de la superficie. Sin embargo, en las muestras depositadas con mayor concentración de nitrógeno en el plasma (serie II), no se observan cambios en la morfología del material al variar el voltaje bias. Como ya se ha mencionado, a partir de las imágenes AFM se puede calcular la rugosidad (rms) de las muestras, cuya variación con el voltaje se muestra en la figura 6.18.

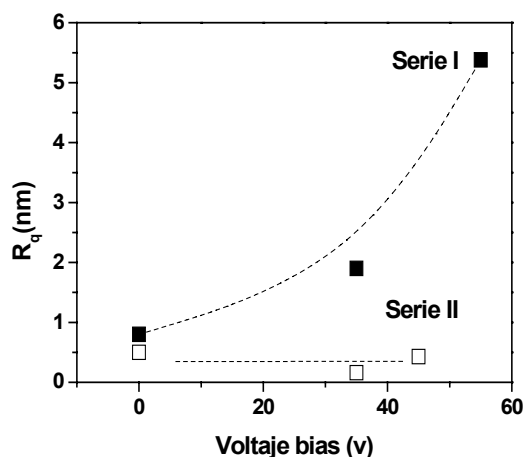


Figura 6.18 – Rugosidad de las películas de nitruro de carbono depositadas variando el voltaje bias para la serie I y II.

En la figura 6.18 se observa claramente un aumento, con el voltaje bias, de la rugosidad de las películas correspondientes a la serie I, mientras en la serie II, el valor de la rugosidad, siempre inferior a los correspondientes a la serie I, permanece prácticamente constante. Por tanto, la aplicación del voltaje bias tiene un efecto diferente dependiendo del contenido de nitrógeno y argón en la mezcla gaseosa. Dado el menor contenido de N_2 en la mezcla gaseosa en los experimentos de la serie I, la concentración de especies nitrogenadas será mucho menor que en la serie II, y estas especies, asociadas a procesos de ataque de la capa en crecimiento, pueden ser relacionadas con la rugosidad final del depósito.

Como se observa en las figuras 6.17 y 6.18, las películas depositadas con mayor contenido de nitrógeno en la mezcla gaseosa (serie II) presentan siempre una rugosidad inferior, resultado que coincide con el mostrado en el apartado 5.3.3 de esta Memoria para muestras de nitruro de carbono con diferente contenido de nitrógeno. Como se indicó en este apartado, las capas con alto contenido de nitrógeno (18.8%) y por tanto

depositadas en condiciones en las que los procesos de ataque superficial están favorecidos, presentan valores de la rugosidad extremadamente bajos [Hong, 1999].

6.3.1.5 Caracterización mecánica

El estudio de las películas de nitruro de carbono depositadas con diferentes voltajes bias, se ha completado con su caracterización tribológica. Los valores medidos de dureza (2 GPa), módulo de Young (30 GPa), coeficiente de fricción (0.3) y de desgaste (10^{-5} mm³/Nm) son similares en todos los casos, independientemente de la tensión bias aplicada ($0 > V_b > -65$ v), y además coinciden con los previamente obtenidos en capas de nitruro de carbono con estructura polimérica (capítulo 5). Estos resultados confirman los ya mostrados en apartados anteriores, según los cuales la aplicación de una tensión inferior a -65 voltios no produce variación en la composición y estructura del depósito. De nuevo, es interesante recordar que para conseguir la formación de la estructura tipo fullereno en capas de carbono se requiere la incidencia de iones con una energía superior a 100 eV. Por todo ello, en un futuro próximo se pretende establecer las condiciones de deposición adecuadas (alta concentración de metano, relación de flujos, presión...) para conseguir capas de nitruro de carbono fullerénicas con espesores apreciables y buenas propiedades tribológicas, para lo cual se ha mostrado imprescindible aplicar al sustrato tensiones superiores a -100v.

6.4 Mecanismo de crecimiento de las capas de carbono y nitruro de carbono. Efecto de la energía de los iones

En este capítulo se recogen los resultados más importantes obtenidos en el estudio del proceso de formación de capas de carbono y nitruro de carbono con estructura fullerénica utilizando la técnica ECR-CVD a partir de mezclas metano/argón y metano/argón/nitrógeno, respectivamente. La característica principal de los procesos estudiados en este capítulo es la aplicación de una tensión negativa al sustrato durante el proceso de crecimiento. La tensión acelera los iones presentes en el plasma hacia la superficie del sustrato consiguiéndose así iones altamente energéticos que al incidir sobre el material en crecimiento favorece la formación de la estructura tipo fullereno. En lo que se refiere al proceso de crecimiento, en los plasmas Ar/CH₄, la velocidad de depósito aumenta con el voltaje bias hasta un valor determinado por encima del cual se detecta una muy ligera disminución, y sin embargo en mezclas que contienen nitrógeno el aumento de la tensión bias produce el efecto contrario, es decir la velocidad de crecimiento de la capa disminuye con la tensión aplicada (figura 6.1 y 6.13) llegando incluso a no formarse capa de depósito cuando se aplican tensiones relativamente bajas (~65 v). El análisis de la descarga por OES muestra que la intensidad de las líneas correspondientes a las especies argón (Ar/CH₄) o argón y nitrógeno (Ar/N₂/CH₄), todas ellas relacionadas con el proceso de activación del hidrocarburo, no varían con el voltaje aplicado. Este hecho indica claramente que la variación de la velocidad de depósito no debe ser relacionada con la activación del metano, sino con otros procesos que pueden desarrollarse paralelamente y se ven favorecidos por efecto de la aplicación del bias. En el caso de descargas Ar/CH₄, la aplicación del voltaje negativo produce la aceleración de los iones positivos hacia la superficie del sustrato donde crece el material [Kamata, 1990], lo que puede producir un aumento de especies precursoras del material en las proximidades de la superficie del sustrato [Gómez-Aleixandre, 1993] o bien generar una mayor densidad de sitios activos en la superficie de la película [Yoon, 2002]. Los sitios activos pueden servir de anclaje para las especies precursoras del depósito, y por tanto ambos posibles efectos de la aplicación del voltaje conducen finalmente a velocidades de formación más elevadas. Por el contrario, cuando se añade nitrógeno a la

mezcla gaseosa (mezclas $\text{Ar}/\text{N}_2/\text{CH}_4$), la velocidad de crecimiento disminuye con la tensión, debido a los procesos de ataque químico y físico que se ven favorecidos por el aumento de la energía de iones nitrogenados que inciden sobre la superficie del material [Inoue, 1995; Hong, 1999; Jacob, 2005]. Los procesos de ataque compiten con el de formación de la capa, y su intensificación por efecto de la aplicación del voltaje negativo puede ser tan fuerte que como resultado final no se detecte la formación de la capa de nitruro de carbono.

En el caso de las películas de carbono, el estudio de la influencia del voltaje bias en su composición y estructura (figura 6.2, 6.3, 6.4, 6.5 y 6.7) suministra valiosa información sobre la disminución del contenido de hidrógeno del material al aumentar la energía de los iones, y al mismo tiempo el enriquecimiento de la película en enlaces grafiticos (sp^2). Así, para valores del voltaje bias inferiores a 100 v, las películas de carbono presentan carácter amorfo con un contenido alto de enlaces sp^3 , estabilizados por la presencia de hidrógeno en el material y sin embargo para valores superiores a 100v, en las películas depositadas predomina la estructura grafitica tipo fullereno con un menor porcentaje de hidrógeno incorporado. El análisis morfológico de las películas revela además que al aumentar la energía de los iones, la rugosidad superficial de las capas disminuye (figura 6.8), debido en parte a la intensificación de los procesos de ataque asociados con los iones incidentes [Sun, 2000]. Además de los procesos de ataque, es importante considerar el efecto de la nanoestructuración de los recubrimientos en la disminución de la rugosidad final de la capa [Jiang, 2001]. En estas películas de carbono, crecidas con asistencia de iones con alta energía, la disminución del contenido de hidrógeno y al mismo tiempo la formación de nanoestructuras tipo fullereno, explica la mejora de las propiedades tribológicas detectada (dureza, módulo de Young, coeficiente de fricción y desgaste).

Como se ha señalado a lo largo del capítulo, la adición de nitrógeno a la mezcla gaseosa para la deposición de nitruro de carbono, produce importantes cambios en el mecanismo de crecimiento del material. En este caso, a diferencia de los cambios detectados en las capas de carbono crecidas con aplicación de un voltaje al sustrato, las películas de nitruro de carbono presentan siempre la misma composición y estructura (figura 6.14, 6.15 y 6.16) independientemente del voltaje (rango 0—65 V).

Probablemente, cuando la tensión es inferior a 65 V, la energía de los iones que llegan a la superficie del sustrato no alcanza el valor mínimo (100 eV) necesario para producir la nanoestructura tipo fullereno. Por otra parte, el análisis morfológico de los recubrimientos de nitruro de carbono por AFM indica que la rugosidad final de la película varía de forma diferente con la energía de los iones presentes en la descarga que inciden sobre la superficie de crecimiento, dependiendo de la composición de la mezcla gaseosa utilizada (figura 6.17). Así, en películas de nitruro de carbono depositadas a partir de mezclas con bajo contenido de nitrógeno (serie I), se ha detectado un aumento de la rugosidad con la energía de los iones, atribuido a la intensificación de los procesos de ataque físicos [Jacob, 2005]. Sin embargo, en el caso de mezclas con alto contenido de nitrógeno (63.6%) se ha detectado bajo valor de rugosidad, que no presenta variación alguna al aplicar bias. Este hecho se ha relacionado con la elevada concentración de especies nitrogenadas presentes en la descarga, que lleva asociados intensos procesos de ataque químico del el material. Por último la caracterización mecánica de estos materiales muestra que en el rango de voltaje aplicado (<-65 voltios), la energía de los iones no afecta las propiedades de dureza, elasticidad, fricción y desgaste de las películas (2 Gpa, 30 Gpa, 0.3 y 10^{-5} mm³/N·m), ya que, como se ha comentado más arriba, probablemente no se ha alcanzado la energía necesaria de los iones incidentes para conseguir el cambio de la estructura polimérica a tipo fullereno, cuyas buenas propiedades tribológicas son ya conocidas [Lorenzo, 1999; Alonso, 2002].

A la vista de los resultados descritos en este capítulo, sin duda en un futuro inmediato se tratará de obtener capas de nitruro de carbono utilizando voltajes negativos superiores a -100v, para así previsiblemente lograr la formación de estructuras tipo fullereno. Dada la intensificación de los procesos de ataque por aplicación del bias, para conseguir capas con un espesor apreciable, resulta indispensable contrarrestar el efecto de ataque con el aumento de la concentración de metano en la descarga. Aunque ya se ha iniciado este estudio, en la actualidad los resultados están siendo analizados, por lo que no han sido incluidos en esta Memoria. Únicamente indicar que se han depositado películas de nitruro de carbono con tensiones de polarización similares a las antes utilizadas en las muestras de carbono tipo fullereno, y los resultados preliminares parecen esperanzadores ya que se ha detectado una destacada mejora del

comportamiento tribológico de las capas, seguramente debido a la formación de nitruro de carbono con estructura fullerénica.

6.5 Referencias

A

[Alonso, 2002]: F. Alonso, R. Gago, I. Jiménez, C. Gómez-Aleixandre, U. Kreissing y J.M. Albella, *Diamond and Related Materials* 11 (2002) 1161.

[Albella, 2003]: J.M. Albella, *Láminas Delgadas y Recubrimientos. Preparación, propiedades y aplicaciones*, (CSIC) Cap. 20 (2003) 515.

[Auger, 2004]: Tesis doctoral de Maria Angustias Auger Martínez, *Recubrimientos duros basados en nitruros metálicos depositados mediante la técnica de sputtering magnetrón reactivo*, Madrid, Marzo 2004.

B

[Bogaerts, 1998]: A. Bogaerts, R. Gijbels y J. Vlcek, *Spectrochimica Acta Part B* 1517-1526 (1998).

[Broitman, 2001]: E. Broitman, N. Hellgren, O. Wänstrand, M.P. Johanson, T. Berlind, H. Sjoström, J.E. Sundgren, M. Larsson y L. Hultman, *Wear* 248 (2001) 55.

D

[Donnet, 1998]: C. Donnet, T. LeMogne, L. Posonnet, M. Belin, A. Grill, V. Patel y C. Jahnes, *Tribology Letters* 4 (1998) 259.

E

[Edemir, 1987]: A. Edemir, O.L. Eryilmaz y G.R. Fenske, *Journal Vacuum Technoly A* 18 (2000) 1987.

[Edemir, 2000]: A. Edemir, O.L. Eryilmaz, I.B. Nilufer y G.R. Fenske, *Diamond and Related Materials* 9 (2000) 632.

[Enke, 1981]: K. Enke, *Thin Solids Films* 80 (1981) 227.

G

[Gago, 2005]: R. Gago, I. Jiménez, J. Neidhart, B. Abendroth, I. Caretti, L. Hultman y W. Moller, *Physical Review B* 71 (2005) 125414.

[Gómez-Aleixandre, 1993]: C. Gómez-Aleixandre, O. Sanchez y J.M. Albella, *Journal Vacuum Science Technology A* 11 (1993) 143.

[Grill, 1999]: A. Grill, *Diamond and Related Materials* 8 (1999) 428.

H

[**Hellgren**, 1999]: N. Hellgren, M.P. Johansson, E. Broitman, L. Hultman y J.E. Sundgren, *Physical Review B* 59 (1999) 5162.

[**Herrera**, 1998]: A. Herrera y R. Martinez, Tablas para la determinación estructural por métodos espectroscópicos, Springer Tercera Edición (1998).

[**Herrero**, 2000]: P. Herrero, *Ciencia e Ingeniería de la Superficie de los Materiales Metálicos*, (CSIC) Cap. 28 (2000) 501.

[**Hopf**, 2003]: C. Hopf, A. Von Keudell y W. Jacob, *Journal Applied Physics* 94 (2003) 2373.

[**Hong**, 1999]: J. Hong y G. Turban, *Diamond and Related Materials* 8 (1999) 572.

[**Hultman**, 2001]: L. Hultman, S. Stafström, Zs. Czigány, N. Hellgren, I. Brunell, J. Neidhardt, K. Suenaga y C. Colliex, *Physical Review Letter* 87 (2001) 225503.

I

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

[**Inoue**, 1995]: [0]T. Inoue, S. Ohshio, H. Sayito y K. Kamata, *Applied Physics Letters* 67 (1995) 353.

J

[**Jacob**, 2005]: W. Jacob, C. Hopf y M. Schütter, *Applied Physics Letters* 86 (2005) 204103.

[**Jiang**, 2001]: L. Jiang, A.G. Fitzgerald and M.J. Roise, *Applied Surface Science* 181 (2001) 331-338.

[**Jiménez**, 2001]: I. Jiménez, R. Gago, J.M. Albella y L.J. Terminello, *Diamond and Related Materials* 10 (2001) 1170.

K

[**Kamata**, 1990]: K. Kamata, T. Inoue, K. Maruyama, I. Tanabe, *Japanese Journal Applied Physics* 29 (1990) L1203.

[**Kondo**, 2002]: D. Kondo, K. Sakamoto, H. Takeda, F. Matsui, K. Amemiya, T. Ohta, W. Uchida y A. Kasuya, *Surface Science* 514 (2002) 337.

[**Krätschmer**, 1990]: W. Krätschmer, L. Lamp, K. Fostiropoulos y D. Hoffmann, *Nature (London)* 347 (1990) 354.

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

L

[Liu, 1993]: H. Liu, A. C. Frenkel, J. G. Kim y R. M. Park, Journal Applied Physics 74 (1993) 6124.

[Liu, 1997]: S. Liu y S. Gangopadhyay, Physics Review B 55 (1997) 13020.

[Liu, 2002]: X.W. Liu, L.H. Chan, K.H. Hong y H.C. Shih, Thin Solid Films 420-421 (2002) 212.

[Lorenzo, 1999]: V. Lorenzo y J.M. Pereña, Current Trends Polymeric Science 4 (1999) 65.

N

[Neidhardt, 2003]: J. Neidhardt, Zs. Czigany, I.F. Brunell y L. Hultman, Journal of Applied Physics 93 (2003) 3002.

[Nyberg, 1999]: M. Nyberg, Y. Luo, L. Triguero, L.G.M. Pettersson y H. Agren, Physical Review B 60 (1999) 7956.

R

[Robertson, 2002]: J. Robertson, Materials Science and Engineering R 37 (2002) 129.

[Roy, 2005]: S.S. Roy, R. McCann, P. Papakonstantinou, P. Maguire y J.A. McLaughlin, Thin Solid Films 482 (2005) 145.

[0]

S

[Sjöström, 1995]: Sjöström, S. Stafström, M. Boman y J.E. Sundgren, Physical Review Letters 75 (1995) 1136.

[Sun, 1995]: Z. Sun, C.H. Lin, Y.L. Lee, J.R. Shi, B.K. Tay y X. Shi Journal of Applied Physics 87 (2000) 8122.

T

[Treacy, 1996]: M.M.J. Treacy, T.W. Ebbesen y J.M. Gibson, Nature (London) 381 (1996) 678.

V

[Voevodin, 1996]: A.A. Voevodin, A.W. Phelps, J.S. Zabinski y M.S. Donley, Diamond and Related Materials 5 (1996) 1264.

[Voevodin, 2002]: A.A. Voevodin, J.G. Jones, J.S. Zabinski, Zs. Czigany y L. Hultman, Journal of Applied Physics 92 (2002) 4980.

W

[**Wei**, 2001]: A. Wei, D. Chen, Y. Zhou, P. Lin, Z. Yang y J. Fan, *Materials Chemistry and Physics* 70 (2001) 245.

Y

[**Yoon**, 1999]: S.F. Yoon, Rusli, J. Ahn, Q. Zhang, C.Y. Yang, H. Yang y F. Watt, *Thin Solids Films* 340 (1999) 62.

[**Yoon**, 2002]: S.F. Yoon, K.H. Tan, Rusli y J. Ahn, *Journal Applied Physics* 91 (2002) 1634.

Capítulo 7

Conclusiones

A continuación se presentan las conclusiones más importantes del trabajo recogido en esta Memoria sobre el estudio del proceso de síntesis, por técnicas químicas en fase vapor asistidas por plasma, y la caracterización de recubrimientos de carbono y nitruro de carbono.

7.1 Nanopartículas de carbono en descargas RF

- Se ha estudiado el proceso de síntesis de **capas de carbono** en *descargas RF* de mezclas que contienen metano o acetileno.
- En las condiciones estudiadas, el plasma se encuentra en un balance tipo corona, esto es, las especies de la descarga se excitan mediante colisiones con electrones, y se desexcitan de forma radiativa.
- Se ha desarrollado un método de *Boltzmann plot modificado* para calcular la **temperatura electrónica** del plasma a partir de los espectros de emisión óptica.
- La temperatura electrónica del plasma ($\text{Ar}/\text{H}_2/\text{CH}_4$ y $\text{Ar}/\text{H}_2/\text{C}_2\text{H}_2$) aumenta con la presión y disminuye con el porcentaje de argón en la descarga y sin embargo la potencia no le afecta. Como consecuencia, el modo de calentamiento de los electrones cambia de estocástico a colisional al aumentar la presión o disminuir el porcentaje de argón en la descarga.
- En el caso de descargas $\text{Ar}/\text{H}_2/\text{C}_2\text{H}_2$, la disminución de la temperatura electrónica está relacionada con la formación de **nanopartículas** sobre el sustrato.
- La composición de las películas únicamente depende del hidrocarburo utilizado como gas precursor. Mediante ERDA e IR se ha mostrado que cuando se utiliza metano, el contenido de hidrógeno en la película es el 30%, que disminuye hasta un 20% en el caso del acetileno. Esta diferencia en el contenido de hidrógeno de la

película es debido a la formación preferencial de especies mono (mayor contenido de hidrógeno) o dicarbonadas a partir de metano o acetileno respectivamente.

- Se ha detectado, por SEM y AFM, la presencia de nanopartículas de carbono en las capas depositadas a partir de acetileno (0.1 Torr, 300 w y $[H_2]=4\%$, $[C_2H_2]=1-10\%$ con $[Ar]>86\%$).
- La formación de **nanopartículas** de carbono se ha asociado a la presencia de especies dicarbonadas tipo C_2 y C_2H en el plasma, procedentes de la disociación de la molécula de acetileno, lo que lleva consigo la formación espontánea de partículas en descargas que contienen este hidrocarburo.
- El **tamaño** de las nanopartículas de carbono está controlado por el contenido de **acetileno** en la mezcla gaseosa. Al aumentar la concentración de acetileno la nanopartícula que se forma tiene un tamaño mayor.
- En el caso del acetileno, las capas resultantes consisten en **nanopartículas** de carbono amorfo embebidas en una matriz también de carbono amorfo (resultados TEM).
- La formación de **nanopartículas** en el depósito confiere a las capas **mejores propiedades mecánicas** (dureza, módulo de Young, fricción y desgaste), siendo la mejora más acusada al aumentar el tamaño de las nanopartículas.

7.2 Nitruro de carbono amorfo hidrogenado

- Se ha estudiado el proceso de preparación de capas de **nitruro de carbono** hidrogenado con estructura polimérica por *ECR-CVD* a partir de mezclas $\text{CH}_4/\text{Ar}/\text{N}_2$.
- La excitación-disociación de la molécula de **metano**, que se introduce en el reactor fuera de la cámara de excitación, se produce por colisiones inelásticas **tipo Penning** con especies Ar^* y N_2^* previamente excitadas en el plasma. En mezclas gaseosas con baja concentración de metano ($r = [\text{CH}_4]/([\text{Ar}] + [\text{N}_2]) < 0.095$), el metano se encuentra totalmente disociado y el mecanismo de activación y por tanto el de deposición es independiente de la relación N_2/Ar . Sin embargo, cuando la concentración de metano es alta ($r > 0.095$), el agente activante es Ar^* o N_2^* según sea la relación N_2/Ar (mayor ó menor 3), respectivamente.
- Las capas de nitruro de carbono hidrogenado con estructura polimérica consisten en cadenas de átomos de carbono conteniendo hidrogeno con radicales amino terminales y ocasionalmente grupos $\text{C}=\text{N}$. El contenido de nitrógeno en la película (0-18.8%) aumenta con la concentración de nitrógeno molecular en la mezcla gaseosa.
- Los átomos de hidrógeno se incorporan en la película como radicales amino (NH_x) o carbohidrogenados (CH_x) dependiendo de la composición de la mezcla gaseosa. Al aumentar el contenido de nitrógeno en las películas de nitruro de carbono, se produce la sustitución parcial de radicales CH_x por radicales NH_x , permaneciendo constante el contenido total de hidrógeno.
- La velocidad de deposición está directamente relacionada con la concentración de **metano** en la mezcla gaseosa.
- Especies nitrogenadas, generadas en el plasma, participan en **procesos de ataque** del material que se está depositando, que como resultado final conducen a la

formación de compuestos volátiles. La intensificación de los procesos de ataque al aumentar la concentración de nitrógeno molecular en la mezcla gaseosa produce la disminución de la rugosidad de la capa.

7.3 Capas de carbono y nitruro de carbono nanoestructuradas. Estructuras tipo fullereno

- Se ha estudiado el proceso de formación de **capas de carbono y nitruro de carbono hidrogenadas con estructura fullerénica** utilizando la técnica *ECR-CVD* a partir de mezclas metano/argon y metano/argon/nitrógeno, respectivamente, mediante la aplicación de una tensión DC negativa al sustrato durante el proceso de crecimiento.
- La aplicación de una tensión negativa **bias** al sustrato acelera los iones, presentes en el plasma, hacia la superficie del sustrato, por lo que se producen iones altamente energéticos.
- En la síntesis de películas de carbono preparadas a partir de mezclas Ar/CH₄, la velocidad de depósito aumenta con el voltaje **bias** hasta 150 voltios y para valores superiores se detecta una ligera disminución. La aplicación del voltaje negativo produce un aumento de especies precursoras del material en las proximidades de la superficie de crecimiento o bien activa un mayor número de sitios o puntos en la superficie de la película.
- En el caso de las capas de nitruro de carbono a partir de mezclas CH₄/Ar/N₂, el aumento de la tensión **bias** produce la disminución de la velocidad de deposición llegando incluso a no detectarse formación de depósito cuando se aplican tensiones relativamente bajas (~65 v). En este caso, la adición de nitrógeno a la mezcla (Ar/N₂/CH₄), produce la intensificación de los procesos de ataque químico y físico debido al aumento de la concentración y/o la energía de las especies nitrogenadas. que inciden sobre la superficie del material

- El aumento de la energía de los iones que inciden sobre la superficie del recubrimiento, produce la **deshidrogenación y grafitización** parcial de la capa de carbono depositada. Para valores de la tensión superiores a 100 voltios, la grafitización del depósito coincide con la formación de estructuras tipo fullereno (planos gráficos curvados y entrecruzados), detectadas por XANES y HRTEM.
- El aumento de la energía de los iones incidentes produce también la disminución de la **rugosidad superficial** de las capas debido a la intensificación de los procesos de ataque físico y al efecto de la nanoestructuración de los recubrimientos.
- La formación de las nanoestructuras **tipo fullereno** unido a la disminución del contenido de hidrógeno de las capas de carbono por efecto de la incidencia de los iones altamente energéticos (por encima de 100 V), explica la importante **mejora de las propiedades tribológicas** (dureza, módulo de Young, coeficiente de fricción y desgaste).
- La dureza de la capa aumenta bruscamente y los coeficientes de fricción y desgaste disminuyen cuando la tensión aplicada es superior a 100 voltios. También se ha estudiado el efecto de la humedad en estas propiedades y se ha detectado un aumento del coeficiente de fricción al aumentar la humedad mientras que el coeficiente de desgaste no parece verse afectado de forma apreciable.
- En el caso de las capas de nitruro de carbono, la aplicación del voltaje en el rango 0—65 V, aunque produce una fuerte disminución de la velocidad de deposición, sin embargo no tiene efecto en la estructura ni composición de las muestras probablemente debido a que no se ha alcanzado la energía umbral para la formación de la estructura tipo fullereno.
- Por último, los resultados obtenidos en la caracterización mecánica de las capas de nitruro de carbono depositadas con un voltaje en el rango 0-65 V, indican que, en este rango, la energía de los iones no afecta las propiedades de dureza,

elasticidad, fricción y desgaste de las películas, confirmando la hipótesis anterior. De todo ello, se puede concluir que es necesario utilizar mezclas gaseosas con mayor contenido de hidrocarburo, para conseguir la estructura tipo fullereno en las capas de nitruro de carbono aplicando voltajes negativos superiores a 100 V.

Los resultados que se recogen en esta Memoria han dado lugar a las siguientes contribuciones científicas:

Patentes

- Elaboración memoria de una patente en la que se recogen las características y condiciones de síntesis de películas de carbono y nitruro de carbono hidrogenadas con estructura tipo fullereno resistentes a la abrasión, mediante técnicas CVD asistidas por plasma.

Publicaciones

- *“Hydrogen incorporation in CN_x films deposited by ECR chemical vapor deposition”*. M. Camero, R. Gago, C. Gómez-Aleixandre y J.M. Albella, *Diamond and Related Materials* 12 (2003) 632.
- *“Growth of ECR-CVD Carbon Nitride Films with high nitrogen content from $CH_4/N_2/Ar$ mixtures”*. M. Camero, C. Gómez-Aleixandre y J.M. Albella, *Proceedings the Chemical Vapor Deposition XVI and EUROCV D 14 (Journal of Electrochemical Society)* 2 (2003) 1351.
- *“Efecto del Argón en películas CN_xH_y depositadas mediante ECR-CVD”*. M. Camero, R. Gago, C. Gómez-Aleixandre y J.M. Albella, *Boletín Oficial de Cerámica y Vidrio* (2004).
- *“Influence of the power on the processes controlling the formation of ECR-CVD carbon nitride films from $CH_4/N_2/Ar$ plasmas”*. M. Camero, F.J. Gordillo Vázquez, J. Ortiz and C. Gómez-Aleixandre, *Plasmas Sources Science and Technology* 13 (2004) 121.

- “*Hemocompatibility of low-friction boron-carbon-nitrogen containing coatings*”. M.F. Maitz, R. Gago, B. Abendroth, M. Camero, I. Caretti y U. Kreissg, Applied Biomaterials B 77B (2006) 179.
- “*Spectroscopic measurements of the electron temperature in low pressure radiofrequency Ar/H₂/C₂H₂ and Ar/H₂/CH₄ plasmas used for the synthesis of nanocarbon structures*”. F.J. Gordillo Vázquez, M. Camero y C. Gómez-Aleixandre, Plasmas Sources Science and Technology 15 (2006) 42.

Participación en congresos

- “*Hydrogen incorporation on CN_x films deposited by ECR chemical vapor deposition*”. M. Camero, R. Gago, C. Gómez-Aleixandre y J.M. Albella, presentación de póster en Diamond 2002 Granada (España).
- “*Efecto del Argon en la síntesis de CN_xH_y por ECR-CVD*”. M. Camero, R. Gago, C. Gómez-Aleixandre y J.M. Albella, presentación de póster en Congreso Nacional de Materiales 2002 celebrado en Madrid (España).
- “*Growth of ECR-CVD Carbon Nitride Films with high nitrogen content from CH₄/N₂/Ar mixtures*”. M. Camero, C. Gómez-Aleixandre y J.M. Albella, presentación de póster en EUROCVI 2003 celebrado en París (Francia).
- “*Bonding environment in films deposited from Ar/CH₄ and Ar/CH₄/N₂ ECR-discharges*”. M. Camero, R. Gago, C. Gómez-Aleixandre y J.M. Albella, presentación de póster en PSE 2004 celebrado en Gasmisch-Partenkirchen (Alemania).
- “*Tribological properties of ECR and IBAD carbon-based coatings*”. I. Caretti, M. Camero, I. Jiménez, J.M. Albella y C. Gómez-Aleixandre, presentación oral en COST 2004 celebrado en Gante (Bélgica).