BENEMERITA UNIVERSIDAD AUTONOMA DE PUEBLA
FACULTAD DE CIENCIAS FISICO-MATEMATICAS
POSGRADO EN OPTOELECTRONICA

SINTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE PELICULAS DELGADAS DE CARBONO AMORFO NITRURADO MEDIANTE LA TECNICA DE HAZ DE ELECTRONES

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

DOCTOR EN CIENCIAS

PRESENTA:
BERNABE REBOLLO PLATA

DIRECTORES DE TESIS:
DR. ROSENDO LOZADA MORALES
DR. ORLANDO ZELAYA ANGEL

- BECARIO CONACYT OCTUBRE/2005

DEDICO ESTE TRABAJO DE TESIS

A dios por permitirme vivir en este mundo y ser tan benévolo conmigo.

A mis padres: Pascuala Plata Jardón y Lorenzo Rebollo Ricardo, por sus enseñanzas y correcciones en el camino de la vida hacia mi persona, que dieron el soporte para la realización de mi objetivo.

A mis hermanos: Lucía, María de Lourdes, Rosa María, Mercedes, Maribel, Antonio, Aurelio y José Luis, por su cariño y comprensión. Y a su familia, que nunca me perdieron la confianza para el logro de este trabajo.

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Orlando Zelaya Angel y al Dr. Rosendo Lozada Morales por su asesoramiento durante el desarrollo de este trabajo.

Al Dr. Rodolfo palomino por sus sugerencias, que para este trabajo fueron invaluables.

Al Dr. José Eduardo Espinoza Villarreal, por su valiosa ayuda durante la realización de este trabajo.

Al Dr. Sergio Jiménez Sandoval, por su asistencia durante las mediciones obtenidas mediante Espectroscopia Raman.

Al Dr. Zacarías Rivera y Al Dr, Marcelino Becerril por su colaboración en las mediciones de conductividad en el obscuro.

Al Dr. José Antonio Dávila Pintle, por su valiosa ayuda durante las mediciones de Densidad de Portadores mediante Efecto Hall.

Al Dr. Francisco Silva Andrade, por su asistencia durante las mediciones de índice de Refracción mediante Elipsometría.

Al Dr. Jorge A. Ascencio, por su colaboración en la obtención de micrografías mediante Espectroscopia de Fuerza Atómica.

A la Ing. Ana Bertha Soto, por su colaboración durante las mediciones de EDS de las películas delgadas sintetizadas.

A la C. Dra. Mercedes Portillo Sampedro y al Lic. Miguel Ángel Cerezo Jácome, por su amistad incondicional y sus observaciones durante el desarrollo del presente trabajo.

A mis amigos: M.C. Ana Luz Muñoz Z., T.C. Nelly Plata G., Dr. Eduardo Moreno B., M.C. Julián G. Torres K., A. Pablo Sandoval G., M.C. Julián Carmona R., M.C. Ariel Flores R., C. Dr. José A. Mejía H., Ing. Serafín Chirino O. y al Lic. Adolfo Quiroz R., por su motivación y amistad que dieron lugar a la realización de esta tesis.

Los resultados de este trabajo de tesis se pueden resumir mencionando las siguientes actividades:

Artículos publicados:

- "Amorphous carbon thin films prepared by electron-gun evaporation". B. Rebollo-Plata, R Lozada-Morales, R, Palomino-Merino, JA. Dávila Pintle, O. Portillo reno, O, Zelaya-Angel', S. Jiménez-Sandoval. Adv. in Tech of Mat. and Mat. Proc. J. (ATM) vol. 7) (2005).

Artículos en refereo:

- "High conductive a-C:N thin films prepared by electron gun evaporation".

Congresos internacionales:

- "Caracterización de películas delgadas de carbono amorfo (a-C) y carbono amorfo nitrurado (aC:N) mediante la técnica de haz de electrones". Rebollo-Plata B., Lozada-Morales R., Palomino-Merino R., Zelaya-Angel O, Dávila-Pintle JA, Portillo-Moreno O, XIV International Materials Research Congress. Cancún, Mex. 2005.

- "Studies on nitrided amorphous carbon thin films grown by electron gun. Rebollo-Plata B., Lozada-Morales R, Palomino-Merino R., Dávila Pintle JA, Portillo Moreno O. Zelaya-Angel O. XII International Materials Research Congress. Cancún, Mex, 2003.

Congresos Nacionales:

- "Studies on C and a-C:N thin films grown by electrón gun evaporation", B, Rebollo-Plata, R, Lozada-Morales, R. Palomino-Merino, JA. Dávila-Pintle, S, Jiménez-Sandoval O, Zelaya-Angel. Guanajuato, Gto., 9 -11/Dic/2004.

- "Síntesis y caracterización de películas delgadas de carbono amorfo nitrurado utilizando un cañón de electrones", XXIV Congreso Anual, Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales, Rebollo Plata Bernabé, Lozada Morales Rosendo, Palomino Merino Rodolfo, Zelaya Angel Orlando, Sandoval García Pablo, Portillo Moreno Oscar, Dávila Pintle Antonio. Riviera Maya, Quintana Roo. 27-30/Sep./2004.

- "Síntesis y caracterización de películas delgadas de carbono amorfo nitrurado utilizando un cañón de electrones", XLVI Congreso Nacional de Física. B, Rebollo, R. Lozada R. Palomino, O. Zelaya, AP. Sandoval, O. Portillo. Mérida, Yucatán, Oct. 2003.

- "Estudios de carbono amorfo nitrurado crecido por cañón de electrones", Sociedad Mexicana de Ciencia de Superficies y Vacío, XXIII Congreso Nacional. Rebollo-Plata B., Lozada-Morales R.. Palomino-Merino R., Zelaya-Angel 0., Sandoval García AP., Portillo-Moreno 0., Dávila-Pintle JA, Silva-Andrade Fr, Soto A [R], Huatulco, Oaxaca, Sept.-Oct. 2003.

Indice Página

Indice i

Indice de figuras iv

Introducción

Objetivo y metodología 4

Descripción del contenido de la tesis 4

Capítulo 1 Películas delgadas de carbono amorfo 6

1.1 Introducción 7

1.2 Tipos de películas de carbono amorfo 8

1.2.1 Carbono amorfo (a-C) 8

1.2.2 Carbono amorfo tetraedral (ta-C) 8

1.3 Películas delgadas de carbono amorfo modificadas 8

1.3.1 Carbono amorfo hidrogenado 9

1.3.2 Carbono amorfo tetraedral hidrogenado (ta-C:H) 9

1.3.3 Carbono amorfo nitrurado (a-C:N) 9

1.3.4 Carbono amorfo nitrurado-hidrogenado (a-C:N:H). Modelo de crecimiento de películas delgadas de carbono 10

1.5 Técnicas de depósito de películas de carbono amorfo y carbono amorfo modificadas 12

1.5.1 Depósito por haz de iones (BD) 12

1.5.2 Depósito químico en fase vapor asistido por plasma (PECVD) 13

1.5.3 Pulverización catódica (Sputtering) 13

1.5.4 Haz de electrones 14

Capítulo 2 Procedimiento experimental 16

2.1 Arreglo experimental 17

2.1.1 Sistema de vacío 17

2.1.2 Cámara de ablación 17

2.1.3 Sistema de evaporación 18

2.2 Procedimiento para el depósito de películas utilizando la técnica de evaporación por haz de electrones 18

2.3 Técnicas de caracterización de las películas delgadas 20

2.3.1 Espectroscopía Raman 20

2.3.2 Espectrofotometría 24

2.3.3 Espectrometría por dispersión de energía (EDS) 27

2.3.4 Espectroscopía IR 29

2.3.5.Elipsometría 30

2.3.6 Microscopía por fuerza atómica 31

2.3.7 Perfilometría 32

2.3.8 Propiedades eléctricas 32

2.3.8.1 Resistencia 32

2.3.8.2 Relación entre la resistividad, movilidad y densidad de portadores 34

2.3.8.3 Comportamiento de la resistividad por variaciones de la temperatura 35

2.3.84 Transporte eléctrico en semiconductores amorfos 37

2.3.9 Efecto Hall 39

Capítulo 3 Resultados y discusión 41

3.1 Síntesis realizada bajo una atmósfera de nitrógeno 42

3.1.1 Espectroscopía Raman 42

3.1.2 Espectroscopia IR 46

3. I .3 Espectrofotometría 47

3. I .4 Conductividad eléctrica en el obscuro 47

3.1.5 Energía de activación 50

3. I .6 Densidad de portadores 51

3. I.7 Microscopía de Fuerza Atómica 52

3.2 Síntesis realizada a presión base 53
3.2.1 Espectroscopia Raman 53
3.2.2 Conductividad en el obscuro 57
3.2.3 Efecto Hall 58
3.2.4 Microscopía de Fuerza Atómica 58
3.3 Tiempo de depósito 59
3.3.1 Espectroscopia Raman 59
3.4 Tratamiento térmico 63
3.4.1 Espectroscopia Raman 63

Capítulo 4 Conclusiones 67

Apéndices 71
Apéndice A 72
Al Movilidad de los portadores de carga 72
A2 Dispersión por iones de impureza 72
Apéndice B 80
BI Defectos del cristal 80

Referencias 82

Figuras

Figura 3.1.1 Micrografía de capas a-C:N 53
Figura 3.2.1 Espectros Raman de capas a-C 54
Figura 3.2.2 Posición de la banda G y razón de las intensidades de las bandas D y G como función de la DBS 56
Figura 3.2.3 a) log vs 1/kT y b) log vs DBS a 300 K. 57
Figura 3.2.4 Densidad de portadores vs DBS para 0.5 min. 58
Figura 3.2.5 Micrografía de capas a-C. 59
Figura 3.3.1 Espectros Raman de películas delgadas a-C:N. 60
Figura 3.3.2 Posición de la banda G y razón de las intensidades de las bandas D y G como función de la DBS. 62
Figura 3.4.1 Espectros Raman de películas delgadas a-C:N 64
Figura 3.4.2 Posición de la banda G y razón de las intensidades de las bandas D y G como función de la DBS. 65
Figura Al Bandas de energía para el modelo de barrera de potencial 74
Figura A2 Estructura de fronteras de grano, distribución de carga y diagramas de banda para el modelo de trampas en las fronteras de grano 76
Figura BI Defectos puntuales en una red simple 80
Figura B2 Defecto de línea en una red simple 81

Índice de figuras

Figura 1.1 Diagrama ternario de fases mostrando varias formas de películas delgadas 12
Figura 1.2 Penetración del ion a la película delgada en forma directa (a), transferencia de momento (b) y efecto del pico térmico (c) 13

Figura 2.1 Esquema de una representación utilizada para describir la evaporación por haz de electrones
Figura 2.2 Espectros Raman del carbono en su fase cristalina y amorfa
Figura 2.3 Modos de vibración de los átomos que dan lugar a las bandas D y G
Figura 2.4 Trayectoria de amorfización, mostrando una variación esquemática de la posición de la banda G y de la razón ID/IG
Figura 2.5. Variación de la razón D/IG en función del diámetro de los cúmulos (La)
Figura 2.6 Gráfica de la raíz cuadrada del producto del coeficiente de absorción y la energía del fotón contra la energía del fotón
Figura 2.7 Componentes del equipo de espectrofotometría
Figura 2.8 Esquema del equipo de Microscopía de fuerza atómica
Figura 2.9 Representación de la densidad de estados para un semiconductor amorfo.
Figura 2.10 Mecanismos de transporte eléctrico
Figura 2.11 Esquema para medir la densidad de portadores

Figura 3.1.1 Espectros Raman de películas delgadas a-C:N.
Figura 3. I .2 Análisis semicuantitativo de las capas a-C:N.
Figura 3. I .3 Espectros IR de capas a-C:N.
Figura 3. I .4 Comportamiento de la brecha de energía.
Figura 3.1.5 a) log ɔ vs l/kT y b) log vs DBS para 0.5min.
Figura 3.I.6 a) log ɔ vs 1/kT y b) log vs DBS para 5min.
Figura 3.I.7 a) log ɔvs $T^{1/4}$ y b) log vs l/kT para 0.5min. Figura 3.1.8 Energía de activación vs DBS para 0.5min.
Figura 3. I .9 Densidad de portadores vs DBS para 0.5min.

Introducción

Recientemente, el centro de atención de muchos investigadores ha sido el estudio de las películas delgadas de carbono amorfo (a-C) [1] y las películas delgadas de carbono amorfo nitrurado (a-C:N). Las películas delgadas de a-C consisten principalmente de una mezcla de estados tetraédricos (sp^3) y grafiticos (sp^2). Generalmente también están presentes estados sp1, pero la influencia de esto sobre las propiedades del material es insignificante. La dureza de las películas delgadas de carbono depende de la concentración de enlaces sp3 en su estructura mientras que las propiedades ópticas están asociadas a la cantidad de enlaces sp^2. El interés en las películas delgadas de a-C:N ha sido originado por la predicción hecha por Liu y Cohen [2] de que los enlaces covalentes C-N en un sólido pueden hacer que estas películas tengan características semejantes a las del diamante, por lo que pueden poseer alta dureza, resistencia al desgaste, bajo coeficiente de fricción, ser químicamente inertes, así como una alta transparencia óptica. Debido a estas características, las películas delgadas de a-C:N pueden ser utilizadas como recubrimientos de protección tribológicos y ópticos, por ejemplo, en dispositivos microelectrónicos tales como discos magnéticos de registro y cabezas de lectura, además como subsistuto para el silicio amorfo nitrurado (a-Si:N) para puentes dieléctricos o como material con una brecha de energía variable [3]. Numerosos intentos por sintetizar la fase cristalina β- C_3N_4 no han tenido éxito y solamente se han producido películas delgadas de carbono amorfo nitrurado (a-C:N) [4]. Las películas de a-C poseen esfuerzos intrínsecos que limitan su espesor. La incorporación de nitrógeno que da lugar a las películas delgadas de carbono de amorfo nitrurado (a-C:N) reduce los esfuerzos en la red por lo que tienen mejores propiedades mecánicas en las películas de a-.C [5]. La incorporación de nitrógeno implica entonces que algunas de sus propiedades físicas puedan ser alteradas pudiendo representar esto algunas ventajas. Las películas delgadas de a-C y de a-C:N se han obtenido utilizando varias técnicas de depósito tales como: deposito químico en fase vapor (Chemical Vapor Deposition, CVD) [6], deposito químico en fase vapor asistido por plasma (Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition, PECVD) [7], deposito por haz de iones (Ion Beam Deposition, IBD [8], Ablación laser [9] y Pulverización catódica (Sputtering) [10], entre otras. En las técnicas antes mencionadas, se han mostrado que para obtener películas delgadas de a-C y a-C:N de buena calidad, los depósitos dependen de manera critica de dos parámetros importantes: se realizan utilizando especies de carbono con alta energía, típicamente entre 30 eV y 600eV y a baja temperatura de substrato.
En general las propiedades de las capas depositadas mediante haz de electrones, dependen de los diversos parámetros de deposito tales como voltaje, corriente distancia blanco/substrato, tiempo de depósito y presión de nitrógeno. La presión de nitrógeno tiene particular importancia debido a que puede modificar substancialmente las propiedades del vapor generado por el haz, en particular la energía de las especies que lo componen lo que resultara en capas con prioridades diferentes. Desde este punto de vista es importante caracterizar las prioridades ópticas y estructurales de las películas delgadas de a-C y a-AC:N depositadas mediante un cañón de electrones como función de los diversos parámetros de depósito.

Aunque muchos investigadores han demostrado que la síntesis de materiales en fase vapor por haz de electrones en un vacío pobre, es impráctico; otros han mostrado la posibilidad de hacerla a bajo vacío o a presión atmosférica [11]. Otra cosa que se ha mostrado es que la

energía de las especies de vapor en esta técnica es de -0.1 eV, por lo que es difícil que haya una subimplantación de especies en la capa. Aunque se tiene el haz de electrones o el filamento dentro de la cámara de deposito es posible tener una atmosfera reactiva, es decir, introducir a la cámara gases, como, por ejemplo: O_2 o N_2. Otro factor es que la fuente de energía utilizada para evaporar se encuentra dentro de la cámara de vacío, pero también se ha mostrado que el proceso es bastante limpio. Lo anteriormente mencionado ha hecho que la técnica de haz de electrones resulte atractiva para depositar capas delgadas de a-C y a-C:N. En este trabajo se muestra que la síntesis de carbono es posible utilizando esta técnica a pesar de las opiniones desfavorables halladas en la literatura, ya que durante la revisión del estado del arte de este material, se halló información escasa de la técnica de haz de electrones para la síntesis de materiales, particularmente de carbono [12]. Para ser precisos se hallo un solo reporte de esta técnica con este material, por lo que consideramos interesantes utilizar esta técnica alterna para la síntesis de materiales.

Objetivo y Metodología

El objetivo de este trabajo es la síntesis y caracterización de películas delgadas de carbono amorfo (a-C) y películas delgadas de carbono amorfo nitrurado (a-C:N), utilizando la técnica de haz de electrones para su depósito.
Para este propósito, se estudiarán las propiedades físicas de las películas obtenidas como función de diversos parámetros de depósito tales como: distancia blanco/substrato, tiempo de depósito y tratamiento térmico.
Para la caracterización de las propiedades de las películas delgadas depositadas se utilizaron las siguientes técnicas: a) Espectroscopía Raman, que ha demostrado ser una técnica sensible al contenido de enlaces sp^2 y sp^3, b) Espectroscopía IR para determinar los posibles tipos de enlaces existentes en la capa; c)Espectroscopía por dispersión de energía (Energy dispersive Spectroscopy, EDS), que permite conocer de manera semi-cuantitativa la presencia de los elementos que componen a las películas depositadas, d) Espectrofotometría, para obtener es espectro de absorción y posteriormente la “brecha de energía” óptica del material depositado, e)Elipsometría, para determinar el índice de refracción, f) Microscopía electrónica de barrido (Scanning Electron Microscopy, SEM) y de fuerza atómica (Atomic Force Microscopy) para estudiar la morfología superficial de las películas delgadas, g) Difracción de rayos X, con la cual se pudo comprobar si el material es cristalino o amorfo, h) Conductividad en el obscuro, con lo cual se determina la conductividad de las capas depositadas, i) Efecto Hall que nos permitió determinar la densidad de portadores y f) Perfilometría, con la que se determino el espesor de las películas delgadas depositadas.

Descripción del contenido de tesis

Esta tesis se divide en 4 capítulos. El capitulo 1 se denomina “Películas delgadas de carbono amorfo”. Es este capitulo se define lo que vamos a entender por películas de carbono amorfo y películas de carbono nitrurado, se presenta el modelo de crecimiento de películas de carbono comúnmente aceptado, así como algunas de las técnicas que se han utilizado para depositar películas de a-C y a-C:N.

El capitulo 2 se denomina “Procedimiento experimental”. En este capitulo se presenta una descripción general de las partes principales de las que consta el sistema experimental utilizado en este trabajo, se describe el procedimiento seguido para realizar los depósitos y se presentan las generalidades de las técnicas de caracterización de las películas delgadas utilizadas.

En el capitulo 3 denominado “Resultados y discusión”, se presentan los resultados obtenidos para cada técnica de caracterización, mostrándose el efecto que tienen los diferentes parámetros de depósito en las propiedades de las películas delgadas obtenidas; los resultados se presentan en términos del parámetro que se ha variado, incluyéndose en cada caso una discusión sobre los procesos físicos que dan lugar al resultado obtenido.

Finalmente, en el capitulo 4 se presentan las conclusiones a que ha dado lugar este trabajo.

CAPITULO 1

Películas delgadas de carbono amorfo

En este capítulo se da la definición de lo que vamos a entender por películas delgadas de carbono amorfo y películas de carbono amorfo modificadas, se presenta el modelo de crecimiento de películas delgadas de carbono comúnmente aceptado, así como algunas de las técnicas que se han utilizado para depositar este tipo de películas.

1.1 Introducción

En 1971, Aisenberg y Chabot iniciaron los estudios de las películas delgadas de carbono amorfo, utilizando un haz de iones de carbono producido por una descarga de arco dentro de una cámara de vacío a baja presión. Las películas de carbono amorfo depositadas a temperatura ambiente por Aisenberg y Chabot tenían las siguientes prioridades:

1) Alta transparencia óptica
2) Índice de refracción mayor que 2
3) Alta resistividad (10^{11} Ω cm)
4) Alta dureza (Capaz de rayar vidrio)
5) Resistente al acido fluorhídrico
6) Constante dieléctrica grande (8-14)

Basados en que estas propiedades son similares a las del diamante, Aisenberg y Chabot llamaron a este tipo de carbono duro "Carbono tipo diamante" (Diamond-Like Carbon, abreviado como DLC). Estas películas delgadas contienen átomos de carbono con diferentes coordinaciones, que se encuentran entre el grafito, un alótropo estable del carbono con enlaces tetragonales sp^3. Adicionalmente, existen átomos de carbono con coordinación sp^1 [11].

Posteriormente, Spencer y colaboradores confirmaron la formación de películas DLC utilizando un haz de iones de carbono cuya energía variaron entre 50eV y 100eV. También hallaron que las películas depositadas eran transparentes, altamente dieléctricas (con una resistividad mayor que 10^{11} Ω cm) y con un índice de refracción alto (~2). Los análisis de difracción de rayos X y difracción de electrones mostraron que las películas contenían pequeños cristales de diamante con dimensiones de 5nm-10nm [11].

A mediados de los setentas, Whitmell y Williamson, así como Holland y Ojha, demostraron que las películas de carbono duro también se pueden obtener sobre substratos colocados sobre un electrodo polarizado negativamente rompiendo las cadenas de hidrocarbones utilizando descargas de resplandor de corriente directa (DC) y radiofrecuencia (RF). Aunque la dureza, la resistividad, la transparencia, índice de refracción e inertes al acido, de las películas preparadas en descargas DC y RF son similares a las películas depositadas por un haz de iones, estas contienen grandes cantidades de hidrogeno [11].

1.2 Tipos de películas de carbono amorfo

Existen diferentes tipos de películas delgadas de carbono amorfo; la diferencia entre ellas radica básicamente en la fracción de enlaces sp^3 que contienen por lo que sus propiedades tales como: brecha de energía, índice de reacción, espesor y dureza varían para cada clase existente. Entre los diferentes tipos de películas delgadas de carbono amorfo, se pueden mencionar las siguientes:

1.2.1 Carbono amorfo (a-C)

La estructura del carbono amorfo ha sido ampliamente discutida por su capacidad para formar enlaces sp^2, como en el grafito, y enlaces sp^3, como en el diamante. Se considera

que la estructura del a-C se compone predominantemente de enlaces sp^2 (~80%) y posiblemente islas grafíticas de 15-20 A de diámetro; la brecha de energía de este tipo de material varía entre 0.4-0.7eV [13].

1.2.2 Carbono amorfo tetraedral (ta-C)

El carbono amorfo tetraedal consiste en carbono amorfo que contiene una alta proporción de enlaces de carbono con hibridación sp^3, típicamente del 20% al 85%. Entre sus características mas importantes están: una brecha de energía del orden de 2.5eV. La dureza que alcanza este tipo de películas delgadas esta entre 40% y 80% la del diamante. Este material es particularmente interesante ya que sirve como modelo para entender los mecanismos que favorecen la formación de hibridaciones sp^3 presentes en las capas de carbono amorfo [14].

1.3 Películas delgadas de carbono amorfo modificadas

Con el propósito de cambiar y mejorar algunas de las propiedades de las películas de a-C, se han depositado películas en atmosferas reactivas, tales como hidrogeno (H_2), nitrógeno (N_2) o algunos compuestos que involucran a estos elementos. La mayoría de las modificaciones que se han hecho hasta ahora a las capas de carbono amorfo han tenido como objetivo favorecer la formación de una mayor fracción de enlaces sp^3, introduciendo H; o reducir los esfuerzos internos de comprensión al introducir N que en una capa de a-C son muy altos. A este tipo de películas las denominaremos como "películas de carbono amorfo modificadas". Para modificar las películas de a-C se utilizan las mismas técnicas de depósito que para películas normales, solo que en este caso introducimos N_2 en forma gaseosa, a la presión requerida.

Entre las películas delgadas de carbono amorfo modificadas se encuentran:

1.3.1 Carbono amorfo hidrogenado (a-C:H)

Las películas delgadas de a-C:H son una versión modificada de una película de a-C. El principal efecto del hidrogeno es favorecer la formación de enlaces sp^3. Ferrari- Robertson [15] proponen tres regímenes de enlace: a) con un bajo contenido de H (~ 25%-30%), dominan los enlaces sp^2 y la brecha de energía es menor que 1eV, b) con un contenido intermedio de H (~30%-50%), hay un máximo en la fracción de enlaces sp^3, las películas tienen alta densidad y características semejantes al diamante , la brecha de energía esta entre 1-1.8eV; c) con un alto contenido de H (~50-65%), se tiene un alto contenido de enlaces sp^3, el enlace es mas tipo polimérico y la brecha de energía es mayor que 1.8eV.

1.3.2 Carbono amorfo tetraedal hidrogenado (ta-C:H)

Las películas delgadas de carbono amorfo tetraedal hidrogenado (ta-C:H) difieren de las de a-C:H en que tienen una mayor proporción de enlaces sp^3cuando el contenido de H es bajo (~25-30%) [15], el índice de refracción que tiene este material es de 2.45 y su dureza es de 12-60Gpa [16].

1.3.3 Carbono amorfo nitrurado (a-C:N)

las películas delgadas de a-C:N son películas de a-C con nitrógeno incorporado en su estructura. La incorporación de nitrógeno da como resultado una reducción en los esfuerzos internos de comprensión [5], lo cual permite obtener películas delgadas con características totalmente diferentes a las que se obtienen sin nitrógeno. Algunas de

las propiedades interesantes que posee este tipo de películas son las siguientes: la dureza, la cual depende de la fracción de enlaces sp^3 que tenga en su estructura, esta en el intervalo de 15-20Gpa [8], la brecha de energía, definida como la diferencia en energía que existe entre el punto mas bajo de la banda de conducción y el punto mas alto de la banda de valencia, se encuentra en el intervalo de 0.25eV a 1.5eV [17], y su índice de refracción, está en el intervalo de 2-2.6 [3].

1.3.4 Carbono amorfo nitrurado-hidrogenado (a-C:N:H)

El depósito de películas de a-C:N:H es un caso generalizado de la versión a-C:H, pero con la incorporación de nitrógeno. Se ha mostrado [5] que con esta incorporación también pueden reducirse los esfuerzos internos comprensivos de las películas de a-C:H. En lo que concierne a la modificación de las propiedades ópticas y eléctricas, se ha hallado [2] que cuando se dopa con nitrógeno a las películas de a-C:H, existe una reducción en la densidad de defectos, haciendo posible el uso de las películas a-C:H:N como un material semiconductor y como emisores electrónicos de campo [8]. Algunos de los parámetros que caracterizan a este tipo de películas son las siguientes: La brecha de energía esta en el intervalo: 0.4-2.5eV [18,20], y su índice de refracción esta en el intervalo 1.8-2.3 [18].

Algunos de los tipos de películas antes mencionados se pueden ubicar en un marco general utilizando la figura 1.1, la cual nos muestra un diagrama ternario de fases:

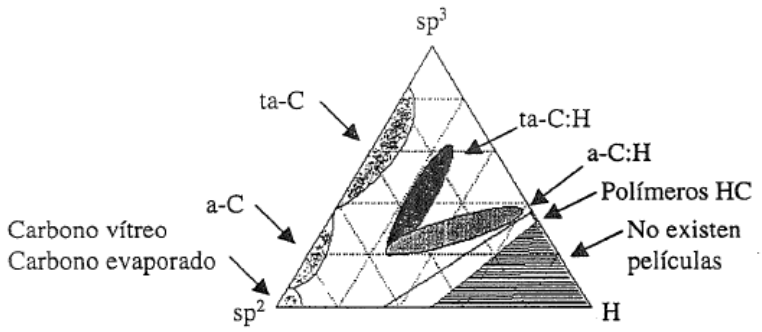


Figura 1.1. Diagrama ternario de fases mostrando varias formas de películas de carbono, dependiendo de la fracción de enlaces sp^3 y el contenido de hidrogeno: Carbono amorfo tetraedal (ta-C), carbono amorfo tetraedal hidrogenado (ta-C:H), carbono amorfo hidrogenado (a-C:H) y carbono amorfo (a-C) [19].

En este diagrama podemos observar que el tipo de películas DLC no modificadas depende de la fracción de enlaces sp^3 que se tengan en su estructura, en el caso de ta-C se tiene una mayor fracción que en los demás tipos.

1.4 Modelo de crecimiento de películas delgadas de carbono

Modelo de Subimplantación

Este modelo, propuesto por Robertson [19], establece que el crecimiento de las capas se origina por la subimplantación de iones de carbono que se incorporan en la capa que se

deposita. Como primera aproximación se aplicara para tratar de explicar el crecimiento de las películas de carbono amorfo (a-C) y carbono amorfo nitrurado (aC:N).

1) Si la energía de los iones que inciden es baja (‹ ~25-30eV), entonces no penetran a la subsuperficie, si no que se "pegan" sobre la superficie formando enlaces entre los átomos de carbono de tipo sp^2, dando lugar a una estructura de tipo grafito.
2) Si la energía de los iones es mayor que la energía que la energía de desplazamiento (E_d) de la capa, que para el gafito es ~25-30 eV, entonces los iones penetran a las capas subsuperficiales; dicha penetración puede ocurrir de dos formas:

    a) En forma directa, es decir, el ion se subimplanta en la película sin colisionar con algún átomo de carbono, como se muestra en la figura 1.2 a.
    b) Por transferencia de momentum de los iones incidentes a los átomos de carbono de la superficie (figura 1.2b); dando como resultado que los átomos de carbono se desplacen a posiciones intersticiales en la subsuperficie y que los iones incidentes ocupen las vacancias resultantes. Estos desplazamientos requieren que la energía cinética de los iones excedan a la energía de desplazamiento de la red (~25-30 eV para el grafito). Sin embargo, la superficie actúa como un potencial atractivo (PA) (E_{PA}, 7.43 para el carbono), es decir, la energía de enlace de la superficie se adiciona a la energía cinética de los iones cuando entran a la película, entonces se tendría que la energía de desplazamiento es igual a la energía de desplazamiento es igual a la energía de penetración más la energía del potencial atractivo ($E_d=E_p+E_{PA}$). Por lo tanto, el umbral neto de penetración para los iones es $E_p=E_d-E_{PA}$ (~23 eV).

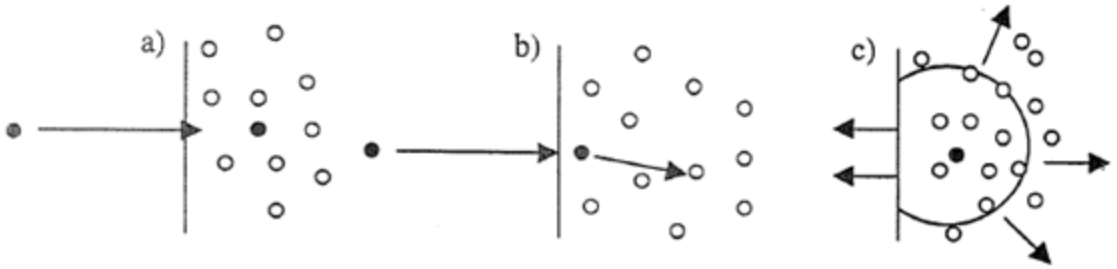


Figura 1.2. Penetración del ion a la película en forma directa (a), por transferencia de momento (b) y relajación por difusión térmica en un pico térmico (c) [19].

Por otro lado, si consideramos un intervalo energético de entre 30 eV y 600 eV para los iones de carbono, se espera que ocurra lo siguiente:

Si los iones incidentes tienen una energía en este intervalo, entonces penetran la superficie incorporándose a las capas subsuperficiales de la película aumentando la densidad local; al estar en posiciones intersticiales, se enlazan con sus vecinos induciendo la formación de enlaces sp^3, ya que esto hace que se reduzca la distancia interplanar entre los átomos de carbono.

Si los iones incidentes tienen una energía cuyo valor esta fuera del intervalo considerado (30-600eV), entonces los iones penetran la superficie y se incorporan a capas subsuperficiales de la película aumentando la densidad local. Sin embargo, los iones utilizan solo parte de su

energía en penetrar la superficie, el exceso de energía se disipa rápidamente en lo que se conoce como un "pico térmico", esto da como resultado un calentamiento local instantáneo, que se disipa mediante difusión térmica, lo que conduce a la relajación de la configuración sp^3 y a la formación de cúmulos de enlaces sp^2 (figura 1.2c) [19].

1.5 Técnicas de depósito de películas de carbono amorfo y carbono amorfo modificadas

Las películas delgadas de carbono amorfo con incorporación de nitrógeno se han depositado utilizando diferentes técnicas, entre las cuales podemos mencionar las siguientes:

1.5.1 Deposito por haz de iones (Ion Beam Deposition, IBD)

En esta técnica se utiliza una fuente de iones positivos producidos a partir de carbono sólido, adicionalmente se utiliza una fuente secundaria de iones de nitrógeno para realizar el deposito de capas delgadas de carbono amorfo con incorporación de nitrógeno.

Para energías menores que 10eV predominan los procesos superficiales, dando como resultado estructuras grafíticas; mientras que para energías entre $10 \leq E \leq 30$eV, la penetración a la película es ineficiente, por lo que la razón N/C es baja. Entre los resultados reportados se puede mencionar que en el intervalo de $25 \leq E \leq 350$eV el contenido de nitrógeno en las películas delgadas se incrementa de $\sim 4\times10^{15}$ átomos/cm^2 hasta 8×10^{15} átomos/cm^2 [20].

1.5.2 Deposito químico en fase vapor asistido por plasma (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition, PECVD)

En la técnica PECVD, el plasma que es generado por una descarga de microondas, radiofrecuencia (RF) o corriente directa (DC), separa a los gases o vapores fuente en las diferentes especies que reaccionan para depositar la película, usualmente se utiliza metano (CH_4) mezclado con nitrógeno (N_2).

Se ha reportado la composición de las películas delgadas depositadas mediante esta técnica y las fracciones de los materiales componentes son las siguientes: 60.7-85.9 % para el carbono y 5.5-30.7% para el nitrógeno. El espesor de estas películas varia entre 100-500nm dependiendo del tiempo de deposito (5-20min.) [6].

1.5.3 Deposición por pulverización catódica (Sputtering, S)

En esta técnica de depósito, la pulverización es realizada por los iones extraídos de un plasma generado por una descarga de radiofrecuencia (RF), por corriente directa (DC), o por un magnetrón.

El depósito de películas delgadas se ha realizado bajo un ambiente de N_2 puro, o en mezclas de N_2-Ar y N_2-He en un intervalo de presión de 3-15 Torr. La adición del 1.5% de hidrogeno o el uso de una mezcla de Ar-NH_3, reduce la razón de deposito y el contenido de nitrógeno. La razón N/C y la razón de deposito son inversamente proporcionales a la temperatura del substrato (25-600^{0}C) [21,22]; la razón N/C obtenida ha variado entre 0.35 y 1.33. Los estudios realizados por espectroscopia Raman muestran la existencia de las bandas D(1360cm^{-1}) y G(1559cm^{-1}); con la información obtenida de estas bandas se conoce la fracción de enlaces sp^2 en las películas obtenidas [23,24].

1.5.4 Evaporación por haz de electrones

Debido a que se tienen pocos reportes de películas crecidas por esta técnica, mencionaremos algunos de ellos, ya que esta fue justamente la técnica de crecimiento que se usa en este trabajo.

El método de evaporación de carbono por has de electrones es apoyado con un bombardeo de iones de nitrógeno en el susbstrato [25]. Los experimentos son realizados bajo una técnica de alto vacío con el substrato a temperatura ambiente. Se ha visto que el contenido de nitrógeno cambia linealmente con la razón N/C, y no ha mostrado dependencia de la energía del ion (500-5000 eV), excepto a una alta energía de 10 keV. Estos resultados son esperados por lo que a altas energías cualquier efecto de espurreo químico con probablemente por saturación, con una pequeña dependencia de la energía del ion utilizada. Usando una razón de arribo de 2:1 para N:c, el valor medido de N/C=2 fue sorprendentemente alto. Sin embargo, la dureza de la película y el band gap óptico decrecen con el incremento de la energía del ion mostrando que no se ha formado un material estable, y que el bombardeo excesivo de iones causa daños en el depósito.

Usando básicamente la misma técnica, pero con bajas energías del ion ($\leq$100eV) y una temperatura de substrato de 500^0C, se han reportado la formación de películas CN con una concentración de nitrógeno de N/C ~0.83 [26]. Aquí los iones de nitrógeno son generados utilizando una fuente de microondas en la resonancia del ciclotrón de electrones (ECR), con el vapor de carbono formado con la evaporación de grafito mediante haz de electrones. Se ha visto que la composición y la estructura del deposito varían con el flujo de gas de nitrógeno, aunque la presión del gas se mantiene constante a 2×10^{-4} torr. Desafortunadamente, este resultado no fue explicado por los autores, pero puede indicarse la importancia de la formación de los precursores en su fase gaseosa. De los análisis de XPS y Raman, las películas hechas a un flujo alto parece que tienen predominantemente carbono con enlaces sp^3 con N/C = 0.92. Desafortunadamente, no se reportan mediciones de difracción.

En otro estudio realizado por Kohzaki et al. Se ha utilizado la misma evaporación de carbono por haz de electrones, pero a una baja energía de iones de nitrógeno de 200 eV y temperaturas de substrato $\leq$100, 300 y 500^0C [27]. Aquí la razón N/C ha decrecido hacia una saturación, a un valor de ~0.6, como la razón de arribo de nitrógeno ha incrementado con una pequeña dependencia de la temperatura del substrato, aunque el espectro de FTIR ha mostrado que el pico en 2200 cm^{-1} (C≡N) ha decrecido en intensidad, aproximadamente a un valor constante de N/C conforme la temperatura del substrato incrementa. Sin embargo, las mediciones de XPS no han indicado un cambio en la configuración de enlace. En un segundo artículo, hecho por el mismo grupo se ha reportado, que el deposito tiene una estructura columnar a altas temperaturas del substrato, pero no hay cristalinidad [28].

CAPITULO 2

Procedimiento experimental

Se presenta una descripción general del sistema con el cual se realizó la síntesis de las películas delgadas para este trabajo y se presentan las generalidades de las técnicas de caracterización utilizadas.

2.1 Arreglo experimental del equipo de crecimiento

El sistema completo de evaporación mediante un haz de electrones se muestra en la figura 2.1 y está constituido de tres partes principales: sistema de vacío, cámara de depósito, sistema de evaporación. A continuación, se describe cada una de estas partes:

2.1.1 Sistema de vacío

El sistema de vacío lo constituye una bomba turbomolecular (Alcatel, modelo 5400) con la capacidad de evacuar a una razón de 400 l/s, apoyada por una bomba mecánica (Alcatel, Pascal 2021) con la capacidad de evacuar a una razón de 20.7 m^3/h; En este sistema se puede alcanzar presiones del orden de 10^{-6} Torr. Las presiones de la cámara de vacío se miden utilizando dos sensores tipo pirani marca Balzers modelo TPROIO y un sensor tipo cátodo frío marca Balzers modelo IKR050. La cámara de evaporación se encuentra conectada directamente al sistema de vacío mediante dos válvulas que permiten hacer el vacío mecánico y alto vacío de manera independiente (ver figura 2. I).

2.1.2 Cámara de depósito

La cámara de evaporación consiste fundamentalmente en una cámara de vacío construida de acero inoxidable, diseñada para trabajar en condiciones de alto vacío (-10^{-6} Torr). Esta cámara cuenta con diversos accesorios que incluyen entre otros:

a) Porta-substrato: se encuentra ubicado frente al blanco (refiriéndose al material que se encuentra en el crisol) de manera paralela a éste, siendo posible variar la distancia blanco-substrato (DBS) desde 10cm hasta 25cm. El porta-substrato se encuentra montado sobre un sistema mecánico activado por un motor que permite mantener girando al porta-substrato durante el depósito, con el propósito de obtener un depósito uniforme. Su diseño permite el uso de substratos de diferente tamaño.
b) Entrada para gases, que nos permite trabajar en una atmósfera controlada de nitrógeno, hasta $-2.5x\ 10^{-4}$Torr.

c) Dispone de una ventana de cuarzo la cual nos permite monitorear el proceso durante el crecimiento de la película delgada.

2.1.3 Sistema de evaporación

En el sistema de evaporación por emisión de electrones (cañón de electrones), se generan los electrones con la corriente que circula por un filamento y se aceleran con alto voltaje para hacerlos incidir en el material. El impacto de los electrones sobre el material genera un calentamiento puntual, según el tamaño del haz, elevando la temperatura en este punto y causando la evaporación del material.

El haz de electrones es generado a partir de un filamento incandescente de tungsteno, por medio de un campo magnético es desviado en un ángulo de aproximadamente 270^0, de tal manera que impacta sobre el material que se encuentra en el crisol de evaporación.

Los parámetros que regulan la tasa de evaporación son el alto voltaje (~5kV a ~7kV) y la corriente de emisión (5mA hasta 750mA), en función de la temperatura de fusión del material a evaporar [29].

Las altas temperaturas que alcanza el material evaporado hace necesario el enfriamiento del cañón, y del crisol de evaporación. Por ello se cuenta con una o varias líneas de agua recirculada para el enfriamiento Si el cañón es operado sin enfriamiento o con insuficiente flujo de agua, se puede dañar irreparablemente. En cañones con crisoles múltiples también se requiere un dispositivo mecánico para poder desplazar o rotar los crisoles de tal manera que se puedan posicionar en el punto de impacto del haz de electrones.

2.2 Procedimiento para el depósito de películas utilizando la técnica de evaporación por haz de electrones

El material que se ha utilizado como blanco es grafito pirolítico y los materiales utilizados como substrato en los experimentos son: vidrio (pirex), oblea de silicio de baja y alta resistividad. Los substratos tienen una dimensión de ~1 cm^2 y antes de ser colocados en el porta-substratos ya llevan consigo un tratamiento de limpieza.

Una vez que se ha colocado el material en el crisol y los substratos a la distancia adecuada se procede a obtener alto vacío mediante las bombas mecánica y turbomolecular antes mencionadas, siendo éste de ~5 x 10^{-6} Torr.

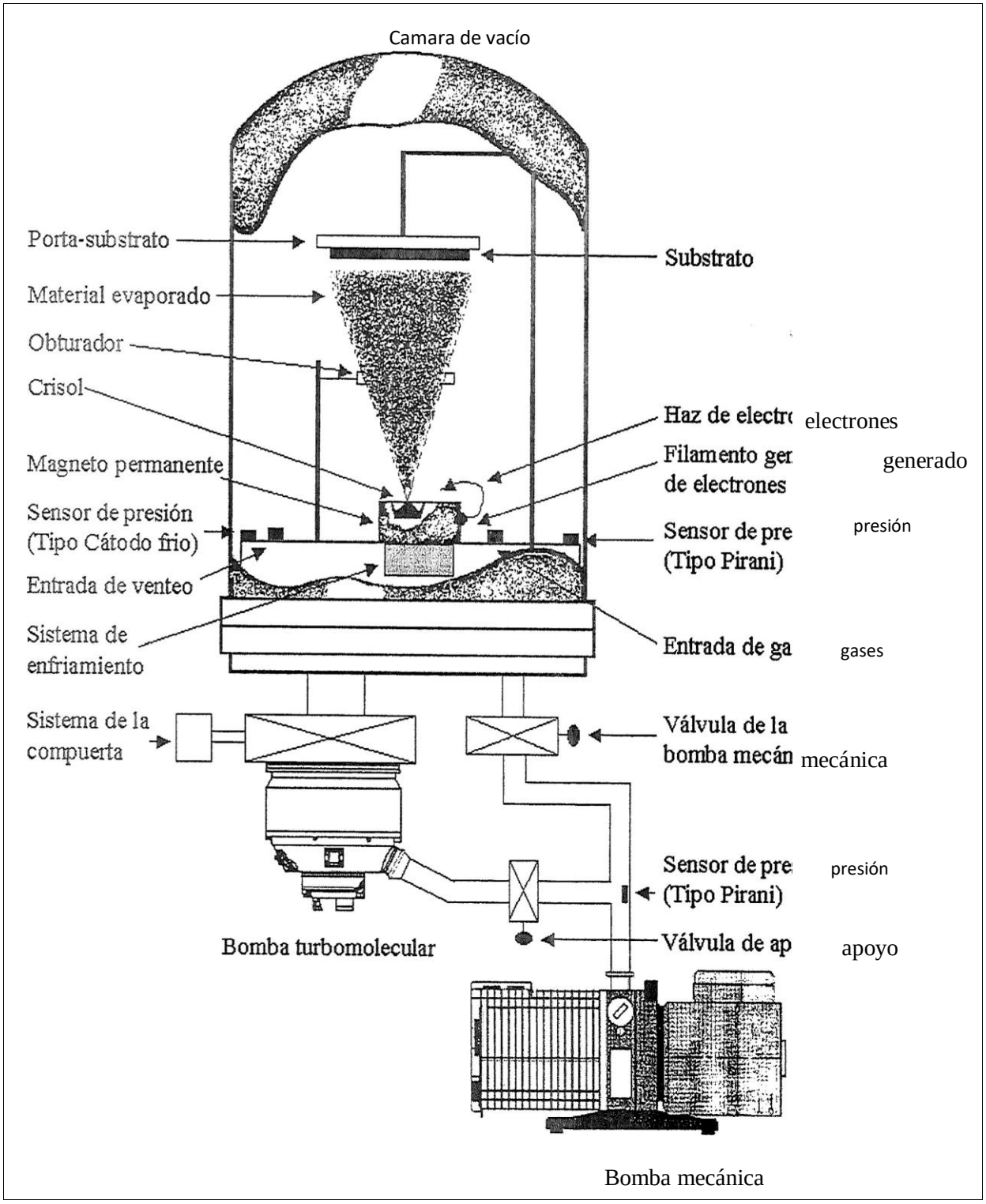


Figura 2.1. Esquema general que muestra las principales componentes del sistema de evaporación por haz de electrones tales como: Sistema de evaporación, cámara de evaporación y sistema de vacío (bombas turbomolecular y mecánica).

Se realiza el depósito bajo las condiciones adecuadas, es decir, eligiendo los valores en los parámetros del sistema, tales como: distancia blanco/substrato (DBS), voltaje (V), corriente (I), tiempo de depósito (T_d) y presión de nitrógeno (P_N).

De ésta manera se obtuvo la síntesis de las capas delgadas de carbono amorfo nitrurado (a-C:N) y carbono amorfo (a-C).

2.3 Técnicas de caracterización de las películas delgadas

Las películas delgadas obtenidas se caracterizaron utilizando las técnicas que a continuación se mencionan:

2.3.1 Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una técnica no destructiva que permite determinar la estructura (cristalina o amorfa) de los materiales, particularmente se ha mostrado que esta técnica es sensible al contenido de enlaces sp^2/sp^3 en las capas de carbono amorfo.

La espectroscopía Raman se basa en la dispersión Raman, que es uno de los muchos fenómenos de dispersión de luz y que tiene su origen en el principio de que la intensidad de un haz luminoso decrece cuando éste pasa a través de un medio no absorbedor. La dispersión Raman se basa entonces, en la dispersión de la luz debido a la interacción de fotones con vibraciones de la red cristalina o también llamados fonones. En un experimento Raman típico, se utiliza como fuente de excitación un láser que emite en una sola línea para producir la dispersión Raman; la luz dispersada es analizada por un espectrómetro y un detector con una sensibilidad cercana al nivel de un solo fotón. La luz dispersada inelásticamente contiene información de los estados vibracionales de la muestra bajo estudio, los cuales se manifiestan por corrimientos de frecuencia de la luz incidente. Físicamente lo que sucede es que los fonones se acoplan a los fotones a través de una polarización inducida en el cristal por los intensos campos eléctricos del haz luminoso utilizado para la excitación.

El momento dipolar inducido es una función de la frecuencia de la radiación electromagnética incidente y la vibración de la molécula causará dispersión ya sea de la misma frecuencia que la luz incidente (dispersión de Rayleigh) o bien emitirá fotones con una frecuencia corrida por una cantidad igual a la frecuencia vibracional de la red (dispersión Raman Stokes y anti-Stokes). La dispersión Stokes (el efecto Raman normal) se produce cuando se extrae energía del haz de luz utilizado y esta pone a vibrar el cristal, mientras que la dispersión anti-Stokes surge de la aniquilación de las vibraciones existentes en el material inducidas térmicamente. Los modos vibracionales dependen de los enlaces atómicos del sólido; por lo tanto, un espectro Raman puede usarse para interpretar la estructura de un sólido [10].

La espectroscopía Raman ha permitido identificar fácilmente las diferentes fases que existen en el carbono, en la figura 2.2 se muestran los espectros Raman correspondientes al grafito (a) y a una película de carbono amorfo (b).

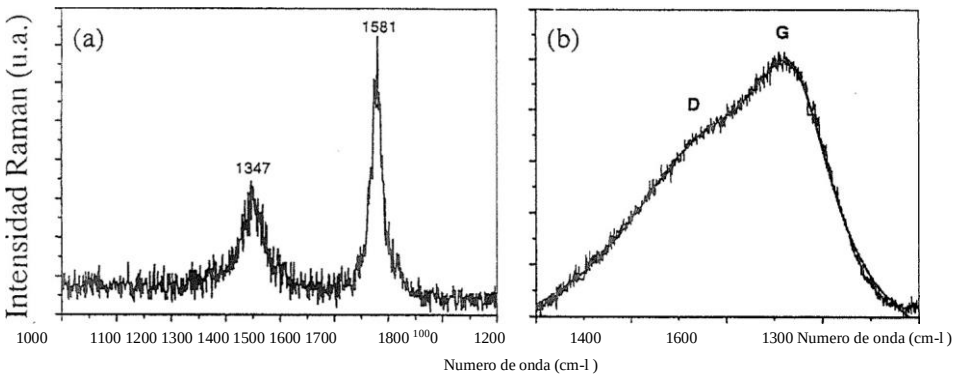
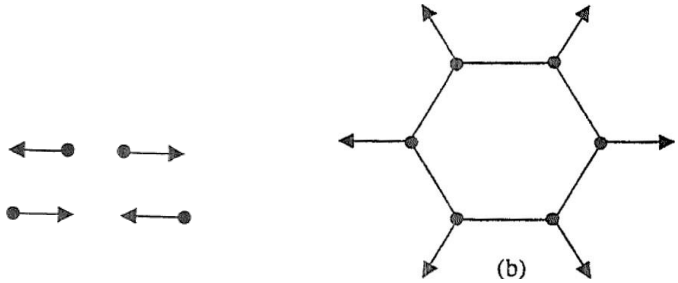


Figura 2.2. Espectros Raman del carbono en su fase cristalina a) grafito y b) amorfa.

Como puede observarse de la figura 2.2a, el espectro Raman que caracteriza al grafito (carbono en una de sus fases cristalinas) consiste de dos bandas D y G centradas en 1344 y 1550 cm^{-1} respectivamente, que indican que se trata de una estructura ordenada con enlaces sp^2. El espectro del carbono amorfo (a-C) mostrado en la figura 2.2b, consiste de una banda ancha asimétrica compuesta a su vez de dos bandas denominadas D y G. La banda G se localiza alrededor de 1581cm^{-1}, y su origen involucra el movimiento de pares de átomos de carbono en un plano (enlaces sp^2). Cabe señalar que la banda G no requiere la presencia de anillos hexagonales (ver figura 2.3a); ésta puede originarse en cadenas de átomos de C. La banda D que se ubica alrededor de 1355cm^{-1} está asociada a un modo de vibración de tipo "respiración" de anillos hexagonales, por lo que su intensidad está estrictamente conectada con la presencia de anillos hexagonales (ver figura 2.3b).



(a)

Figura 2.3. Modos de vibración de los átomos que dan lugar a las bandas G (a) y D (b) en el espectro Raman de carbono amorfo.

En este trabajo se usará el modelo establecido por Ferrari y Robertson (FR) [15], para interpretar los espectros Raman (figura 2.4). El modelo en cuestión propone una trayectoria de amorfización que va de grafito a carbono amorfo tetraedral y que consiste de tres etapas; en particular, para los fines del presente trabajo nos centraremos en la primera y segunda etapas.

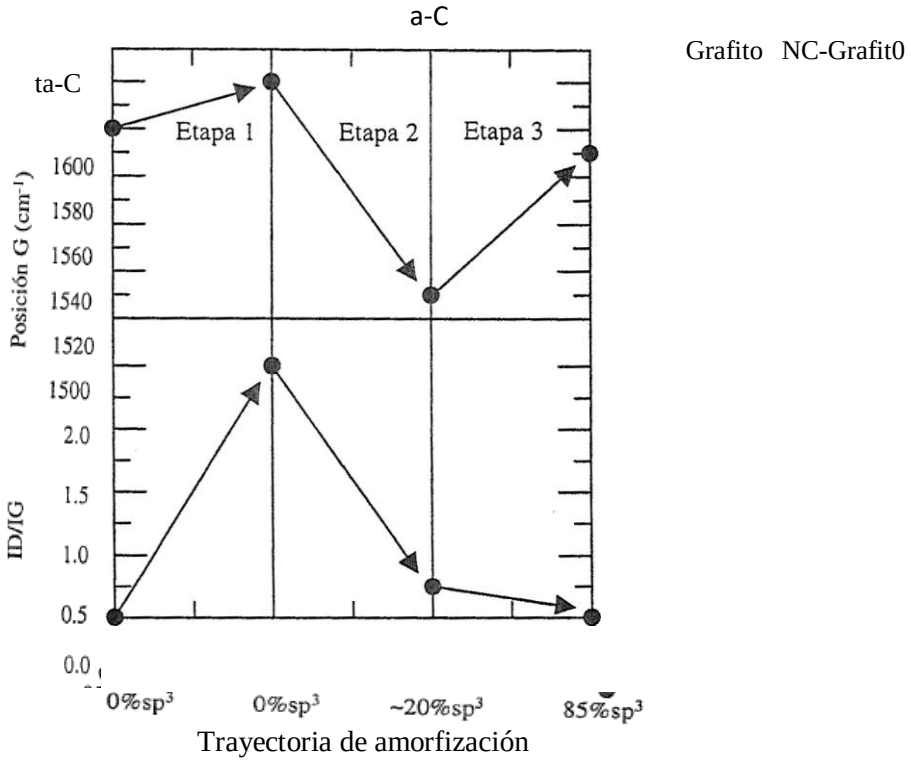


Figura 2.4. Trayectoria de amorfización, mostrando una variación esquemática de la posición de la banda G y de la razón ID/IG.

En la primera etapa se observa un corrimiento de la posición de la banda G hacia altas frecuencias, que va de 1580 a 1600cm^{-1}, junto con un incremento de la razón I_D/I_G desde 0.0 hasta 2.0, esta etapa corresponde al paso de grafito a grafito nanocristalino. En la segunda etapa un corrimiento de la posición de la banda G hacia bajas frecuencias, que va de 1600 cm^{-1} a 1510 cm^{-1}, junto con una disminución de la razón I_D/I_G desde 2 hasta 0.15 corresponde al paso de grafito nanocristalino a carbono amorfo.

En resumen, un corrimiento a altas frecuencias de la banda G (1600 cm^{-1}). y un incremento de la razón I_D/I_G (2.0) indican que las capas tienen características cada vez más semejantes a las de grafito nanocristalino; mientras que un corrimiento de la banda G hacia bajas frecuencias (1510 cm^{-1}) y la disminución de la razón I_D/I_G (0.15) indican que las capas tienen características cada vez más semejantes a las de a-C.

Para realizar un análisis semicuantitativo, los espectros Raman se ajustan a una curva y los parámetros de ajuste se utilizan para la interpretación. En general existen diversas formas para ajustar este tipo de espectros, se pueden utilizar funciones Gaussianas o Lorentzianas, en este trabajo se usará una función Breit-Wigner-Fano (BWF) para el pico G y una función Lorentziana para el pico D. La función BWF tiene una forma asimétrica y está dada por:

$$I(\omega) = \frac{I_0[1 + 2(\omega - \omega_0)/Q\Gamma]^2}{1 + [2(\omega - \omega_0)/\Gamma]^2}$$

donde I_0 es la intensidad de la banda, ω_0 es la posición del punto máximo en la curva asimétrica, Γ es el ancho medio, Q^{-1} es un coeficiente de acoplamiento y ω_{max} es la posición de la banda G, dada por la siguiente expresión:

$$\omega_{max} = \omega_0 + \frac{\Gamma}{2Q}$$

en donde Q es negativo.

Los parámetros de ajuste en este caso son: la posición, la intensidad y el ancho de las bandas D y G, respectivamente.

En términos del modelo de cúmulos, como se puede observar en la figura 2.5, se supone implícitamente que el grafito puede ser la referencia para explicar las características Raman en grafito micro/nanocristalino. La principal consecuencia es que el pico D surge de anillos aromáticos como se ha mencionado anteriormente. Iniciando con el grafito, en la región derecha de la figura 2.5, la razón IG ($ID/IG \propto 1/L_a$), incrementa al aumentar el desorden, es decir, para un mayor desorden los cúmulos decrecen en número y se distorsionan más, hasta llegar a abrirse. Por otro lado, como el pico G está relacionado con el movimiento relativo de los átomos de C en enlaces sp^2; para la región izquierda de la figura 2.5, ID ahora decrece con respecto a IG ($ID/IG \propto L_a$). Para cúmulos de diámetro pequeño (L_a), el modo de esfuerzos D es proporcional a la probabilidad de hallar un anillo hexagonal en el cúmulo, es decir, es proporcional al área del cúmulo. Entonces, para carbono amorfo el desarrollo del pico D indica orden, exactamente lo opuesto al caso del grafito [15].

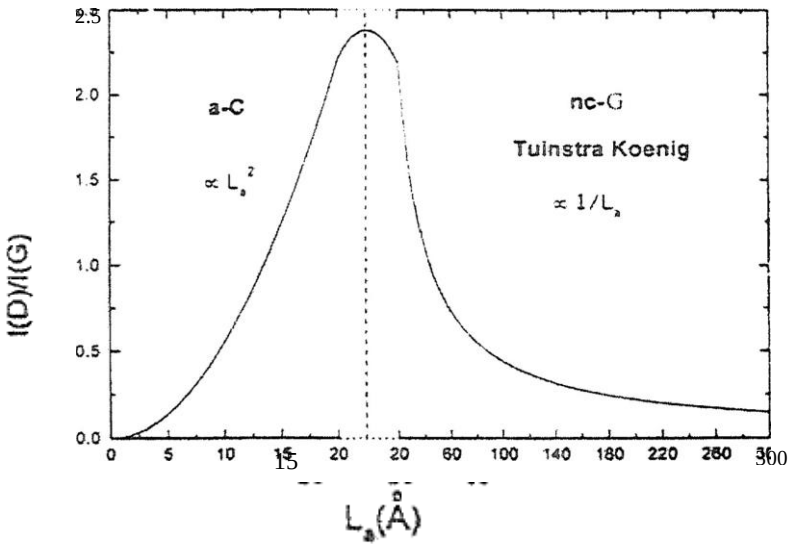


Figura 2.5. Variación de la razón ID/IG en función del diámetro de los cúmulos (L_a).

En el proceso experimental, se ha adaptado un microscopio al espectrómetro tradicional. Se ha utilizado un espectrómetro Micro-Raman (Lambram model of Dilor) equipado con un láser 20mW que emite a 632.8 nm, un filtro holográfico realizado por Keiser Optical Systems, Inc (Model superNotch-Plus) a 256 x 1024 pixel, utiliza un detector CCD, una computadora que controla la posición a una resolución de 0.1 μm, dos rejillas intercambiables de difracción (600 y 1800 mm^{-1}) y un microscopio con 10, 50 y 100 por objetivo, el cual permite tener una resolución de aproximadamente 10, 2 y 1 μm, respectivamente [30].

2.3.2 Espectrofotometría

En general, todos los materiales absorben radiación electromagnética en algún intervalo del espectro electromagnético. El espectro de absorción de un material permite conocer la densidad óptica (DO) del mismo, que es una medida de la transmisión de la luz por el material.

La absorción de luz a través de un medio material está caracterizada por el coeficiente de absorción óptica (α), el cual describe la atenuación de la intensidad de la luz incidente en el material por unidad de longitud mediante la ley de Beer:

$$I(x) = I_0 e^{-\alpha x}$$

Haciendo algunos arreglos algebraicos tenemos:

$$\alpha = \left(1/(x\, log_{10}\, e)\right) log_{10}(I_0/I)$$

donde $log_{10}(I_0/I)$ se define como la densidad óptica (DO), es lo que generalmente se obtiene en los equipos de medición; por lo tanto se tiene:

$$\alpha = \left(1/(x\, log_{10}\, e)\right)(DO)$$

La espectrofotometría permite obtener el espectro de absorción de los materiales. Además, con el espectro, el espesor, el índice de refracción y la relación de Tauc, se determina la brecha de energía de películas delgadas.

Un espectrofotómetro es un dispositivo que contiene tres cosas importantes: l) una o varias fuentes de luz que combinadas emiten en un rango espectral ancho de 190-1100nm, 2) un monocromador y 3) un fotodetector. Lo que se hace en el espectrofotómetro es iluminar un material con luz cuasi-monocromática, que va cambiando de color y simultáneamente ir midiendo la porción de luz que transmite o refleja como función de la longitud de onda. En este caso el espectrofotómetro utiliza una lámpara de Tungsteno-Halógeno para el rango visible y una de Deuterio para el ultravioleta [31].

La brecha de energía de materiales amorfos se puede calcular utilizando la relación de Tauc [32]:

$$\left(h\nu\alpha(h\nu)\right)^{1/2} = B\left(h\nu - E_g\right)$$

donde α es el coeficiente de absorción, B es un parámetro constante para frecuencias ópticas, hν es la energía del fotón y E_g es la brecha de energía.

Si se grafica la raíz cuadrada del producto del coeficiente de absorción óptica y la energía del fotón $(\alpha h\nu)^{1/2}$ contra la energía del fotón (hν) y se extrapola la porción lineal de la gráfica, entonces, la intersección con el eje de las abscisas corresponde al valor de la brecha de energía, como se muestra en la figura 2.6.

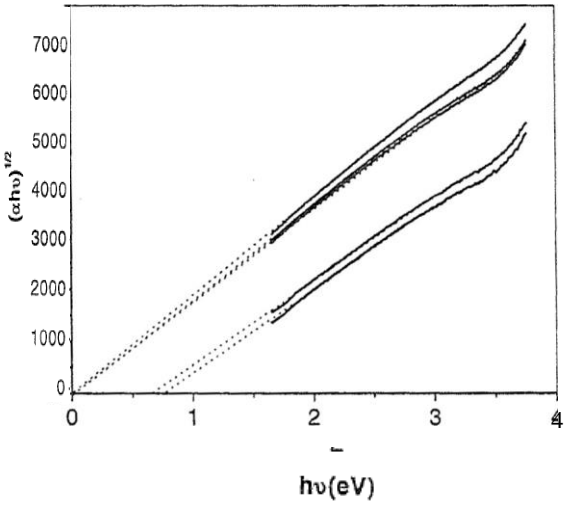


Figura 2.6. Gráfica de la raíz cuadrada del producto del coeficiente de absorción y la energía del fotón $[(h\nu\alpha)^{1/2}]$ en función de la energía del fotón (hν).

El equipo de medición utilizado (ver figura 2.7) es un sistema Spectronic Unicam automatizado e integrado por los siguientes componentes:

Un espectrofotómetro UV-VIS (Ultravioleta-visible, serie UV 300).

Un computador personal que opera como una estación de datos.

Software Visión 32 con el cual se obtienen datos del espectrofotómetro para procesarlos.

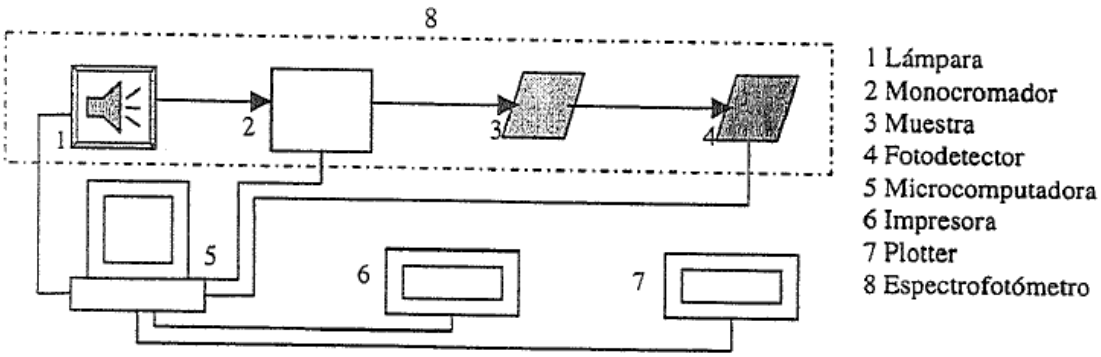


Figura 2.7. Componentes del equipo de espectrofotometría.

Las mediciones se realizaron en el intervalo de 400-1100nm en donde inicialmente se mide una "línea base" que consiste en medir la absorción de un vidrio transparente (pyrex) del mismo tipo en que se depositan las películas delgadas de carbono. Las condiciones de trabajo que se utilizan en el espectrofotómetro para la obtención de los espectros son las siguientes: ancho del paso igual a 1.5 nm y la velocidad de barrido es de 1200 nm/min.

2.3.3 Espectrometría por dispersión de energía

La espectrometría por dispersión de energía (*Energy Dispersive Spectrometry, EDS*) es una técnica capaz de hacer análisis químico de la muestra, dentro de una región menor de una micra de diámetro.

Al interaccionar los electrones y los átomos de la muestra, existen colisiones que pueden resultar en algunos casos en la emisión de un electrón de los átomos. Cuando un electrón de una capa interna del átomo es sacado por un electrón de alta energía del haz, el átomo puede regresar de su estado base a algún otro estado de baja energía por dos caminos distintos: un electrón de las capas superiores puede ocupar el hueco en la capa interna emitiendo un fotón, o emitiendo otro electrón de una capa superior. La emisión de fotones produce un espectro de rayos X característicos, mientras que los electrones emitidos son conocidos como electrones Auger.

Se dice que un átomo está en su "estado base" cuando su energía total es mínima. Cuando los electrones son desplazados a niveles de energía superiores o sacados del átomo, dejando un hueco en un nivel inferior, se dice que el átomo está excitado. Para excitar a un átomo, el haz electrónico debe tener una energía mayor para sacar un electrón de un nivel dado. Las energías de los rayos X característicos son clasificadas de acuerdo con el tipo de transición (en los niveles K, L, M ya que N y O son para elementos pesados) que las provoca, por ejemplo, los rayos X son los que resultan de una transición de un electrón de otro nivel hacia el nivel K, y así sucesivamente con lo demás niveles.

Dentro de los niveles K, L, M existen subniveles debido a diferencias de energía entre éstos. El nivel L tiene tres subniveles, M tiene cinco subniveles, N tiene siete subniveles. Ya que cada subnivel tiene diferente energía, los rayos X relacionados con electrones de estos subniveles varían ligeramente. Estas variaciones son tomadas en cuenta y, por ejemplo, los rayos "K" son subclasificados en K_α, K_β y K_γ', los rayos "L" son divididos en L_α, L_β, L_γ, L_λ y así sucesivamente con la serie M.

Entre las principales desventajas de la técnica está el hecho de que únicamente se pueden analizar elementos desde el Na (Z=l l) hasta elementos muy pesados, de tal manera que la cuantificación de elementos ligeros no es muy precisa o no se puede realizar.

Las imágenes y los espectros de las muestras se han obtenido mediante un microscopio electrónico de barrido Phillips, modelo XL30. Las condiciones de trabajo se muestran en la tabla l:

Presión base: 1.2x 10^{-3} Torr	Detector: Si [Lil
Voltaje de aceleración: 25 kV	Distancia de trabajo: 11.3 mm
Tamaño del spot de 4.3	Amplificación de 500x.

Tabla 1. Condiciones de trabajo bajo las cuales se obtuvieron los espectros de las películas depositadas.

La presión base es la presión del vacío que se utiliza cuando se realiza el análisis; el voltaje de aceleración es el voltaje con el cual se aceleran los electrones del haz; los rayos X característicos son analizados por un detector de estado sólido, el cual consta de una lámina de silicio monocristalino dopado con impurezas de litio; y finalmente la distancia de trabajo se refiere a la distancia entre la lente de enfoque y la muestra [33].

La información obtenida del espectro se presenta en la tabla 2:

Elemento	C	N
Fracción atómica	99%	1%

Tabla 2. Tabla de fracciones de los elementos componentes en una película depositada.

Debido a que la incorporación de nitrógeno en la capa de carbono relaja los esfuerzos y mejora las propiedades mecánicas de una película de carbono [5], es importante conocer la fracción de N incorporada en la capa. Esta se calcula de la siguiente forma:

$$N/(N+C)$$

en donde C representa la fracción de carbono en la capa. Esta expresión supone que la capa solo está compuesta de N y C.

2.3.4 Espectroscopia IR

La espectroscopia IR es una herramienta poderosa para realizar análisis químico. Esta es aplicable en forma cualitativa o cuantitativa. La espectroscopia IR es una técnica basada en la interacción de la radiación IR con las vibraciones y rotaciones de los átomos de una molécula. Un espectro de radiación IR puede ser obtenido pasando radiación a través de una muestra y determinando que fracción de la radiación incidente es absorbida y a que energía. La energía a la cual cualquier pico aparece en un espectro de absorción corresponde a la frecuencia de vibración de un enlace químico de una molécula.

La interpretación del espectro es simplificada por el hecho de que las bandas que aparecen, pueden ser asignadas a partes en particular de una molécula, produciendo lo que se

conoce como frecuencias de grupo. La región media del IR (4000-400 cm^{-1}) es usualmente tratada en cuatro regiones:

a) La región "stretching" X-H (4000-2500 cm^{-1}).

Todas las vibraciones fundamentales en la región entre 4000 y 2500 cm^{-1} pueden ser atribuidas a enlaces X-H (X representa un átomo de cualquier otro elemento). Por ejemplo, el enlace O-H produce una banda amplia, la cual ocurre dentro del rango 3700-3600 cm^{-1} y el enlace N-H es usualmente observado entre 3400 y 3300 cm^{-1}. Esta absorción es generalmente más angosta que en el enlace O-H, por lo que puede diferenciarse fácilmente. Las bandas del enlace C-H aparecen en el intervalo 3000-2850 cm^{-1}. Estas son moderadamente amplias y muestran una intensidad media. Si el enlace C-H es adyacente a un enlace doble o anillo aromático, la frecuencia del enlace C-H incrementa y absorbe entre 3100 y 3000 cm^{-1}.

b) La región de enlace triple (2500-2000 cm^{-1})

Las bandas de absorción "stretching" más comunes en esta región son: la banda $C \equiv C$, que se ubica entre 2300 y 2050 cm^{-1} y la banda del grupo nitrilo $C \equiv N$, hallada entre 2300 y 2200cm^{-1}. Estos grupos pueden distinguirse fácilmente, ya que los enlaces $C \equiv C$ son normalmente débiles y los enlaces $C \equiv N$ son de intensidad media. La absorción X-H puede ocurrir dentro de esta región.

c) La región de enlace doble (2000-1500 cm^{-1})

Las principales bandas en esta región son debidas a enlaces "stretching" C=C y C=O, las cuales se hallan en 1830-1650 cm^{-1} y 2000 cm^{-1}, respectivamente. El enlace C=N aparece en 1650 cm-l, pero es mucho más fuerte que un enlace C=C., que aparece en forma más débil. La vibración "bending" N=H en aminas ocurre entre 1600-1500 cm^{-1} y es usualmente muy fuerte [34].

El equipo de medición utilizado es un sistema Bruker automatizado e integrado por los siguientes componentes:

a) Un espectrofotómetro IR (Infrarrojo, serie Tensor 27).
b) Un computador personal que opera como una estación de datos.
c) Software Opus con el cual se obtienen datos del espectrofotómetro para procesarlos.

2.3.5 Elipsometría

Las propiedades ópticas son una indicación útil de los cambios de una muestra directamente relacionados a la densidad, estructura y composición de las películas. La elipsometría es una técnica conveniente y ampliamente utilizada para estudiar las propiedades ópticas de películas delgadas. El cálculo del índice de refracción de un material se hace a partir de la medida de los cambios en el estado de polarización de un haz de luz polarizado elípticamente al reflejarse sobre una superficie. En el contexto de la elipsometría, una película

delgada es aquella cuyo intervalo va de espesores de 10 a unos miles de Angstroms, sin embargo, este intervalo puede ampliarse en algunos casos. Resumiendo, la elipsometría es una técnica bastante sensible para determinar propiedades ópticas de películas delgadas, tales como el índice de refracción y la función dieléctrica. Para el rango visible de frecuencias, la radiación electromagnética interacciona con el sólido de tal forma que distorsiona la nube electrónica que rodea cada átomo, induciendo una polarización electrónica dentro del sólido. Una de las consecuencias de esta polarización es un retardo en la velocidad de las ondas de luz al pasar a través del medio. El tamaño de los átomos o iones constituyentes tiene una considerable influencia sobre la magnitud de este efecto; generalmente, entre más grande sea el átomo o ion, mayor será la polarización electrónica, menor la velocidad y mayor el índice de refracción [35].

El equipo utilizado para realizar las mediciones es un equipo marca DRGmb, modelo ELX02 de alta precisión. Dicho equipo tiene un analizador rotatorio.

2.3.6 Microscopia de fuerza atómica

El microscopio de fuerza atómica se trata de un instrumento versátil y extremadamente preciso para estudiar texturas superficiales sobre una muestra del material.

En la figura 2.8 se esquematiza su funcionamiento.

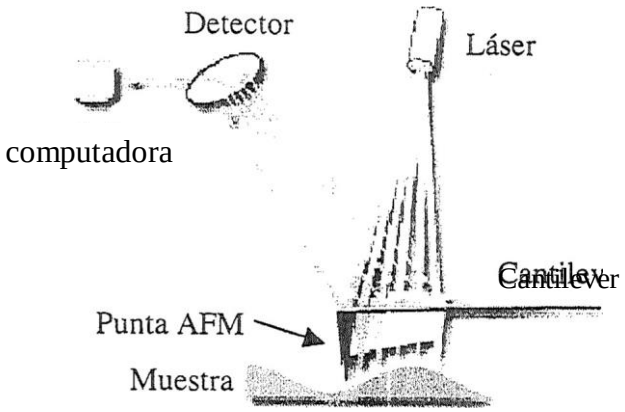


Figura 2.8. Esquema del sistema de Microscopia de Fuerza Atómica utilizado para obtener micrografías de las capas de carbono sintetizadas a una presión base y bajo una atmósfera de nitrógeno.

La información sobre la superficie a examinar se recoge a través de una punta muy delgada (pocas decenas de micrones) montada en el extremo de una varilla elástica. Esta última consiste, por lo general, de uno o varios haces de fibras de nitruro de silicio o de silicio

metálico cuya longitud varía entre 100 y 500 μm, con un espesor entre 0.5 y 5 μm. La punta sensible transmite la fuerza que se ejercita entre la misma y los átomos o moléculas de la superficie de la muestra cuando se mueve hacia arriba y hacia abajo sobre ésta última, detectando su rugosidad. Este movimiento puede ser medido con extrema precisión por medio de un haz láser reflejado por un espejo pequeño colocado sobre la punta y recogido por un detector (fotodiodo).

Los datos procesados permiten reconstruir la estructura superficial en la dirección vertical, z. Una pequeña unidad que contiene un cristal piezoeléctrico, del tipo de las antiguas cápsulas con la púa de los tocadiscos, permite detectar la estructura horizontal de la superficie, en función de las ordenadas "x" y "y". Se puede obtener así, con resolución nanométrica, la topografía de una muestra en una escala que varía desde 100 hasta 150 nm, pudiéndose lograr resoluciones del orden de 1nm. La AFM puede trabajar en aire, bajo vacío y en medio líquido (para muestras biológicas), y analizar tanto materiales aislantes como conductores de la electricidad.

Generalmente se puede trabajar en tres modos: “contact mode”, “non-contact mode” y “tapping mode”. En el "contact mode", la punta está en contacto con la muestra. En el “non-contact mode” la punta de la varilla elástica se mantiene a una distancia pequeña de la muestra, y la topografía de la superficie se reconstruye a partir de la medición de las fuerzas de Van der Waals actuantes entre los átomos de la punta y los de la superficie. En este modo, si bien se evitan daños a la muestra debido a la adherencia entre la punta y la superficie, se tiene una resolución menor respecto a los otros dos modos. Finalmente, en el “tapping mode” la varilla se mantiene en oscilación, y la punta está en contacto en forma intermitente con la superficie, lo que permite tener una información topográfica de alta resolución en el caso de muestras blandas o adhesivas [36].

2.3.7 Perfilometría

Para medir el espesor de una película, la perfilometría representa una técnica relativamente sencilla, sensible y de alta precisión. Con un perfilómetro la punta de una aguja barre la superficie deseada, las irregularidades se traducen en diferencias de presión al otro extremo de la aguja. A su vez, un piezoeléctrico traduce los cambios de presión en señal eléctrica, esa señal se puede amplificar y finalmente graficar. El resultado es el perfil de la superficie estudiada. Con un perfilómetro se puede evaluar la calidad de las películas depositadas mediante ablación láser, ya que revela la presencia de salpicado y otras irregularidades. Entonces, haciendo un "escalón" o corte en la película se puede medir su espesor [37].

2.3.8 Propiedades eléctricas

2.3.8.1 Resistencia

Resistividad para un campo débil

La resistividad p es una cantidad relacionada con la resistencia eléctrica del material, se define para materiales isotrópicos (materiales cuyas propiedades no varían con la dirección dentro del material como:

$$\rho = \frac{E}{j}$$

donde E es el campo eléctrico aplicado y j es la densidad de corriente eléctrica en el material.

Este importante resultado que se cumple para conductores metálicos, se conoce como *Ley de Ohm*, donde se ha supuesto que la temperatura del conductor es esencialmente constante durante todas las mediciones. Con frecuencia se habla de la conductividad (σ) de un material, en vez de mencionar su resistividad. Estas dos cantidades son reciprocas y su relación es:

$$\sigma = \frac{1}{\rho}$$

Las cantidades E, j, ρ y σ corresponden a cantidades microscópicas que tienen valores definidos en cada punto del material.

Por otra parte, se tiene que:

$$V = IR$$

que es la definición general de la ley de Ohm aplicada a un conductor, donde V es el voltaje, I es la corriente y R es la resistencia.

Considerando un conductor de longitud l, cuya sección transversal tiene un área A, que transporta una corriente estacionaria I, al haberse aplicado una diferencia de potencial V entre sus extremos y si las secciones transversales en cada punto son superficies equipotenciales, material homogéneo, entonces el campo eléctrico y la densidad de corriente serán constantes en todos los puntos del conductor y tendrán los valores de:

$$E = \frac{V}{l}$$

$$J = \frac{I}{A}$$

por tanto, la resistividad p, tomando en cuenta la ecuación (l) se puede escribir como:

$$\rho = \frac{E}{J} = \frac{\frac{V}{l}}{\frac{I}{A}}$$

pero V/I es la resistencia R, lo que hace que:

$$R = \rho \frac{l}{A}$$

combinando las ecuaciones (2), (3) y (7) se llega a:

$$V = \left(\frac{l}{A\sigma}\right) I$$

finalmente, la conductividad se puede escribir como:

$$\sigma = \left(\frac{l}{AV}\right) I = \left(\frac{l}{w\, dV}\right)$$

$$\sigma = \left(\frac{l}{w\, dV}\right)$$

donde w es el ancho del área en consideración y d es el espesor de la película y I es la separación entre los contactos a lo largo de la película,

Por otra parte, sabemos que la resistividad y la conductividad están ligadas por la ecuación (2). La estimación de la resistividad del material se obtiene mediante la expresión:

$$\rho = \frac{RA}{l} = \frac{VA}{Il} = \frac{Vwd}{Il}$$

Mediante el método de dos puntas podemos determinar si los contactos son óhmicos, ya que si los electrones del metal pueden pasar libremente al semiconductor en la unión metal-semiconductor, y si el metal tiene suficientes electrones que ceder (es decir, que siempre que exista un campo eléctrico que los empuje hacia el semiconductor, el metal tenga electrones que pueda ceder), decimos que el contacto es óhmico.

2.3.8.2 Relación entre la resistividad, movilidad y densidad de portadores

En un metal, los electrones de valencia no están ligados a átomos individuales, sino que tienen libertad de movimiento a través de la red y se llaman electrones de conducción. Aunque la distribución de velocidad solo puede describirse correctamente en términos de la física cuántica, para los propósitos actuales bastará considerar el modelo del electrón libre clásico y también bastará considerar una velocidad promedio definida adecuadamente para cada tipo de portador.

La conductividad eléctrica total para semiconductores se expresa de la siguiente forma:

$$J = en_e V_e + en_p V_p$$

donde n_e y n_p son las densidades de electrones en la banda de conducción y huecos en la banda de valencia, respectivamente, por unidad de volumen, e es la carga del electrón, V_e y V_p son

las velocidades promedio de los electrones y huecos respectivamente. Despejando V_e de la ecuación de movilidad $\mu = V/E$ y sustituyéndola en la ecuación (ll) se tiene:

$$J = e\left(n_e\mu_e + n_p\mu_p\right)E$$

donde n_e y n_p son las respectivas movilidades para los electrones y huecos, E es el campo eléctrico aplicado.

Recordando que la densidad de corriente se puede expresar como:

$$J = \sigma E$$

igualando las condiciones para la conductividad en las ecuaciones (12) y (13) tenemos:

$$\sigma = e\left(n_e\mu_e + n_p\mu_p\right)$$

Esta ecuación es la relación general para la conductividad eléctrica con parámetros característicos de los semiconductores. Cuando los portadores mayoritarios son los electrones, se tiene $\sigma = en_e\mu_e$. Un incremento en a puede originarse de un incremento de μ_e o de n_e o de ambos. Cuando se sabe que se han creado muchos defectos en la red periódica del material, μ_e debe por consiguiente disminuir. Si a pesar de esto σ aumenta se puede concluir que n_e aumenta por lo que puede ser originado por efecto de impurificación.

2.3.8.3 Comportamiento de la resistividad por variaciones de la temperatura

El comportamiento de la resistividad con la temperatura absoluta, T, en la región de temperaturas de transiciones banda a banda o región intrínseca, está determinado por la diferencia de energía entre el borde de la banda de conducción, E_c, y el nivel de Fermi, E_F de un material intrínseco, y define una energía de activación. Para un semiconductor intrínseco, esta energía de activación es igual a la mitad del ancho de banda de energías prohibidas, $E_A/2$, para movilidad de electrones (en un material amorfo este se conoce como "gap" de movilidad E_A). Esta diferencia de energías define una energía de activación para la excitación de portadores a través de la muestra, la que a su vez lleva a una expresión para la resistividad de la forma:

$$\rho(T) = \rho_0 e^{(E_c - E_F)/kT} = \rho_0 e^{(E_A/2kT)}$$

donde k es la constante de Boltzmann y T la temperatura absoluta.

El E_A obtenido de esta expresión no necesariamente coincidirá con el obtenido por técnicas como absorción óptica. En general se esperará que entre más defectos tenga el material (cristalinidad, tamaño de grano, defectos, etc.), mayor será la diferencia entre el E_g óptico y el E_A de movilidad (energía de activación).

Uno de los parámetros eléctricos más importantes de un material es su resistividad eléctrica, *p*, donde el valor de ésta determina su potencial de aplicación. La dependencia funcional de *p* con la temperatura permite obtener el ancho de banda de energías prohibidas (E_A) para el movimiento de electrones, si se trabaja en la región de temperaturas de transiciones intrínsecas.

Si se considera la generación de portadores como un fenómeno térmicamente activo, en general se tiene que:

$$\sigma = \sigma_0 e^{\left(-\frac{E_A}{kT}\right)}$$

de esta ecuación se puede encontrar la energía de activación E_A, haciendo manipulación de la ecuación (1 6), de la forma siguiente:

$$\log_{10}\left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right) = \log_{10}\left[e^{\left(-\frac{E_A}{kT}\right)}\right]$$

$$\log_{10}\sigma - \log_{10}\sigma_0 = -\frac{E_A}{kT}\log_{10} e$$

$$\log_{10}\sigma = \log_{10}\sigma_0 - (E_A \log_{10} e)(1/kT) \qquad (17)$$

al graficar log δ contra l/*k*T la ecuación (17) adquiere la forma: y = *b* — *mx*, donde y = *log* δ , y *m* = E_A log10 *e*, por lo que se tiene:

$$E_A = \frac{m}{\log_{10} e} \qquad (18)$$

por tanto, podemos observar claramente que linealizando la ec. (18), podemos calcular de una forma sencilla las diferentes energías de activación que puedan existir en el material y que puedan ser activadas térmicamente [38].

2.3.8.4 Transporte electrico en semiconductores amorfos

Los semiconductores amorfos sólo tienen un orden local periódico, dentro de la escala atómica de sus átomos constituyentes. Este orden de rango corto de la observación del "band gap" óptico y del "band gap" de movilidad, así como de las conductividades eléctricas activadas, donde la energía de activación varía con la temperatura.

El rango distintivo de estos semiconductores es la generación de un continuo de estados localizados. Un estado localizado en algún sentido es aquel en el que electrón es atrapado en

alguna región local del material desordenado y en un estado de energía *E* que esencialmente no tienen traslape espacial real con otro estado de la misma energía. La única manera de que el electrón sea transportado a través del material es por dispersión ("scattering") inelástica, así tunelea o salta de un estado a otro (conducción "hopping"). Los estados localizados pueden ser divididos en:

a) Estados inherentes a desorden del material, que conduce a colas de estados debajo de la

banda de conducción o arriba de la banda de valencia, respectivamente, estos estados se encuentran en los rangos de energía $E_A < E < E_C$ y $E_V < E < E_B$.

b) Debido a defectos, formándose una densidad de estados en el rango de energías $E_A < E < E_B$.

La densidad de estados localizados se muestra en la figura 2.9:

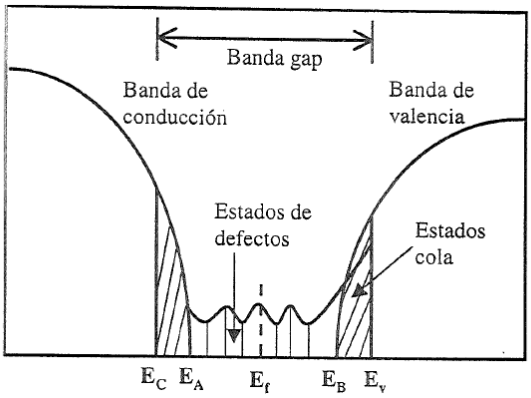


Figura 2.9. Representación de la densidad de estados para un semiconductor amorfo.

Los estados localizados están separados de los estados extendidos por los bordes de movilidad marcados por E_C y E_V. Los estados extendidos están prácticamente conectados a través de todo el volumen de la estructura desordenada.

De acuerdo con la clasificación anterior, el proceso de conducción puede ser dividido de tres maneras:

l) En el primer modo de conducción, los electrones son excitados hacia arriba del borde de movilidad por fonones y la conducción es descrita por el comportamiento activado térmicamente, esto puede verse en la figura 2.10-1.

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left[\frac{-(E_C - E_F)}{kT}\right] \tag{19}$$

donde σ_0 es la conductividad en el borde de movilidad. Mott demostró que:

$$\sigma_0 = \frac{Cq^2}{\hbar a} \tag{20}$$

donde C =0.03 y *a* es el espaciamiento interatómico. La conductividad al borde de la movilidad es un tema de gran interés y sigue siendo examinado.

2) El segundo proceso involucra la activación térmica de un estado localizado al estado vacío mas cercano en el espacio por arriba del nivel de Fermi, figura 2.10-2.

3) En el semiconductor mas desordenado donde el desorden no es demasiado fuerte, existe otro tipo de transporte, tercer proceso, como se muestra en la figura 2.10-3. Este proceso conocido como "hopping" de rango variable fue introducido por Mott y es un modo dominante de transporte a bajas temperaturas, en donde, el electrón puede preferir saltar a un estado espacial mas cercano en energía que saltar al mas cercano en posición, de tal manera que la activación por fonón no es requerida. Para este caso, el comportamiento en la conductividad está dado por:

$$\sigma = A_0 \exp\left(\frac{-B}{T^{1/4}}\right) = A_0 \exp\left[-\left(\frac{T_0}{T}\right)^{1/4}\right]$$

$$\text{donde: } B = T_0^4 = 2.06\left(\frac{3}{2\pi}\right)^{1/4}\left(\frac{\delta^3}{kN(E_F)}\right)^{1/4} \tag{18}$$

y δ^{-1} es la longitud de estados localizados y N(E_F) es la densidad de estados constante al nivel de Fermi [39].

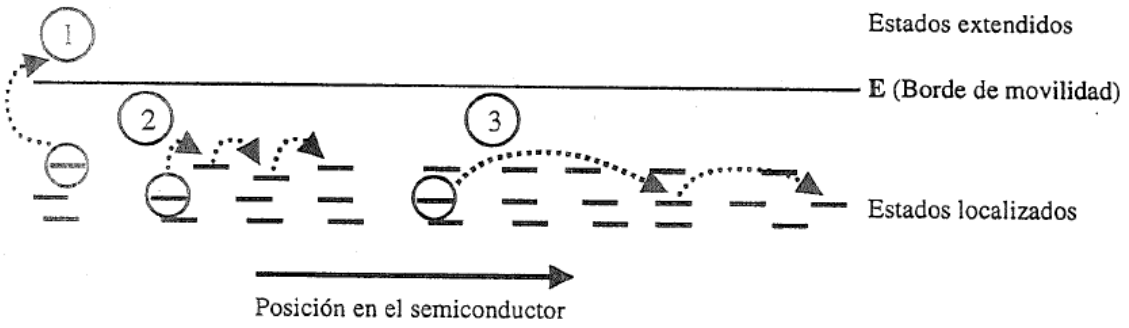


Figura 2.10. Tres mecanismos distintos para el transporte eléctrico en estados localizados: 1) El electrón es activado a los estados por arriba del borde de movilidad, 2) El electrón salta al estado localizado más cercano, y 3) El electrón salta al sitio más cercano en energía,

2.3.9 Efecto Hall

El principio físico fundamental del efecto Hall es la fuerza de Lorentz. Cuando un electrón se mueve a lo largo de una dirección perpendicular a un campo magnético aplicado, éste experimenta una fuerza actuante normal a ambas direcciones y se mueve en respuesta a esta fuerza y a la fuerza efectuada por el campo eléctrico interno,

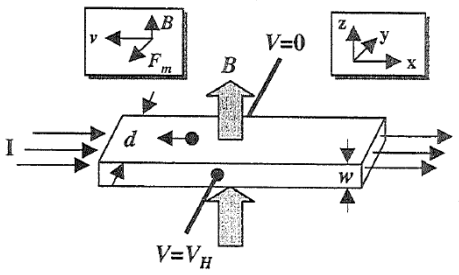


Figura 2.11. Diagrama esquemático para la determinación de la densidad de portadores mediante efecto Hall.

Como podemos observar en la figura 2.11, $B = Bk$, $v = v_x i$, por lo que la fuerza magnética que experimentan los portadores de carga negativa es:

$$F_m = qv \times B = qv_x Bj \tag{29}$$

conocida como fuerza de Lorentz. El campo eléctrico asociado a esta fuerza esta dado de la siguiente forma:

$$E_m = F_m/q \tag{30}$$

Los electrones sujetos a la fuerza de Lorentz inicialmente son desviados de la línea de corriente hacia la parte negativa del eje y, resultando un exceso superficial de carga eléctrica en el extremo de la muestra. Esta diferencia de potencial expresada como trabajo por unidad de carga se conoce como voltaje Hall, es decir:

$$V_H = \int_0^d E_m . dl = E_m d \tag{31}$$

sustituyendo la ec. (29) y la ec. (30) en la ec. (31) se obtiene:

$$V_H = v_x Bdj \tag{32}$$

Como la densidad de corriente J está relacionada con la velocidad de los portadores de carga mediante la siguiente expresión:

$$J = Nqv \tag{33}$$

donde: N es la densidad de portadores, q la carga del portador y v la velocidad del portador, De acuerdo a la figura 2.10, la corriente está dada por:

$$J = \frac{I}{wd} \tag{34}$$

sustituyendo la ec. (33) y la ec. (34) en la ec. (32) se obtiene:

$$V_H = (IB/Nqw)j \tag{35}$$

por lo que la densidad de portadores se expresaría de la siguiente forma [39]:

$$N = \frac{IB}{V_H qw}\left(cm^{-3}\right) \tag{36}$$

En resumen, el efecto Hall es la medición del voltaje transversal en un material conductor o semiconductor cuando es puesto en un campo magnético. Mediante esta medición es posible determinar la concentración y movilidad de portadores.

CAPITULO 3

Resultados y discusión

Se presentan los resultados obtenidos de la síntesis y caracterización del material, estudiándose el efecto que tienen diferentes parámetros de depósito utilizados en las propiedades de las películas delgadas obtenidas; los resultados se presentan en términos del parámetro respectivo que se ha variado, incluyéndose en cada caso una discusión sobre los procesos físicos involucrados.

A continuación, se presentan los resultados de la caracterización de los depósitos de carbono en vacío y bajo una atmósfera de nitrógeno, variando los parámetros que a continuación se enlistan:

Voltaje	*-6 kV*
Corriente	*200 mA*
Presión de nitrógeno	$2\ x\ 10^{-4}\ Torr$
Distancia blanco/substrato	*10.5 cm* *12.5 cm* *15,5 cm* *18,5 cm* *20.5 cm* *23.5 cm*
Tiempo de depósito	*0.5 min*
Presión base	$5\ x\ 10^{-6}\ Torr$

3.1 Síntesis realizada bajo una atmósfera de nitrógeno.

Variando la distancia blanco/substrato (DBS).

3.1.1 Espectroscopia Raman

Los espectros Raman de las películas depositadas a diferente DBS se muestran en la figura 3.1.1. Las etiquetas (a) a (e) se utilizan para denotar las DBS de 10.5 a 23.5cm, respectivamente. Los espectros en capas delgadas tanto de a-C como de a-C:N muestran una banda asimétrica entre 1000 y 1800cm^{-1} , la cual es típica [3,15]. El ajuste de los espectros Raman es realizado por medio de la combinación de una función BWF (Breit-Wigner-Fano) y una Lorentziana. Este ajuste se muestra también en la figura 3.1.1 y estable la superposición con la curva experimental. De los parámetros de ajuste se obtiene información importante como la posición, intensidad y ancho medio (FWHM).

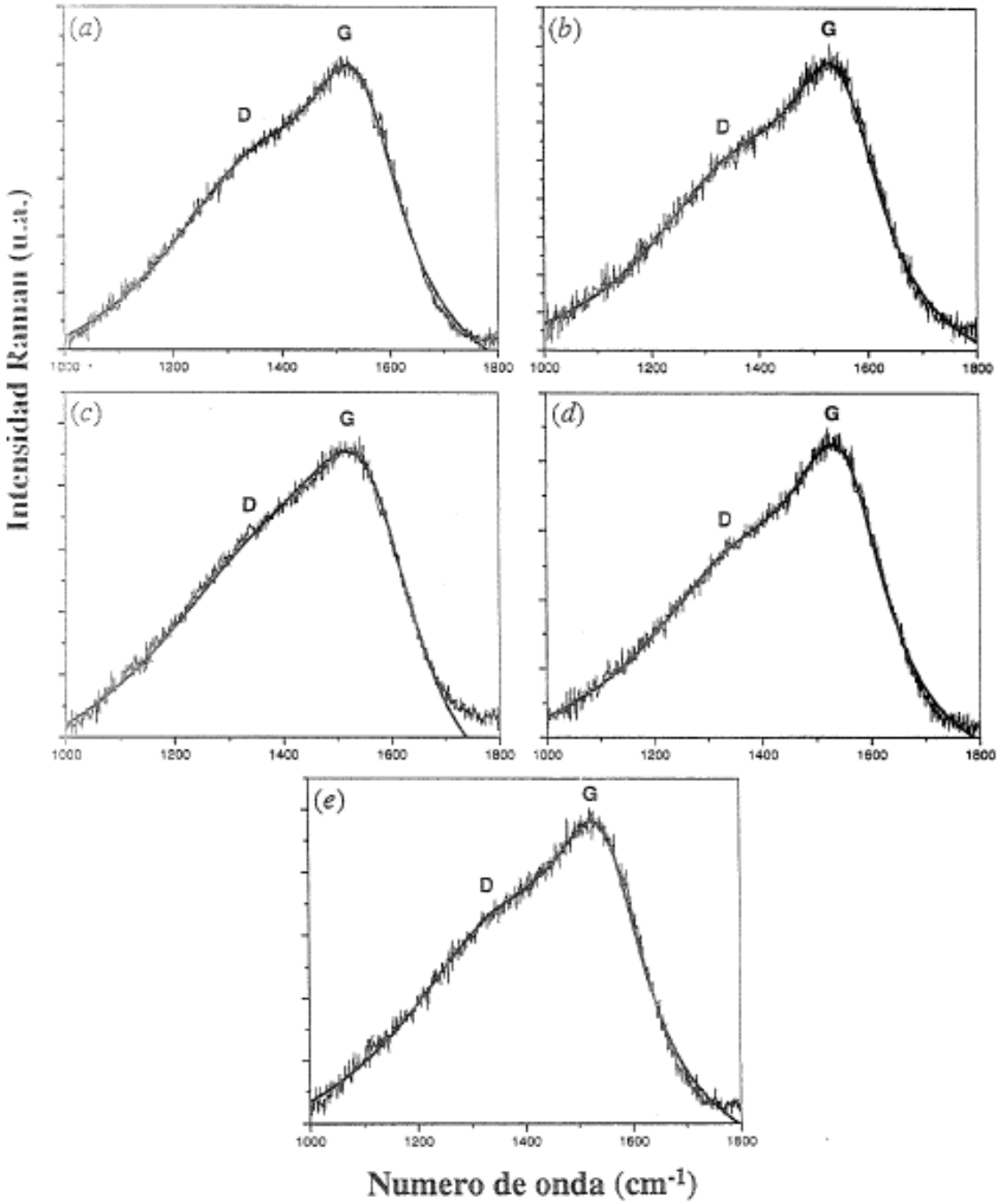


Figura 3.1.1. Espectros Raman de películas delgadas de carbono amorfo sintetizadas bajo una atmósfera de N a una distancia de. a) 10.5, b) 125, c) 15.5, d) 18.5 y e) 23.5cm, respectivamente. La línea continua representa el ajuste realizado mediante la función BWF y una Lorentziana, también se indican las respectivas posiciones de las bandas D y G en cada espectro.

De los resultados que se han obtenido en el ajuste, podemos notar en la figura 3.1.2 que la posición de la banda G decrece de 1550 a 1544±l.64cm^{-1}, y la razón de intensidades I(D)/I(G) decrece de 0.42 a 0.31±0.01. Utilizando la etapa II del modelo de Ferrari- Robertson (ver

sección 2.3.l), se puede decir que las capas depositadas tienen un grado mayor de amorfización conforme la DBS va incrementando. Además, como la razón I(D)/I(G) es proporcional al cuadrado del diámetro del cluster (L_a^2) en las capas depositadas, se puede mencionar que, de acuerdo al comportamiento observado en la figura 3.1.2., conforme la DBS incrementa, el diámetro de los cúmulos en las películas decrece [15] y al mismo tiempo las películas se hacen más amorfas,

La última observación que se hace es soportada por los datos obtenidos para el ancho medio de la banda G, ya que éste tiende a incrementarse en un intervalo que va de 187 a 288±1.41cm^{-1} conforme la DBS es mayor y es característico que se tengan estos valores para capas de a-C:N.

Se puede entender que cuando la amorfización en a-C se incrementa, la estructura local de las capas consiste principalmente de sitios sp^2, en anillos hexagonales; ésta es distorsionada adicionando a anillos pentagonales, heptagonales y octagonales, teniendo a lo más 20% de enlaces sp^3.

Por otro lado, se ha demostrado que la incorporación de N en las capas a-C es un proceso muy complicado, porque N tiene la capacidad de unir al C a través de varias configuraciones: sp^3, sp^2, sp^1 y cadenas $(-C \equiv N\ y - N \equiv C)$. El N tiene cinco electrones de valencia, los cuales son apareados como enlaces σ y π; ellos también pueden no ser apareados y, pueden ser apareados como orbital único. También se sabe de la literatura que la introducción de N en capas a-C relaja la red [40], ya que para capas a-C es posible que se tengan esfuerzos internos bastante altos, por lo que las capas tenderían a grafitizarse.

Por todo lo anteriormente expuesto, a manera de resumen en esta parte del trabajo podemos decir que debido a las tendencias tanto en I(D)/I(G) como en el ancho medio de la banda G, tenemos una combinación de efectos, esto es, tenemos una amorfización cada vez mayor y también una disminución en el tamaño del cluster, ambos al incrementar la DBS.

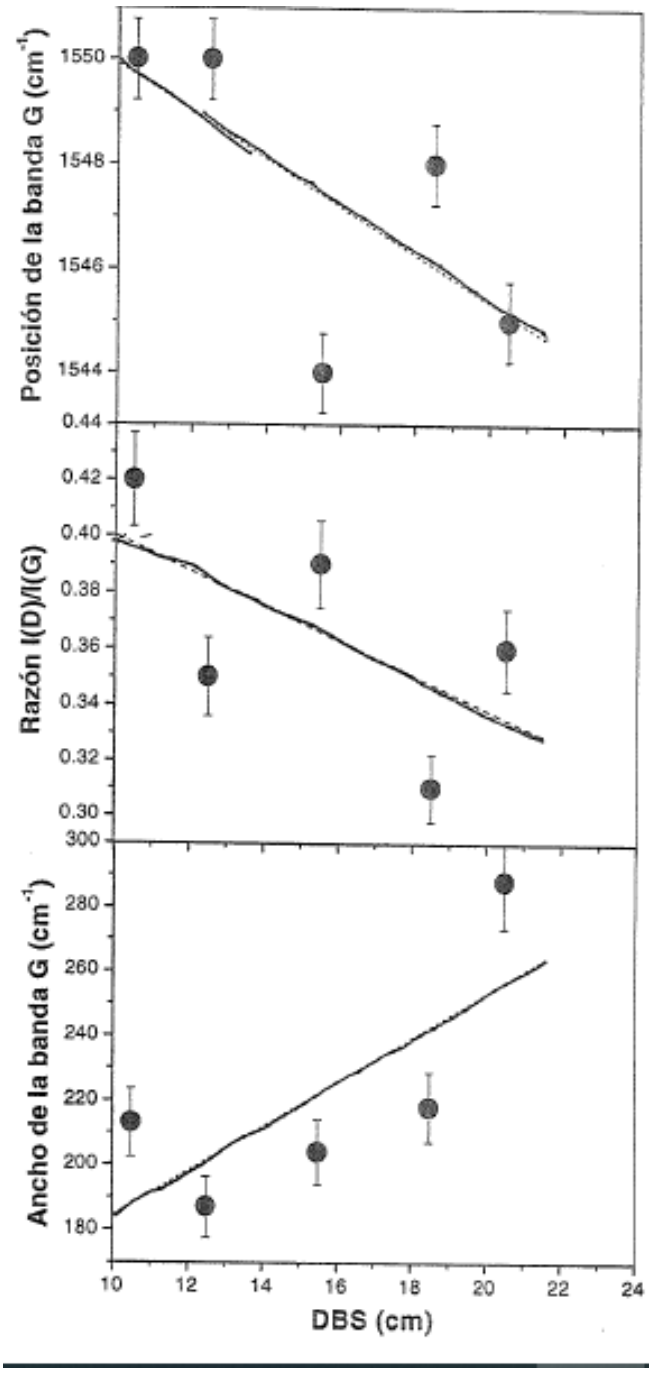


Figura 3.1.2. Posición de la banda G, razón de intensidades de las bandas D-G y ancho de banda G como función de la DBS. La línea continua es una guía visual para seguir el comportamiento de los datos.

3.1.2 Espectroscopia IR

Los espectros de absorción IR de películas a-C y a-C:N se muestran en la figura 3.1.3. Podemos observar como los espectros de las muestras de a-C y a-C:N depositadas a una DBS cuyos valores son 12.5 y 15.5 cm (1 y 2 para a-C, 3 y 4 para a-C:N) despliegan espectro de absorción. Las muestras a-C exhiben un espectro plano; por el contrario, las muestras a-C:N evidencian un espectro enriquecido con bandas en 1071, 1148 y 261 cm^{-1}, las cuales corresponden a enlaces C-N y C=N, como es reportado por otros autores [41-43]. Las intensidades características en el espectro IR para estas muestras incrementan cuando la DBS aumenta, este hecho no dice que la concentración de N creció; pero no podemos generalizar esta afirmación, tal como lo veremos en los datos de conductividad. Lo que si podemos decir es que este resultado nos permitió corroborar la incorporación de N en a-C cuando está presente en la cámara. El aspecto de las curvas de la figura 3.1.3 es muy similar al aspecto de las curvas de absorción IR desplegado por capas a-C:N para bajo y alto contenido de N reportado en la ref. [41], Este tipo de muestras a-C:N consideradas como películas de baja densidad y alta porosidad, típicamente, son suaves, no son resistentes a rayaduras y exhiben una superficie rugosa [44].

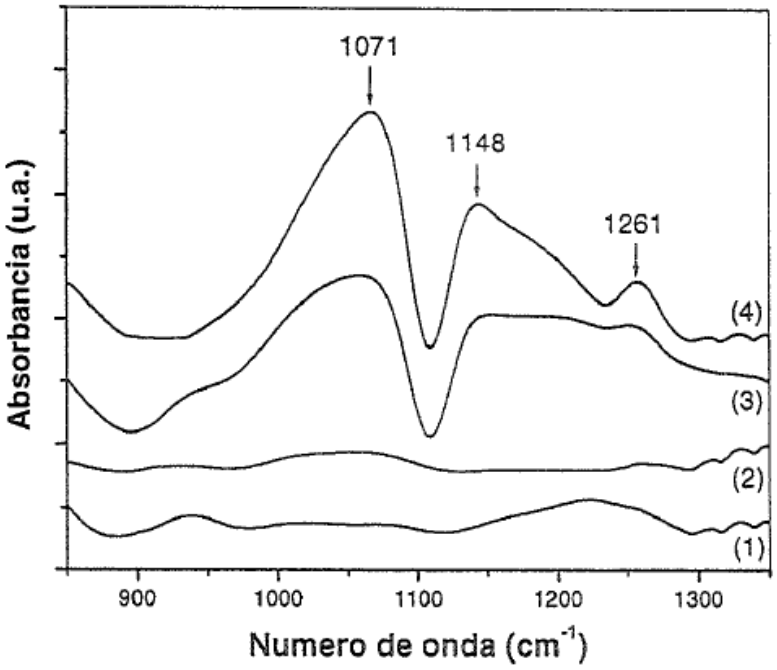


Figura 31.3. Espectro de absorción IR de capas a-C (1-2) y a-C:N (3-4).

3.1.3 Espectrofotometría

La brecha de energía (E_g), calculada utilizando la relación de Tauc, en función de la DBS es mostrada en la figura 3.1.4. Como podemos observar, en general, conforme se incrementa la DBS E_g aumenta de $\sim 0eV$ para 10.5 cm hasta $\sim 0.5 \pm 0.02eV$ para 23.5 cm. Bulir et al. [45] han observado el mismo comportamiento en a-C:N cuando el contenido de N aumenta. Este resultado es consistente con la predicción de que el diámetro de los cúmulos tiende a decrecer ya que es proporcional a L_a^2. Al parecer, el efecto de dopaje con N tiende a relajar la estructura haciendo la labor de puente entre distintos cúmulos como se sabe de la literatura.

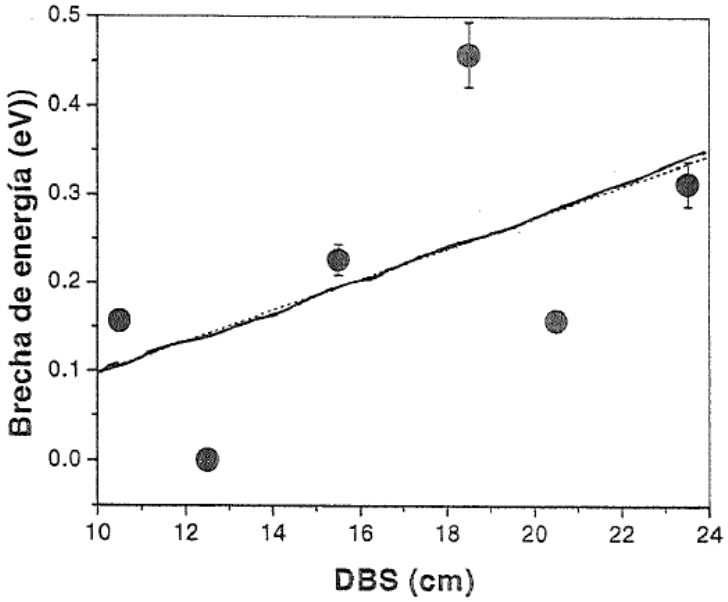


Figura 3.1.4. Brecha de energía (E_g) de las capas a-C:N calculada de la relación de Tauc en función de la DBS. La línea continua es una guía visual para seguir el comportamiento de los datos.

3.1.4 Conductividad eléctrica en el obscuro

En la figura 3.1.5a se muestra el logaritmo de la conductividad en el obscuro como función del inverso de la temperatura absoluta (T) en k veces (k es la constante de Boltzmann), de las capas a-C:N sintetizadas a*: a)10.5, b)12.5, c)15.5, d)18.5 y e)23.5 cm*, respectivamente; el tiempo de depósito para esta serie es de 0.5min. Podemos apreciar una variación de seis ordenes de magnitud en los datos de dependiendo solamente de la DBS en el rango antes mencionado. En la figura 3.1.5b se muestra el $\log \sigma$ a temperatura ambiente (1/kT = 39eV^{-1}) en función de la DBS. Un valor máximo de $1\ x\ 10^3 \pm 1\ x\ 10^2 \Omega^{-1} cm^{-1}$ se observa cuando la DBS es igual a 15.5 cm. Como hemos sabido, este valor representa uno de los valores más altos obtenidos para σ en películas de a-C:N.

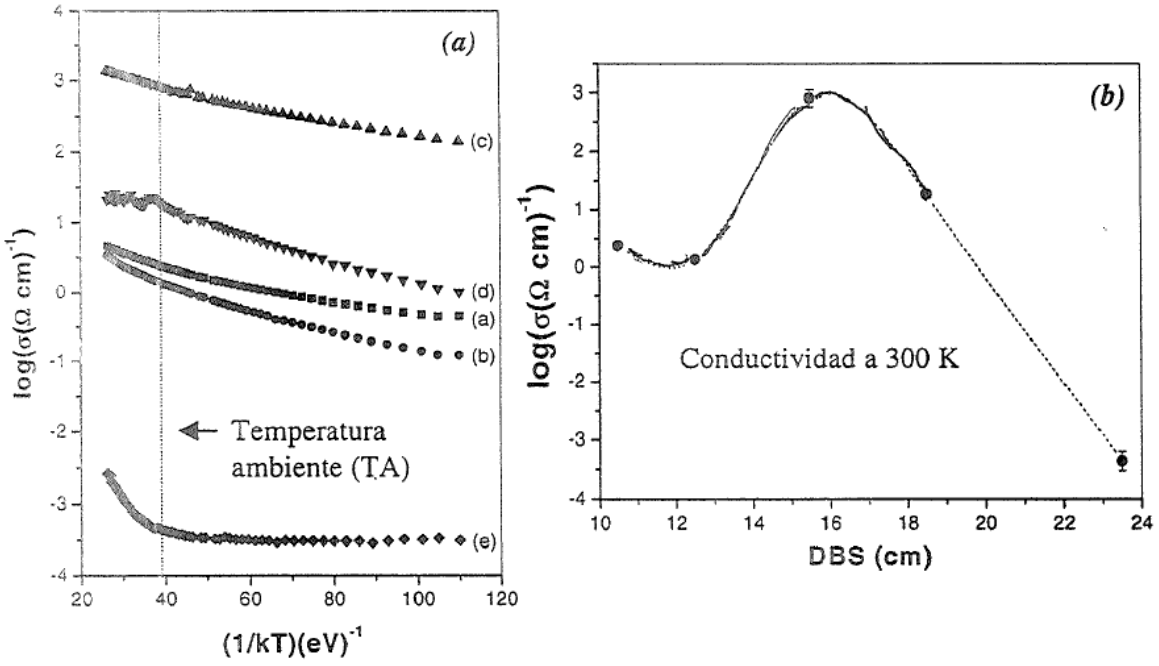


Figura 3.1.5. a) log σ en función de 1|kT, b) gráfica del valor del log σ a temperatura ambiente en función de la DBS. El tiempo de depósito de las capas a-C:N es de 0.5 min.

Para estudiar la reproducibilidad de este último comportamiento en esta propiedad las películas, una segunda serie de muestras es preparada empleando un tiempo de depósito de 5 min, el cual es diez veces más grande que en la primera serie. El log σ contra l/kT es mostrado en la figura 3.1.6a para esta segunda serie, y en la figura 3.1.6b se despliega el log σ a temperatura ambiente (TA) contra la DBS para las mismas muestras. Como uno puede apreciar, las gráficas de la figura 3.1.6 son prácticamente las mismas a las de la figura 3.1.5. Este hecho asegura que el proceso no es aleatorio. Bulir et al. [45] y Rusop et al, [46] han reportado mediciones de σ a temperatura ambiente contra presión parcial de N para películas preparadas por ablación láser, hallando una forma similar de las curvas con un valor máximo de σ ($\sim 10^{-2}(\Omega cm)^{-1}$) en un valor intermedio en la presión de N (~30 mTorr). Por otro lado, esta misma tendencia en σ ha sido también observada en 2elículas de a-C:N preparadas por sputtering cuando la presión de N incrementa [47].

Debemos mencionar que en los dos resultados anteriores el parámetro que se ha variado es la presión de N y que en nuestro caso se ha variado la DBS, no obstante, estos trabajos nos hacer una comparación, en el comportamiento y órdenes de magnitud de la conductividad, con nuestros resultados.

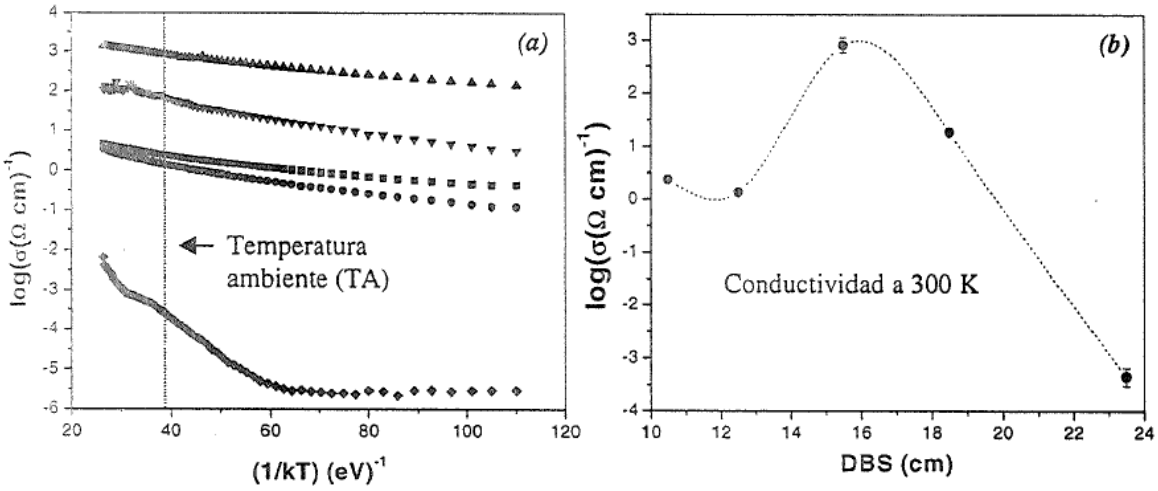


Figura 3.1.6. a) Logaritmo de la conductividad eléctrica en el obscuro (σ) en función de 1/kT, b) log σ a temperatura ambiente en función de la DBS, El tiempo de depósito de las capas a-C:N es de 5 min.

La figura 3.I.7a ilustra las curvas de log σ en función de $T^{1/4}$ para todas las muestras sintetizadas a 0.5 min, donde las etiquetas (a) a (e) representan los mismos valores de la DBS que en la figura 3.1.1. La parte lineal de las curvas muestra que la conducción de portadores ocurre siguiendo el mecanismo "hopping" de rango variable de Mott como es comúnmente observado en películas a-C:N [48]. Sin embargo, mostramos dos gráficas representativas en la figura 3.1.7b, donde para l/kT < 39eV^{-1} ($T \geq TA$), σ contra 1/kT sigue un simple proceso térmicamente activado, por tanto en tal intervalo se puede calcular una energía de activación, para todo el conjunto de muestras.

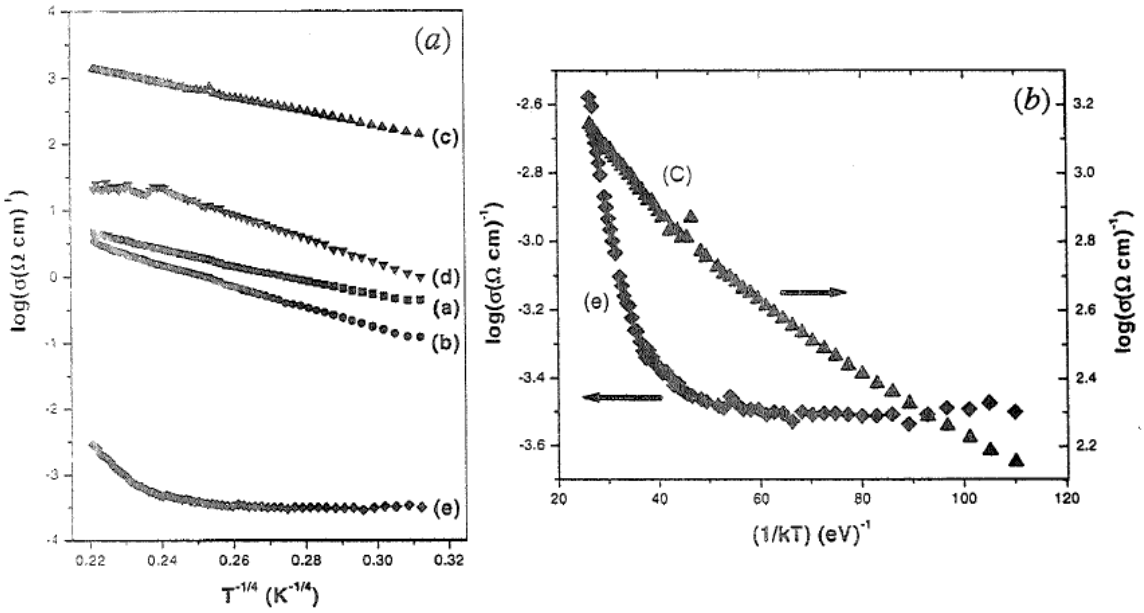


Figura 3.1.7. a) Logaritmo de la conductividad eléctrica en el obscuro (σ) en función de T.1/4 para muestras preparadas a 0.5min, b) log oen función de 1/kTpara las muestra (c) y (e).

3.1.5 Energía de Activación

La energía de activación (E_A) calculada para todas las muestras en el intervalo 300-350 K, es graficada en función de la DBS y exhibida en la figura 3.1.8. Como podemos observar, EA tiende a incrementarse de $\sim 0.04\ a\ 0.18 \pm 0.009\ eV$ conforme la DBS aumenta, lo que nos indica que para distancias más cortas la E_A térmica necesaria (es decir, energía para transportar electrones a la banda de conducción) es menor que para capas depositadas a distancias mayores. Este resultado fortalece a lo dicho en espectroscopia Raman ya que se mencionó que hay una amorfización mayor conforme se aumenta la DBS, y también un menor tamaño de cúmulos; la combinación de estos efectos hace que las muestras sean menos conductivas y con una E_A cada vez mayor. Resultados semejantes a los que hemos obtenidos para E_A han sido reportados por Amaratunga et al. [40].

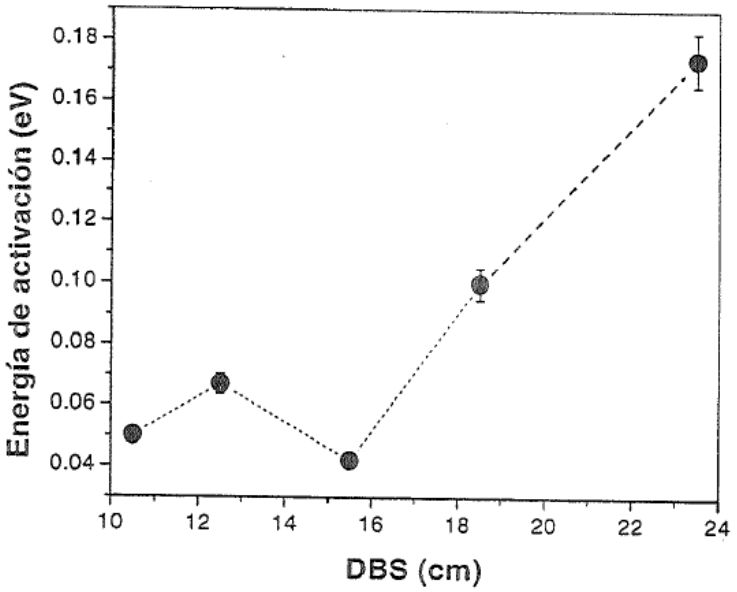


Figura 3.1.8. Energía de activación en función de la DBS para muestras a-C:N crecidas a 0.5 min.

3.1.6 Efecto Hall

En la figura 3.I.9 se muestra el comportamiento de la densidad de portadores en función de la DBS. Como se puede observar, el intervalo de estos portadores se encuentra entre $5x10^{17}$ y $4x10^{18} \pm 1x10^{16} cm^{-3}$, por lo que se puede decir que se comporta como un semiconductor. Tomando en cuenta que la densidad de portadores en el grafito es del orden de $17.4x10^{22}$ cm^{-3}, el comportamiento que presentan las capas sintetizadas de a-C:N se atribuye a que en principio existen colisiones entre las especies evaporadas del elemento colocado en el crisol y el nitrógeno introducido en el ambiente, por lo que no permite un crecimiento de las capas con la misma cantidad de especies llegando a los substratos; de esta manera resultan capas con cúmulos de grafito con un máximo de diámetro de a lo más 20 Å [15]. Con respecto a la forma de comportarse de este mismo parámetro al variar la DBS, se observa que la impurificación de las especies tiene un máximo en 15.5 cm, y justo donde σ también tiene su máximo valor. Las causas del porqué

la impurificación decrece tanto para distancias mayores como menores, será analizada en trabajos posteriores.

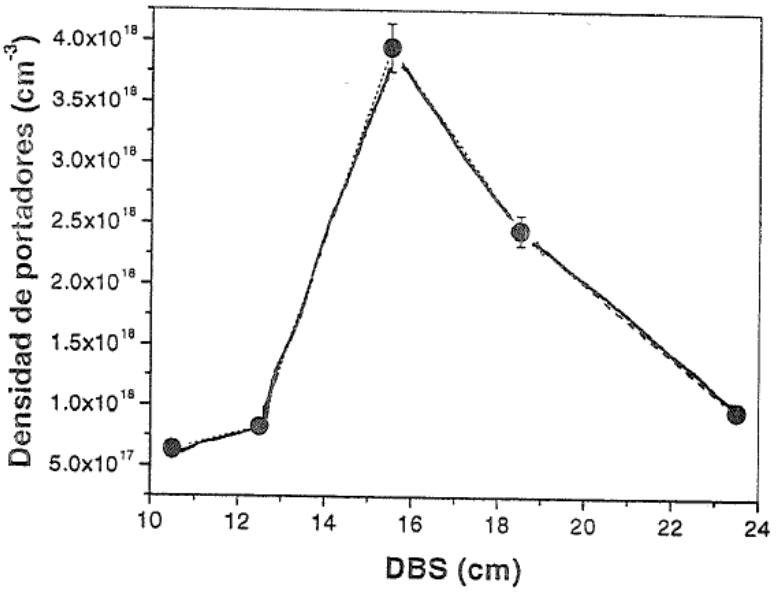


Figura 3.1.9. Densidad de portadores en función de la DBS para muestras a-C:N crecidas a 0.5 min.

3.1.7. Microscopía de Fuerza Atómica

La morfología superficial de las capas delgadas depositadas es representada en la micrografía de la figura 3.1.10; particularmente se presenta la película sintetizada a 15.5 cm. Esta revela una superficie lisa, lo que nos hace pensar que el diámetro de los cúmulos es pequeño, tal como lo predice el modelo de FR, por lo que se presenta esta uniformidad. Otro argumento que se menciona es que la incorporación de nitrógeno en las capas permite que su estructura se relaje y se deposite con mayor uniformidad [5], ya que es posible que los átomos de nitrógeno actúen como puentes para unir los cúmulos.

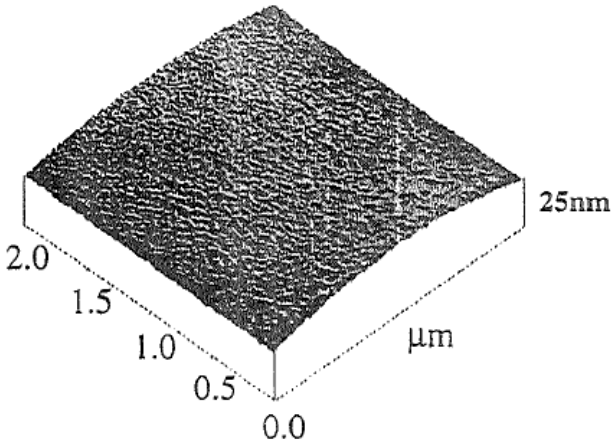


Figura 3.1.10. Morfología superficial de capas delgadas de a-C:N, depositadas por haz de electrones.

3.2 Síntesis realizada a presión base

Variación de la distancia blanco/substrato

Voltaje	*-6 kV*
Corriente	*200 mA*
Presión base	$5x10^{-6}\ Torr$
Distancia blanco/substrato	*10.5 cm* *12.5 cm* *15.5 cm* *18.5 cm* *20.5 cm* *23.5 cm*
Tiempo de depósito	*0.5 min*

3.2. I Espectroscopia Raman

En la figura 3.2.1 se muestran los espectros Raman correspondientes a depósitos obtenidos a presión base para diferente DBS. Los espectros mostrados presentan dos bandas anchas entre 1000 cm^{-1} y 1800 cm^{-1} características de carbono amorfo (a-C), llamadas bandas D y G (figura 4.2a-d) [49], respectivamente.

La principal diferencia entre los espectros mostrados en la figura 3.2.1 radica en la contribución de la banda D, ya que conforme se incrementa la DBS dicha contribución es más significativa. Con el propósito de realizar un análisis más profundo, los espectros se ajustaron de acuerdo a lo discutido en la sección 2.3.1 del capítulo 2. El ajuste hecho se muestra también en

la figura 3.2.1, y como se puede apreciar reproduce de manera razonable a los espectros experimentales.

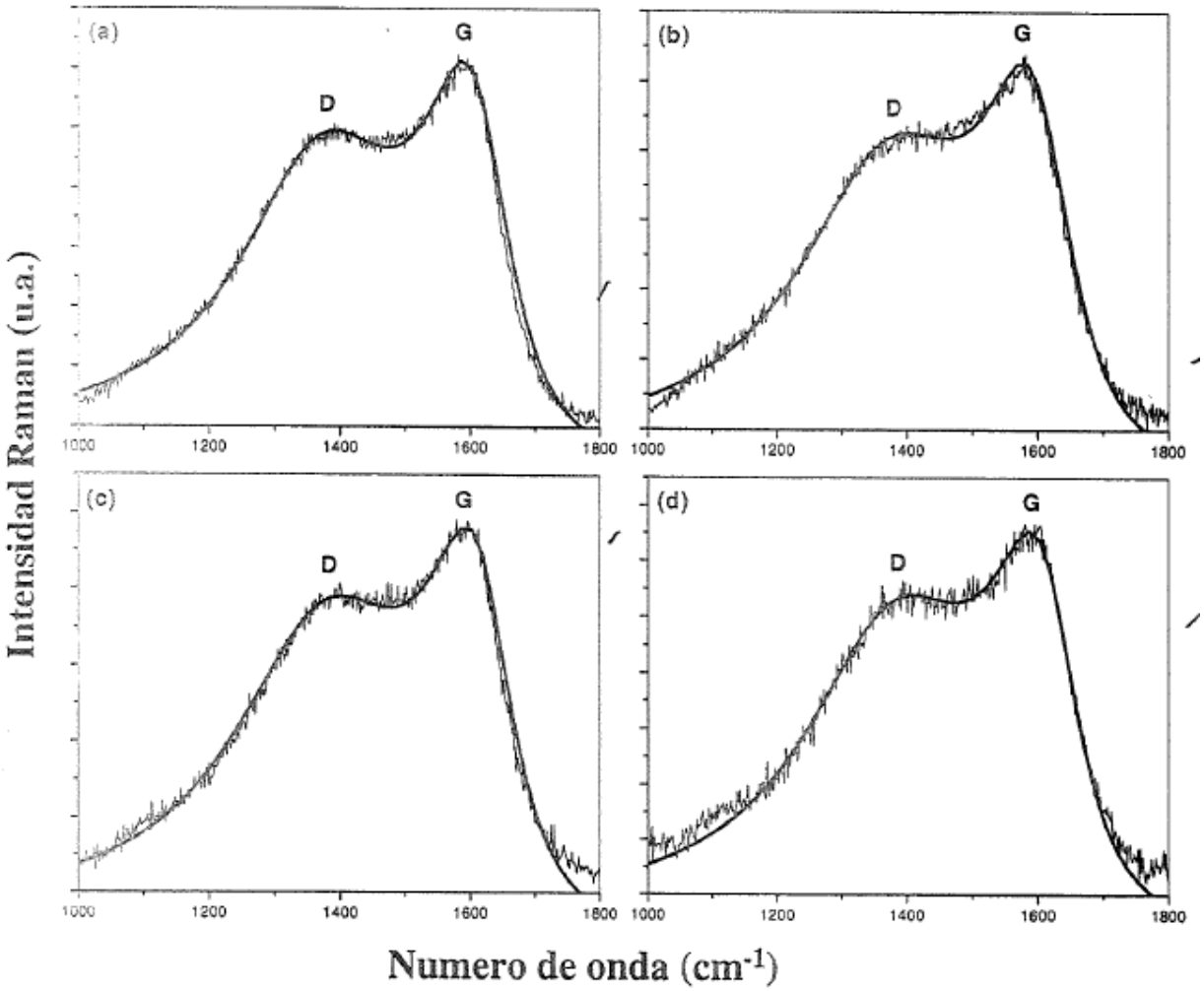


Figura 3.2.1. Espectros Raman de películas delgadas de carbono amorfo depositadas en vacío a una distancia de a) 12.5, b) 15.5, c) 18.5 y d) 20.5 cm, respectivamente.

En la figura 3.2.2 se muestra el comportamiento de la posición de la banda G, así como de la razón I_D/I_G. La posición de la banda G tiene un desplazamiento a altas frecuencias en un intervalo que está entre 1582-1596$\pm$1.64 cm^{-1}; mientras que la razón I_D/I_G tiene el mismo comportamiento entre 1.36-1.63$\pm$0.01 para las mismas distancias. Las variaciones de la posición de la banda G y de la razón I_D/I_G están relacionadas con la etapa I de la trayectoria de amorfización del modelo de Ferrari-Robertson (FR) [15] (ver sección 2.3.l), en donde se menciona que el porcentaje posible de enlaces sp^3 es 0%. En nuestro caso, al incrementar la DBS, la temperatura del substrato (Ts) disminuye de tal forma que este efecto da lugar a que el diámetro promedio (L_a) de los cúmulos en los substratos más alejados disminuya. Se ha establecido que en la etapa I del modelo de FR, $I_D/I_G \propto L_a^{-1}$, esto implica que I_D/I_G incrementa conforme DBS aumenta, Entonces, uno puede asegurar que conforme se incrementa la DBS, las películas a-C son más desordenadas, con granos cada vez más pequeños y con tendencia hacia nanocristales. También es posible que cuando la DBS aumente se tenga un posible decremento en el contenido de anillos hexagonales. En la misma figura se muestra el comportamiento del

ancho de la banda G como función de la DBS, en la cual se observa que conforme aumenta la DBS el ancho de la banda G decrece en un intervalo que va de 102 a 89±1.41cm^{-1}. Este resultado apoya el argumento anterior ya que estas bandas son más estrechas que las mencionadas para a-C:N, lo que indica que en estas condiciones de crecimiento se tenga la formación de un material grafítico.

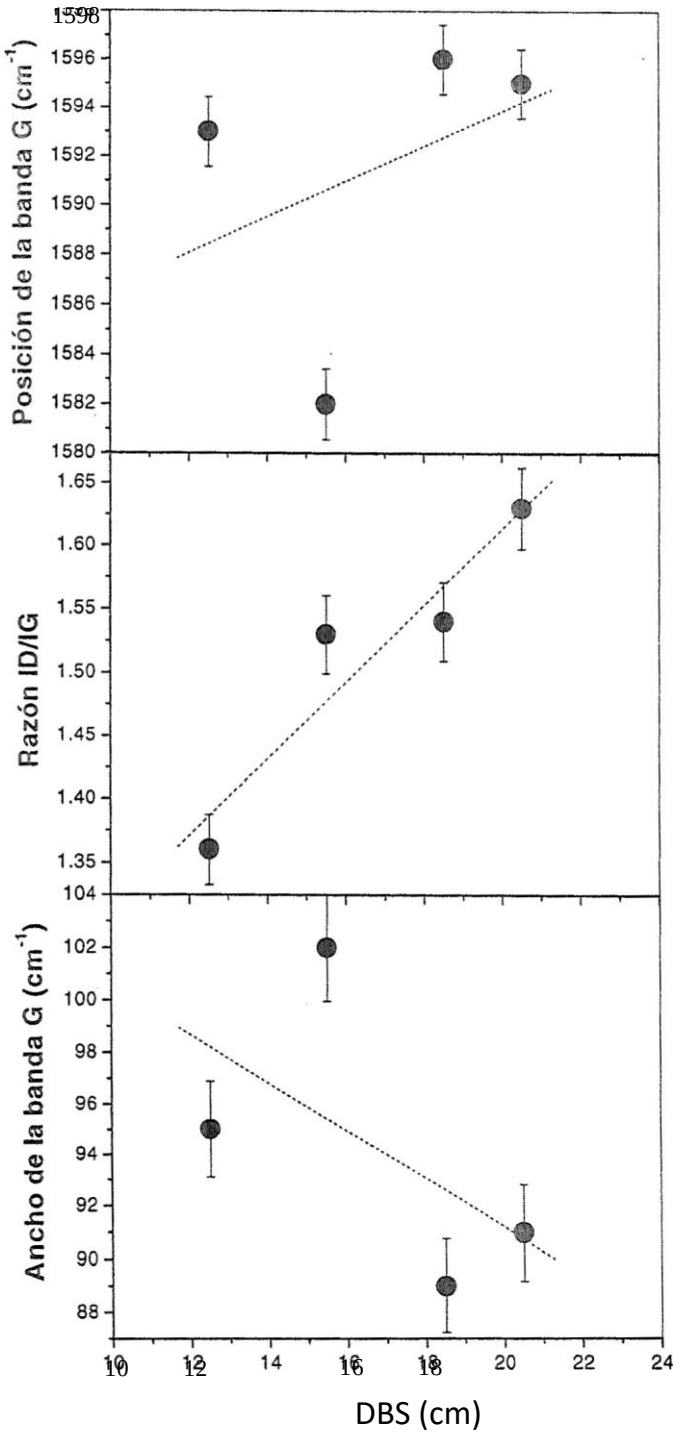


Figura 3.2.2. Posición de la banda G, razón de intensidades de las bandas D-G y ancho de la banda G como función de la DBS, La línea continua es una guía visual para seguir el comportamiento de los datos.

2.2.2 Conductividad eléctrica en el obscuro

El logaritmo de σ en función de 1/kT de las capas de a-C crecidas a: a)10.5, b)15.5, c)18.5, d)20.5 y e) 23.5 cm, respectivamente, se muestran en la figura 3.2.3a; también se muestra el log σ a 300 K en función de la DBS en la figura 3.2.3b. Como se puede observar, la variación de las capas a-C está localizada en el rango aproximadamente de 0.4 a 1.1 Q-l cm-l con un valor máximo en 18.5cm, pero puede observarse que no hay al menos un orden de magnitud entre el mínimo y el máximo de la conductividad, por lo que se considera que no hay grandes cambios con la DBS. Este resultado varía enormemente con el resultado obtenido para las capas a-C:N, ya que como recordamos, entre el máximo y mínimo hay seis ordenes de magnitud en la conductividad. Dicha diferencia está basada en el hecho de que la naturaleza de las películas a-C es estrictamente grafítica, y en el caso de las capas a-C:N, éstas presentan un desorden, en cuanto a que disminuye la cantidad de anillos hexagonales, respecto a las grafíticas [15].

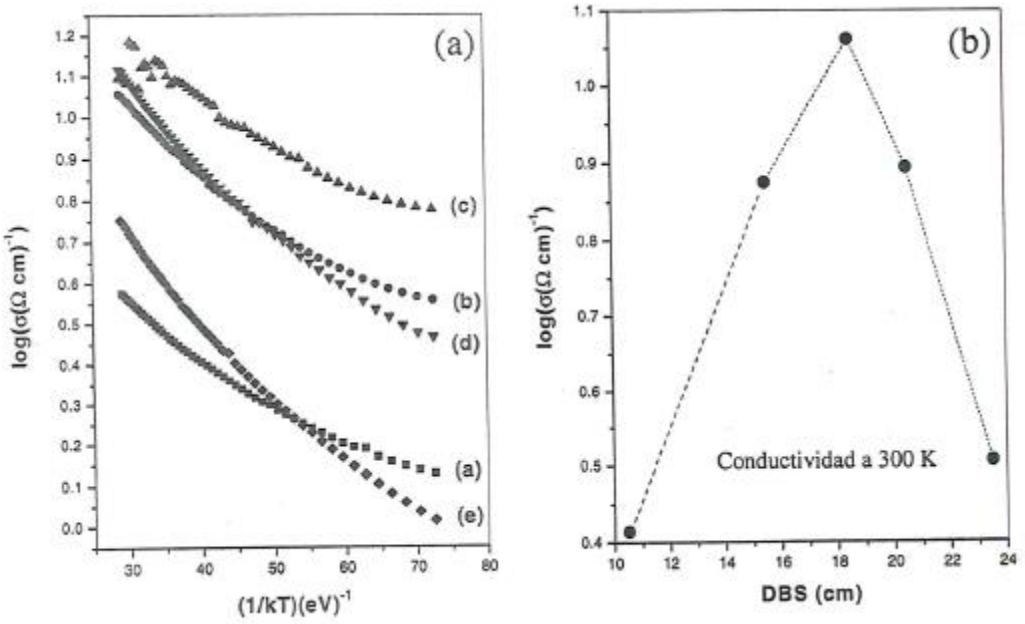


Figura 3.2.3. a) log σ en función de 1/kT y, b) y log σ a 300 K como función de la DBS.

3.2.3 Efecto Hall

En la figura 3.2.4 se muestra la densidad de portadores de las capas sintetizadas de a-C,cuyos valores se encuentran en el intervalo 10^{21} -10^{22} cm^{-3}. Dicho comportamiento en la forma de línea de la densidad de portadores en función de la DBS no hay grandes cambios y es semejante al de un semimetal (como lo es el grafito, 17.4 x 10^{22} cm^{-3}. Este resultado fortalece lo mencionado en Espectroscopia Raman ya que se ha mencionado que las capas corresponden al intervalo grafítico, de acuerdo al modelo de FR [15]. Esto es interesante ya que se muestra que con la técnica de haz de electrones se es capaz de sintetizar películas delgadas cuyas características varían al proponer distintos valores en los parámetros de depósito.

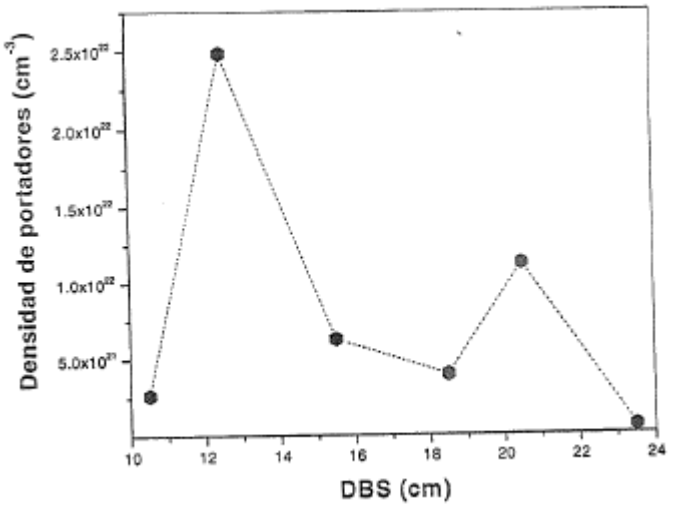


Figura 3.2.4. Densidad de portadores en función de la DBS para muestras a-C crecidas a 0.5 min.

3.2.4 Microscopía de Fuerza Atómica

La morfología superficial de las capas delgadas depositadas es semejante a la mostrada en la micrografía presentada en la figura 3.2.5. Es evidente que la superficie que se presenta no es lisa, ya que la presencia de cúmulos es bastante notable, sus diámetros alcanzan varios nanómetros. Haciendo una comparación entre esta figura y la 3.1.10 se fortalece lo establecido por el modelo de FR en cuanto a que este tipo de capas delgadas e tener cúmulos con L_a mayores ($L_a > 20\ nm$) que los correspondientes a las capas de a-C:N.

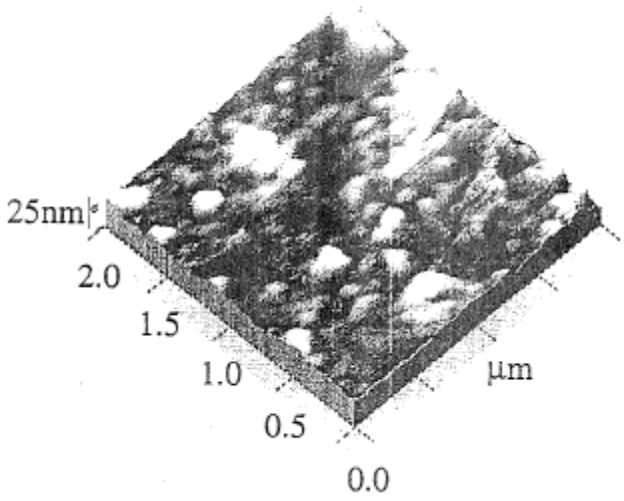


Figura 3.2.5. Morfología superficial de capas delgadas de a-C, depositadas por haz de electrones.

3.3 Tiempo de depósito

Se han utilizado los siguientes parámetros de síntesis:

Voltaje	*-6 kV*
Corriente	*200 mA*
Presión base	$5\ x\ 10^{-6}\ Torr$
Presión de nitrógeno	$2\ x\ 10^{-4}\ Torr$
Tiempo de depósito	*I min* *5 min* *7 min* *25 min* *30 min* *50 min*
Distancia blanco/substrato	*18,5 cm*

3 3.1. Espectroscopia Raman

En esta parte del trabajo se sintetizaron películas delgadas de a-C:N sobre vidrio para un tiempo de depósito de: l, 5, 7, 25, 30 y 50 min., respectivamente; dichas muestras fueron colocadas a una DBS de 18.5 cm. En la figura 3.3.1 se muestran los espectros de las capas que fueron depositadas a: a) l, b) 5, c) 7 y d) 30 min. Se puede observar que los

espectros mostrados tienen una tendencia que está entre amorfos y grafiticos, por lo que se puede decir que conforme el tiempo de depósito va incrementándose, la película va adquiriendo una estructura cada vez más grafítica. Es posible que el porcentaje en anillos hexagonales se incremente, lo que tiene como consecuencia un incremento en enlaces sp^2, y que también el tamaño de cúmulo aumente.

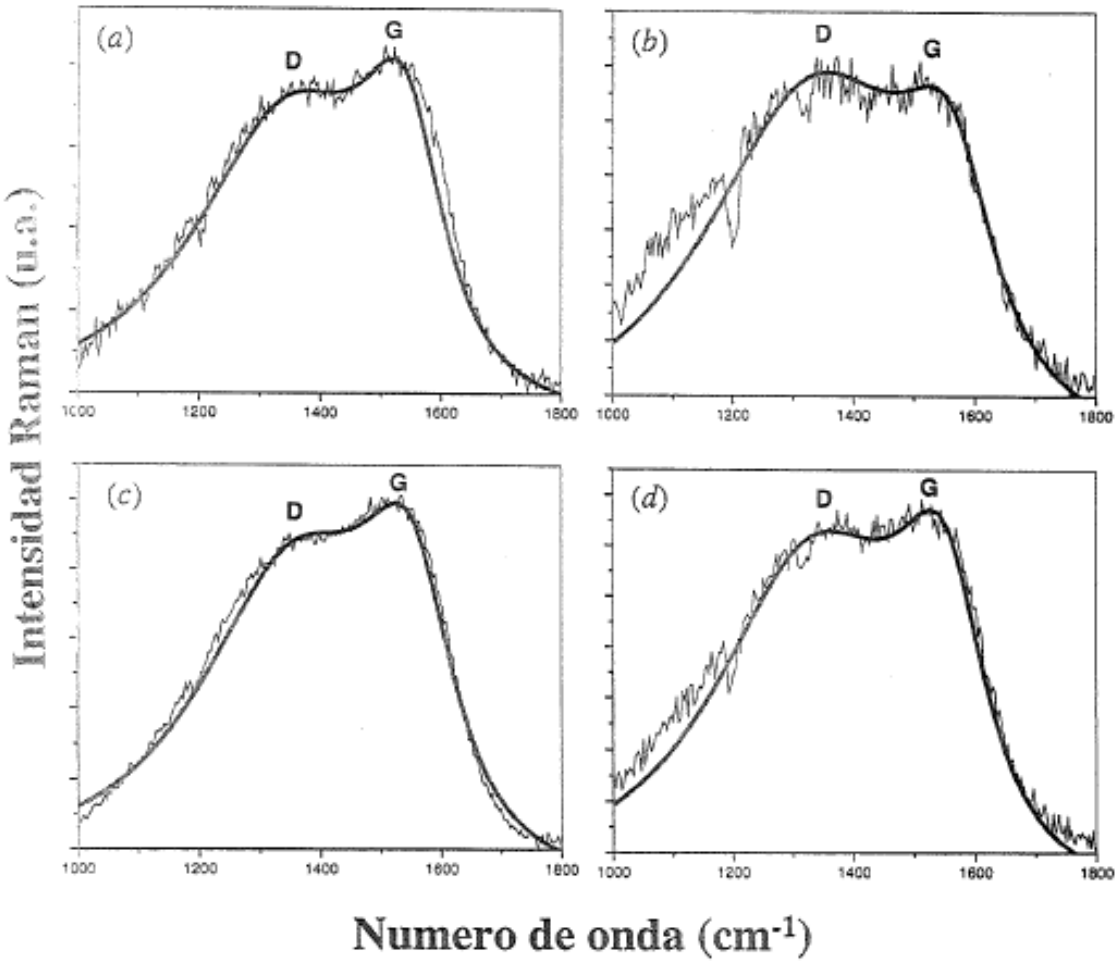


Figura 3.3.1. Espectros Raman de algunas películas delgadas de carbono amorfo depositadas en atmósfera de nitrógeno para un tiempo de depósito de: a) 1, b) 5, c) 7 y d) 30 min., respectivamente.

Para corroborar esto semicuantitativamente, se realiza un ajuste a dichos espectros, por lo que se obtiene información de la posición, intensidad y ancho medio de las bandas G y D oosicionadas aproximadamente en 1550 y 1350 cm^{-1}. Debemos notar que el ajuste es más complicado de realizar ya que la forma que presentan los espectros es irregular, utilizando el mismo modelo de FR [15] como se ha hecho anteriormente para las muestras se varió la DBS en vacío y bajo una atmósfera de nitrógeno, se observa en la figura 3.3.2, que la posición de la banda G tiene corrimiento que va de 1550 a 1570±1.8 cm^{-1}. De acuerdo al comportamiento de la posición de la banda G como de la razón de intensidades I(D)/I(G) (que incrementa de 0.5 a 0.83$\pm$0.02), podemos decir que nos encontramos en la etapa II

del modelo utilizado (ver sección 2.3.l); por lo que se puede asegurar que conforme se incrementa el tiempo de depósito, la película va adquiriendo un orden tipo grafito cada vez mayor, posiblemente de un orden nanométrico. Estos resultados se ven favorecidos al observar la tendencia del ancho medio de la banda G, ya que puede observarse, éste va decreciendo de 203 a 175±1.6 cm^{-1}, conforme se incrementa el tiempo de depósito.

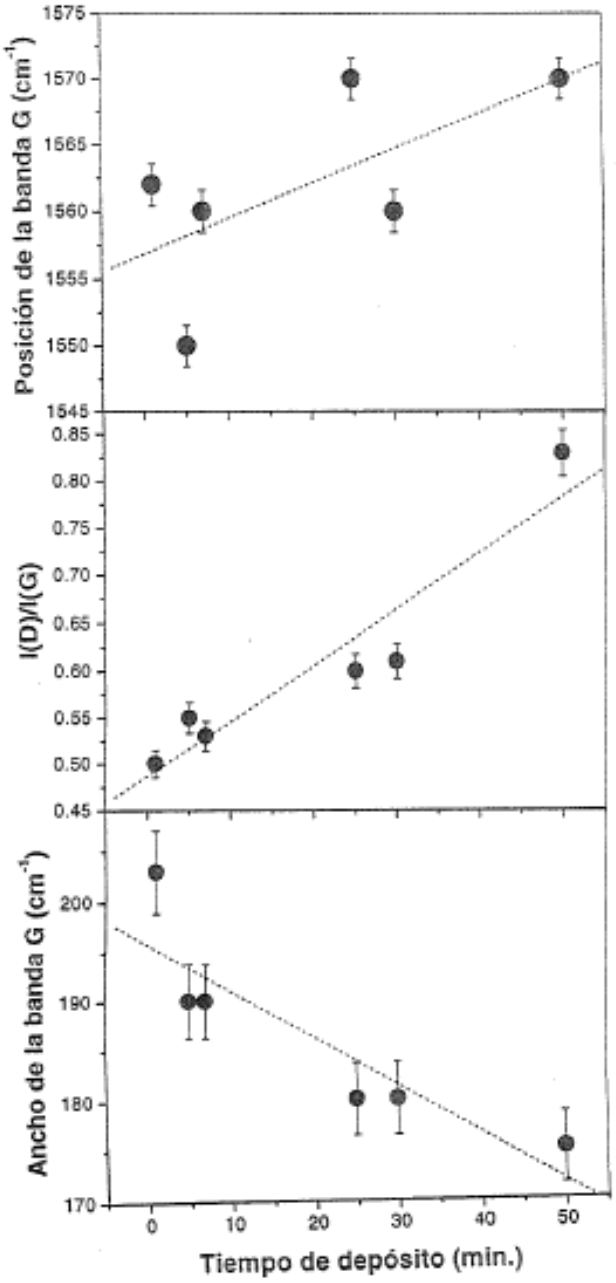


Figura 3.32. Posición de la banda G, razón de intensidades de las bandas D-G y ancho de la banda G como función del tiempo de depósito. La línea continua es una guía visual para seguir el comportamiento de los datos.

3.3.2. Tratamiento térmico

Se han utilizado los siguientes parámetros de depósito:

Voltaje	*-6 kV*
Corriente	*200 mA*
Presión base	$5\ x\ 10^{-6}\ Torr$
Presión de nitrógeno	$2\ x\ 10^{-4}\ Torr$
Tiempo de depósito	*1 min* *5 min* *7 min* *30 min*
Distancia blanco/substrato	*18.5 cm*
Tiempo de tratamiento térmico	*30min*

3.4.1. Espectroscopia Raman

Estas películas las podemos ubicar dentro del modelo de FR pero el comportamiento de sus características no las podemos comparar con las anteriores porque estamos introduciendo un factor externo que fue el recocido térmico.

A algunas de las capas depositadas con parámetros similares a los mencionados pero soportadas esta vez sobre silicio de alta resistividad, se les hizo un tratamiento térmico $\sim 500\ ^{0}C$ durante 30 min. en atmósfera de nitrógeno. Estas capas se crecieron a 18.5 cm. Las figuras 3.4.1 (a), (b) y (c)) y a un tiempo de l, 5, 7 y 30 min., respectivamente. Como se puede observar, los efectos de dicho recocido mostraron lo siguiente: para las capas que fueron depositadas a un tiempo mayor, la grafitización vía tratamiento térmico fue cada vez mejor, por lo que se puede decir que conforme el tiempo de depósito es mayor, el espectro es característico de carbono grafítico, es decir, con un mayor orden, como se ha reportado con otras técnicas [18,50,51].

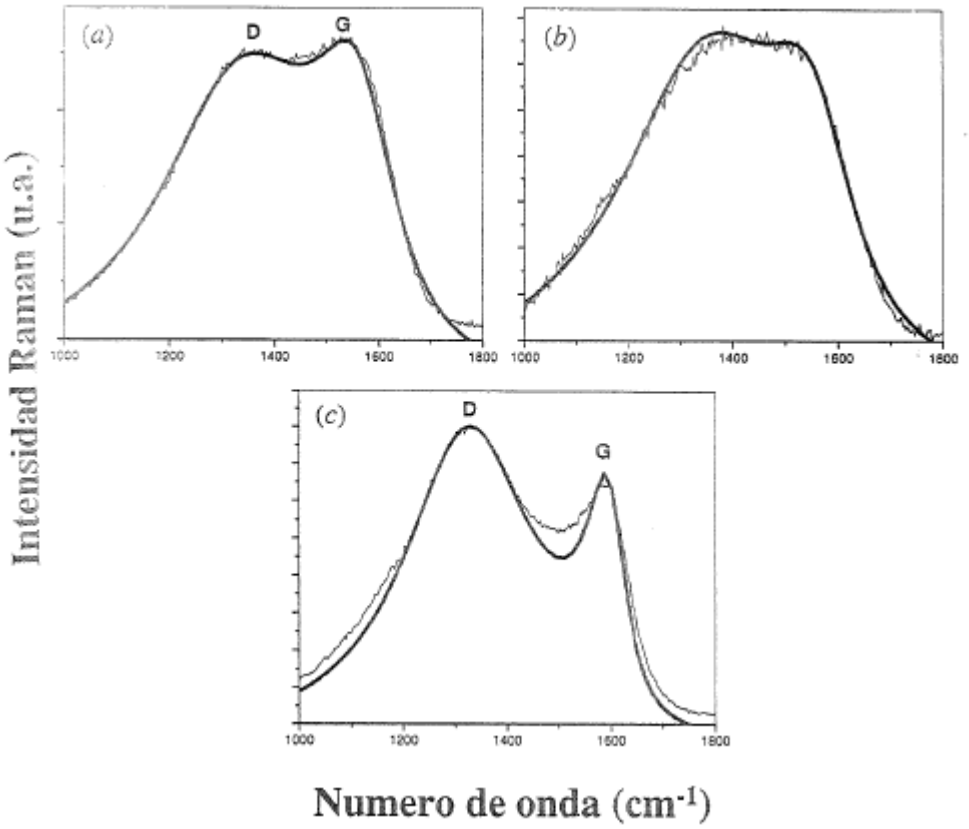


Figura 3.4.1. Espectros Raman de algunas películas delgadas de carbono amorfo depositadas en vacío para un tiempo de depósito de: a) 1, b) 5, y c) 7 min., respectivamente.

Haciendo el seguimiento de la posición de la banda G, de su ancho medio y de la razón I(D)/I(G) para ubicarlo dentro del modelo de FR (ver sección 2.3. l); obtuvimos lo siguiente: la posición de la banda G tiende a incrementarse de 1570 a 1605±l.8 cm^{-1} conforme el tiempo de depósito es mayor; la razón I(D)/I(G) tiende también a incrementarse de 1.21 a 1.67±0.02, por lo que el efecto del tratamiento térmico tiene una mayor influencia en la cristalización de la película conforme el tiempo de depósito es mayor (ver figura 3.4.2). Este argumento viene también a ser reforzado por el comportamiento del ancho medio de la banda G, el cual tiende a decrecer de 190 a 95±1.6 cm^{-1} conforme el tiempo de depósito se incrementa. Por lo que puede decirse que tienden a ser más grafíticas.

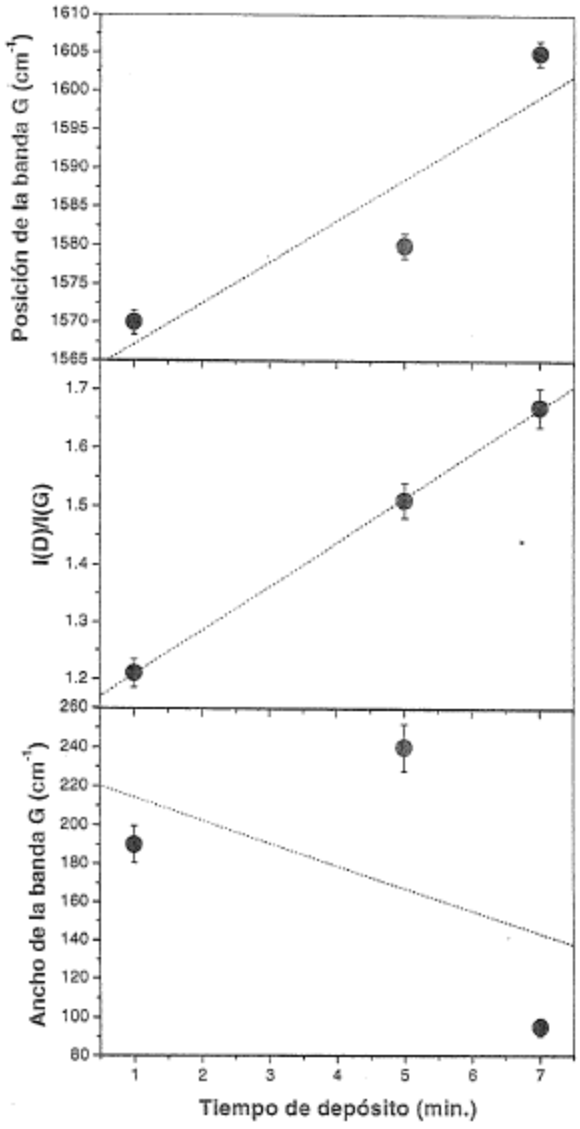


Figura 3.4.2. Posición de la banda G, razón de intensidades de las bandas D-G y ancho de la banda G como función del tiempo de depósito de las capas a-C:N tratadas térmicamente, La línea continua es una guía visual para seguir el comportamiento de los datos.

Existen algunos procesos mediante los cuales se modifica la microestructura de las capas sintetizadas, entre estos podemos mencionar: a) fractura de enlaces C-N, b) redistribución de N entre las posibles configuraciones de enlace.

Apéndices

Apéndice A

A1 Movilidad de portadores de carga

La movilidad de los portadores de carga o en otras palabras, la velocidad de deriva, V_d, de los portadores por unidad de campo E, está expresada como:

$$\mu = \frac{V_d}{E}$$

La movilidad μ está significativamente afectada por varios mecanismos de dispersión, cada uno de los cuales es operativo en un rango particular de temperatura. La dispersión puede ser debida:

a) Iones de impureza
b) Fonones
c) Átomos de impureza
d) Vacancias y otros defectos puntuales
e) Dislocaciones
f) Frontera de grano, planos de fractura y superficies de cristales
g) Esfuerzos de tensión o compresión

Los diferentes procesos de dispersión pueden ser caracterizados por un tiempo de relajación fundamental τ, el cual puede ser definido como el tiempo promedio requerido para el desvanecimiento de una perturbación en la distribución de electrones debido a la acción aleatoria de la dispersión.

A2 Dispersión por iones de impureza

En el caso donde la concentración de donadores o aceptores ionizados es alta, los portadores de carga sufren la dispersión Rutherford, debido a la presencia de tales iones de impureza. La movilidad (μ_i) como consecuencia puede ser expresada como:

$$\frac{1}{\mu_i} = \frac{\pi^{3/2} e^3 m^{*1/2} N_i}{2^{7/2} k^{3/2} \varepsilon^2} ln\left[1 + \left(\frac{3\varepsilon kT}{e_i^{1/2}}\right)^2\right] T^{-3/2}$$

donde ε es la constante dieléctrica, N_i es la concentración de impurezas ionizadas, k es la constante de Boltzmann, T es la temperatura absoluta y m* es la masa efectiva.

A3 Dispersión de red o fonones

La movilidad upo debido a los fonones óptico-polares está dada por:

$$\mu_{\rho 0} = 25.4 \frac{T^{\frac{1}{2}}}{\left(\frac{m_\rho^*}{m}\right)^{\frac{3}{2}} \theta} \left(\frac{1}{\varepsilon_\alpha} - \frac{1}{\varepsilon_s}\right)^{-1} (e^z - 1) G(z)$$

donde ε_α, es el valor límite de la constante dieléctrica para alta frecuencia, ε_s es la constante dieléctrica estática, $z = \theta/T$, θ es la constante Debye, $G(z)$ es una función tabulada y m_ρ^* es la masa efectiva del hueco [52].

Dispersión por fronteras de grano

Los materiales policristalinos están generalmente compuestos de microcristales unidos a un mismo tiempo por las fronteras de grano [53,54]. Los átomos en las fronteras de grano representan una región tradicional entre las diferentes orientaciones de sus microcristales vecinos. Las fronteras intercristalinas o las fronteras de grano son uno de los factores más dominantes que controlan los mecanismos de conducción en un semiconductor policristalino. En dispositivos electrónicos y celdas solares basados en semiconductores elementales o compuestos, los efectos dañinos de las fronteras de grano son bien conocidos. Las barreras de potencial (figura Al), formadas en la interfase entre grano y grano pueden suprimir fuertemente el flujo de portadores mayoritarios y proporcionar eficientes centros de recombinación para portadores minoritarios debido a su potencial atractivo.

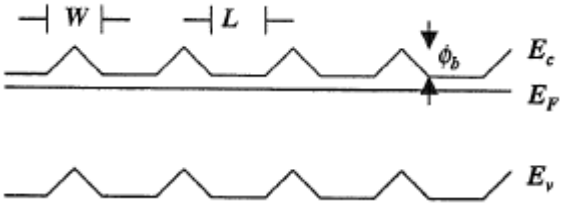


Figura Al. Bandas de energía para el modelo de barrera de potencial.

El efecto producido por estos defectos sobre un modelo de bandas es mostrado en la figura $A1$, donde L es el tamaño de grano, ϕ_b es la altura de la barrera intergranular, W es el ancho de la barrera intergranular, E_c, E_v y E_F son las energías de conducción, de valencia y de Fermi, respectivamente.

Varios modelos fueron iniciados por los trabajos en el campo de semiconductores policristalinos para explicar las propiedades eléctricas de películas policristalinas, uno de los primeros modelos fue debido a Volger [55], el cual asumió que el material era estructural y eléctricamente inhomogéneo. El modelo consiste en el dominio de una alta conductividad (granos) y una muy baja conductividad (región de frontera de granos), en el cual no existen regiones de carga espacial, Este análisis fue seguido por el análisis teórico presentado por Petritz [53], dando origen a un modelo de conductividad en el semiconductor policristalino. Este modelo difiere solamente un poco del modelo de Volger, por la suposición de la emisión termoiónica de los portadores más frecuentes, Mostró que la resistividad efectiva está controlada por las barreras y por lo tanto la dependencia de la temperatura muestra una energía de activación igual a la altura de la barrera.

Si el tamaño de grano es pequeño, es posible que el recorrido libre medio de los portadores, sea del mismo orden de magnitud o más grande que el tamaño de grano.

Este régimen no está cubierto en este modelo e indica los requerimientos de más aproximaciones realísticas hacia el fenómeno de frontera de grano.

Asumiendo que todos los portadores toman parte en el proceso de conducción con la movilidad reducida, el modelo de Petritz da origen a la expresión para la movilidad en las fronteras de grano μ_g como:

$$\mu_g = \mu_0 \, exp\left(\frac{q\phi_b}{kT}\right)$$

Cuando el promedio del tamaño de grano es menor que el recorrido libre medio en el grano, la movilidad μ_g puede ser expresada como $\mu_g = \mu_0 \, exp\left(\frac{-\phi_b}{kT}\right)$, donde ϕ_b es la altura de la barrera intergranular, q es la carga eléctrica, k es la constante de Boltzmann y T es la temperatura absoluta. Si el tamaño de grano es mas grande que el recorrido libre medio, la dispersión en las fronteras de grano es predominante y la movilidad efectiva es expresada como $\mu = \mu_g(T) \, exp\left(\frac{-\phi_b}{kT}\right)$ = /kT), donde $\mu_g(T)$ es la movilidad en el volumen del semiconductor con su dependencia propia de temperatura característica para el mecanismo de dispersión específico.

Extendiendo el modelo anterior para la expresión del coeficiente Hall (R), la concentración de portadores n y conductividad eléctrica σ, la relación correspondiente para R, n y σ, viene a ser:

$$R = exp\left(\frac{-E_R}{kT}\right)$$

$$n = exp\left(\frac{-E_n}{kT}\right)$$

$$\sigma = exp\left(\frac{-E_\sigma}{kT}\right)$$

Desarrollando la teoría de fronteras de grano se consiguió un incremento en los trabajos de las películas de silicio y varios modelos se han propuesto para interpretar los datos. Generalmente, las propiedades eléctricas de películas de silicio policristalino han sido interpretadas en términos de dos modelos distintos: La teoría de segregación [61,62] y la teoría de trampas de frontera de grano [57,58]. En la teoría de segregación, Cower [61] y Fripp [57] asumieron que los átomos de impureza tienden a segregar en las fronteras de grano donde ellos permanecen eléctricamente inactivos. Mientras que, en modelo de trampas, Kamins [58] y Seto [59,60] propusieron la presencia de un gran número de estados de trampa en las fronteras de grano. Estos estados de trampa capturan los portadores libres y los inmovilizan. Estos estados cargados en las fronteras de grano crearán barreras de potencial (figura A2), los cuales se opondrán al paso de portadores de un grano a sus vecinos reduciendo así la movilidad, Basado en este modelo para la misma cantidad de dopantes, la movilidad y la concentración de

portadores de un semiconductor policristalino, será menos que el de un material cristalino.

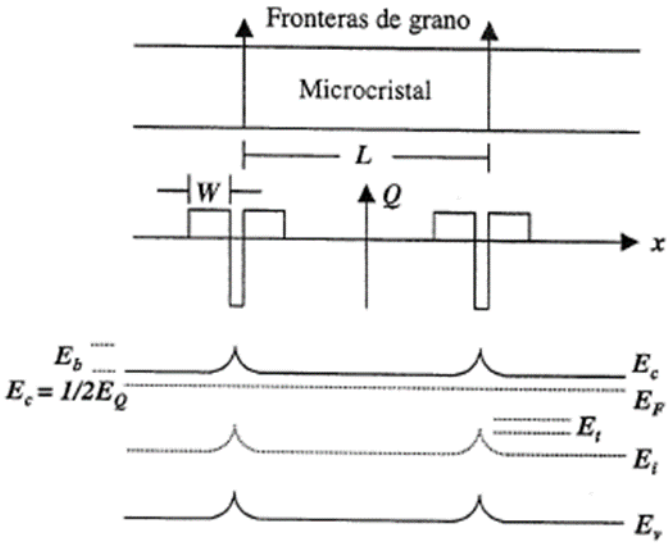


Figura A2. Estructura de las fronteras de grano, distribución de carga y diagrama de bandas de energía para el modelo de trampas de las fronteras de grano.

Así, suponiendo la presencia de estados de trampas junto con la emisión termoiónica por medio de las fronteras de grano directamente afectando el mecanismo de transporte de carga en películas policristalinas, Seto [59,60] encontró una aproximación teórica más comprensiva de las trampas en las fronteras de grano gobernando el transporte de carga en películas policristalinas. Asumió que los policristales que contenían solamente un tipo de impurezas, están compuestos de microcristales idénticos teniendo un tamaño de grano $L\,(cm)$. Los átomos de impureza son totalmente ionizados y distribuidos uniformemente con una concentración de vacancias de $N_i\ (cm^{-3})$. Se asumió, además, que el espesor de las fronteras de grano es insignificante comparado con el tamaño de grano y que las fronteras de grano contienen Q/cm^2 de trampas localizadas en la energía E_i, con respecto al nivel intrínseco de Fermi (figura A2). Así todos los portadores móviles en una región de $(L/2 - W)\ cm$ de la frontera de grano, son atrapados por los estados de trampa, resultando en una región de agotamiento. Los portadores móviles en esta región de agotamiento fueron despreciados en la solución de la ecuación de Poisson.

Seto consideró dos posibles condiciones que pueden ser debidas a las deducciones siguientes:

$$1)\ LN_i < Q_t$$
$$2)\ LN_i > Q_t$$

Bajo la condición $LN_i < Q_t$, los microcristales están completamente reducidos de portadores y las trampas están parcialmente llenas mientras que para

$LN_i > Q_t$, solamente parte de los microcristales son reducidos de portadores. En ambos casos, la movilidad puede expresarse como:

$$\mu_g = Lq(1/2\pi m_n^* kT)^{1/2} \exp(-E_b/kT)$$

donde L es el tamaño de grano, E_b, es la altura de la barrera a través de la frontera de grano, es la masa efectiva de los electrones, q es la carga eléctrica y μ_g es la movilidad en el volumen del semiconductor para el mecanismo de dispersión específico.

La conductividad fue determinada por el uso de una emisión de corriente termoiónica similar a la que empleó Petritz, obteniendo la expresión final siguiente:

Para $LN_i < Q_t$:

$$\sigma_g \approx \exp\left[-\left(\frac{E_g}{2} - E_t\right)kT\right]$$

y la barrera de potencial V_b está dada por:

$$V_b = qL^2 N_i / B_g$$

Indicando un incremento lineal de V_b con N_i.

Para $LN_i > Q_t$:

$$\sigma_g \approx T^{-1/2} \exp(E_b/kT)$$

La barrera de potencial es:

$$V_b = qQ_t^2 / B_g N_i$$

Las limitaciones básicas de la teoría de Seto, la cual asume que se formó una densidad de estados δ en las fronteras de grano, es que no toma en cuenta la posibilidad de que estén parcialmente llenas cuando la región de agotamiento no se extiende en todo el microcristal y es por lo tanto limitado a una situación especial donde la energía de trampa es más pequeña que el nivel de Fermi. Baccarani [61] propuso una versión modificada del modelo de trampas en las fronteras de grano, por la consideración de estados de trampas monovalentes y la presencia de una distribución continua de energía de los estados interfaciales dentro del ancho de banda prohibido, además asumió que las trampas en las fronteras de grano (Q_t) consistía de N estados aceptores con una energía E_t referida al nivel intrínseco de energía de Fermi, en donde habrá una concentración de impurezas de donadores ionizados N_D^* tal que, cuando $N_D < N_D^*$, los microcristales están enteramente vacíos. La altura de la barrera, E_b, está dada por:

$$E_b = q^2 L^2 N_D / B_g$$

La conductividad viene a ser:

$$\sigma_g = \left[\frac{q^2 L^2 N_c N_D V_c}{2kT(N - LN_D)}\right] \exp(-E_\alpha / kT)$$

Cuando $N_D > N_D^*$, los microcristales están parcialmente vacíos y la correspondiente altura de la barrera está dada por:

$$E_b = q^2 L^2 N_D / B_g$$

para $E_F - (E_t + E_b) \gg kT$ esto es, cuando los estados de trampas están por debajo del nivel de Fermi. La expresión correspondiente para la conductividad viene a ser:

$$\sigma_g = \left[\frac{q^2 L N_O V_c}{kT}\right] \exp(-E_\alpha / kT)$$

con $E_\alpha = E_b$. Aquí, N_O es la concentración de portadores en la región neutral y V_c es la velocidad de los portadores dada por:

$$V_c = (kT / 2\pi m_n^*)^{1/2}$$

cuando los estados de trampas están localizados por arriba del nivel de Fermi, esto es: $(E_t + E_b) - E_F \gg kT$.

$$\sigma_g = \left[\frac{q L N_c^2 V_c}{kT Q_t}\right] \left[\frac{2\varepsilon E_b}{N_D}\right]^{1/2} \exp(-E_\alpha / kT)$$

Con $E_\alpha = \left(E_g/2\right) - E_t$, donde E_α es el ancho de banda de energía prohibida y N_c es la densidad efectiva de estados en la banda de conducción y está dada por:

$$N_c = 2(2\pi m_n^* kT / h^2)^{3/2}$$

donde h es la constante de Planck y m_n^* es la masa efectiva de los electrones de la banda de conducción.

Apéndice B

BI Defectos del cristal

Un cristal real (como una oblea de silicio) difiere del cristal ideal en forma notoria primero porque un cristal real tiene superficie y en la superficie los átomos están con enlaces incompletos. Además, el cristal real tiene defectos, los cuales influyen fuertemente en las propiedades eléctricas, mecánicas, y ópticas de los semiconductores. Hay cuatro categorías de defectos: a) puntuales, b) de línea, c) de área y d) de volumen.

La figura BI muestra varias formas de defectos puntuales, algunos átomos externos incorporados dentro de la red en un sitio substitucional (es decir, en el sitio regular de la red), o intersticial (es decir, entre sitios regulares de la red), forman un defecto puntual. Un átomo ausente en la red crea una vacancia, también considerada un defecto puntual, un átomo excedente que está situado entre la red regular y adyacente a una vacancia es llamado defecto Frenkel. Los defectos puntuales son particularmente importantes en la cinética de difusión y procesos de oxidación. La siguiente clase de defectos son los defectos de línea, también llamados dislocaciones, la figura BI muestra el defecto de línea en un cristal cúbico, en donde el defecto es un plano extra de átomos AB en la red. La línea de defectos en dispositivos es indeseable porque actúan como sitios de precipitación para impurezas metálicas, las cuales podrían degradar el funcionamiento del dispositivo [62].

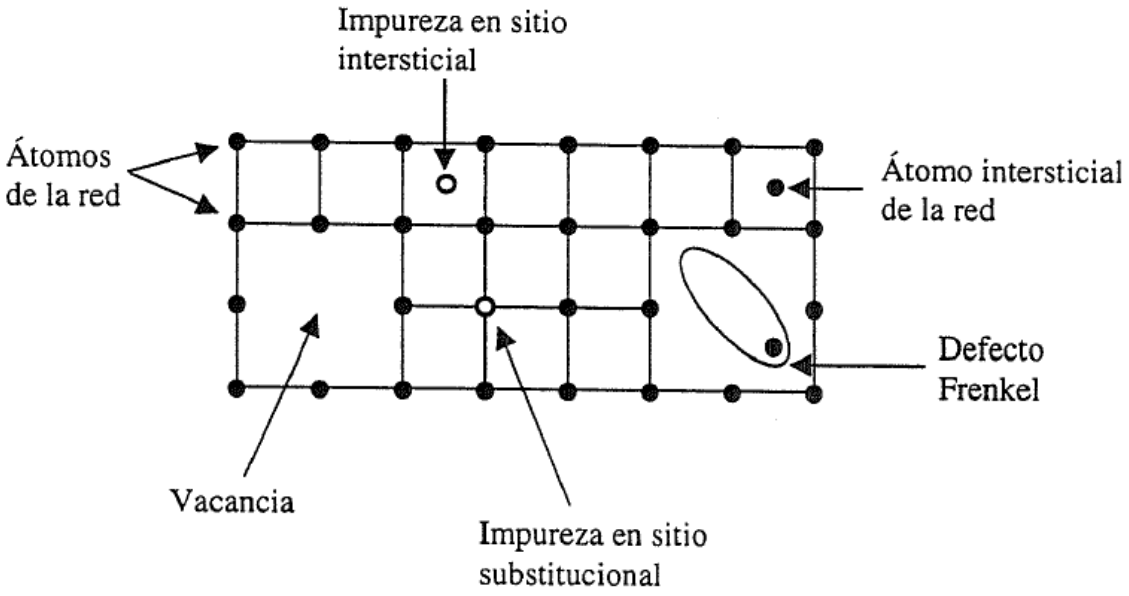


Figura B1 Defectos puntuales en una red simple.

Un defecto de área representa un área grande de discontinuidad en la red, típicamente los defectos son dobles y en las fronteras de grano. Una frontera de grano es una transición

entre cristales que no tienen orientación particular relacionada a una u otra, tales defectos aparecen durante el crecimiento del cristal. Los cristales que tienen estos defectos no son utilizados para la manufactura de circuitos integrados, por lo que son descartados (ver fig B2).

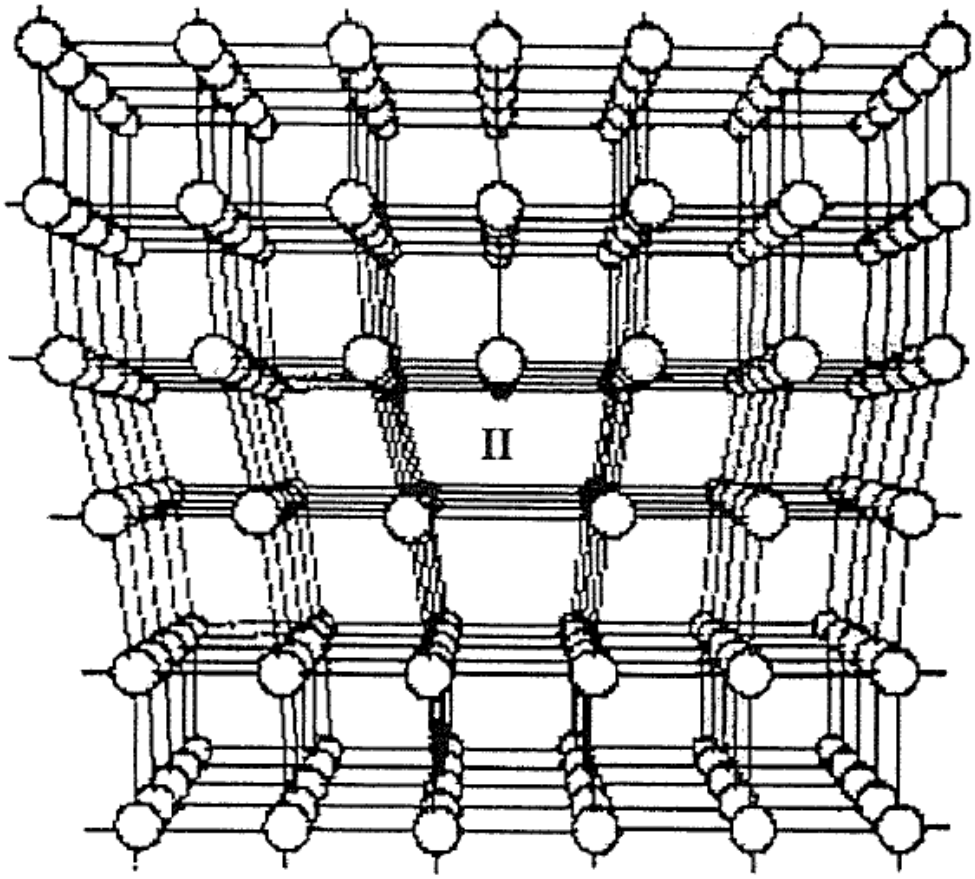


Figura B2 Defecto de línea (también llamado dislocación) en una red simple.

Los precipitados de impurezas (o átomos dopantes) forman la cuarta clase de defectos. Estos defectos provienen de la solubilidad inherente de las impurezas de la red matriz, y hay una concentración específica de impurezas que pueden aceptar en una solución sólida de la red matriz y de la impureza.

Conclusiones

Las conclusiones derivadas de este trabajo son las siguientes:

a) Se ha mostrado que la técnica de haz de electrones es una buena alternativa para la síntesis de materiales. Particularmente se ha utilizado para la elaboración de este trabajo al sintetizar grafito en vacío y bajo una atmósfera de nitrógeno. De acuerdo a la revisión del estado del arte se notó que ha sido poco utilizada, por lo que sería conveniente tomarla en consideración para trabajos de investigación a futuro.

b) Se depositó un grupo de muestras de películas delgadas de carbono bajo una atmósfera de nitrógeno manteniendo constante el parámetro tiempo (0.5 min.) y variando el parámetro distancia blanco/substrato (DBS) en un intervalo contenido entre 10.5 y 23.5 cm. Los resultados obtenidos del análisis con Espectroscopia Raman y auxiliados por la etapa II del modelo de Ferrari-Robertson (FR) evidencian que son capas amorfas, la tendencia que se sigue al incrementar la DBS es que se tiene un grado de arnorfización cada vez mayor. Esto viene a ser corroborado por los resultados obtenidos mediante otras técnicas de caracterización tales como: Espectroscopia Uv/Vis donde se halla que la brecha de energía máxima es -0.5 eV, conductividad en el obscuro con la cual podemos conocer la energía de activación la cual se encuentra en el intervalo 0.40.18eV, efecto Hall con el cual se conoce la densidad de portadores y está en $\sim 10^{18}\ cm^{-3}$ por lo que se puede decir que se comporta como un semiconductor. Estos resultados son interesantes ya que durante la revisión del estado del arte no se hallaron indicios de capas depositadas con esta técnica en atmósfera de nitrógeno.

c) La técnica de caracterización EDS muestra que hay un porcentaje de nitrógeno incoroorado en las películas de carbono sintetizadas, con un máximo del 1%, asimismo, esto es verificado por la técnica de Espectroscopia IR ya que se ha mostrado que existen enlaces C-N y C=N en las capas sintetizadas.

d) Con el objetivo de averiguar si este tipo de capas sintetizadas son reproducibles o al menos con características semejantes, se deposita un segundo grupo de capas a-C:N a un tiempo constante (5min) pero distinto del grupo antes mencionado y la variable DBS se conserva en el mismo rango (10.5-23.5 cm). Los análisis realizados con respecto a propiedades eléctricas indican que estas son semejantes. De estos análisis se puede decir que es posible repetir la deposición de grupos de películas delgadas con características que se asemejan mucho.

e) Se sintetiza un grupo de películas delgadas de carbono en el cual se tienen las mismas condiciones iniciales que en el grupo mencionado en el inciso b), con la única diferencia que ahora se depositan a una presión base ($5\ x\ 10^{-6}\ Torr$), es decir, sin nitrógeno. Los resultados obtenidos al utilizar la técnica de Espectroscopia Raman y el modelo de FR en su primera etapa nos indican que este tipo de películas son grafíticas. El comportamiento que se tiene al incrementar la DBS es que la grafitización incrementa de grafito a grafito nanocristalino, dicho comportamiento se atribuye a la influencia de la temperatura en la cámara de depósito que es $-150\ ^{0}C$,

efecto que no se vio en la síntesis bajo una atmósfera de nitrógeno. Estos resultados se ven fortalecidos por los resultados de efecto Hall ya que se tienen resultados de densidad de portadores y son del orden de $\sim 10^{22}\ cm^{-3}$, esto concuerda con la densidad de portadores del graffito ($\sim 7.4\ x\ 10^{22}\ cm^{-3}$).

f) Se sintetiza un grupo de muestras de carbono bajo una atmósfera de nitrógeno en el cual se mantiene constante el parámetro DBS (18.5 cm) y se varía ahora el parámetro tiempo en el rango contenido entre 1 y 50 min., los resultados obtenidos con respecto de las capas sintetizadas de a-C:N al utilizar Espectroscopia Raman y el modelo de FR en su etapa dos es que son grafíticas; la tendencia que se sigue al incrementar el tiempo de depósito es que tiende a incrementar el grado de grafitización. Debemos mencionar que aunque este efecto se tiene un efecto semejante al depósito mencionado en el inciso b), los parámetros de inicio no son los mismos, cosa que resulta interesante.

g) Cuando se realiza un tratamiento térmico a 800^0C en atmósfera de nitrógeno durante 30 mm., a las capas de a-C:N, manteniendo fijo al parámetro DBS y variando el parámetro tiempo (1-30 min.), el comportamiento de los parámetros estructurales nos indica que cuando se tiene un tiempo mayor la grafitización aumenta. Debemos mencionar que la etapa de comportamiento en relación al modelo utilizado, es distinto al que se utilizó para caracterizar las capas mencionadas en el punto (b), ya que aquí se logra la grafitización por medio del tratamiento térmico.

Referencias

[1] A. Kumar, U. Ekanayake and J.s. Kapat. surf. And coat. Tech., 102, 1 13-1 18 (1998).
[2] A.Y Liu and ML. Cohen. Science, 245, 841 (1989).
[3] S. Lee, S.J. Park, S. Oh, W.M, Kim, J.H Bae, B. Cheong and S.G. Kim. Thin solid Films, 308-309, 135-140 (1997).
[4] M. Chhowalla, I. Alexandrou, C. Kiely, G.A.J. Amaratunga, R. Aharonov and R.F. Fontana, Thin Solid Films, 290-291, 103-106 (1996).
[5] D.F Franceschini, C.A. Achete and FL. Freire, Jr., Appl. Phys. Lett., 60, 26 (1992).
[6] F. Cerny et al. Superficies y Vacío, 9, 128-130 (1999).
[7] V.V. Artamonov, N.l. Klyui, V.P. Melnik, B.N. Romanyuk, M. Ya. Valkh, O, Vasilik, V.A. Semenovich, A. Pérez-Rodríguez and JR. Morante. Carbon, 5-6, 791-794 (1998).
[8] M. Kohzaki, A. Matsumuro, T. Hayashi, M. Muramatsu and K. Yamaguchi. Thin solid Films, 308-309, 239-244 (1997).
[9] J. Schwan, S. Ulrich, H. Roth, H. Ehrhadt, S.R.P. Silva, J. Robertson, R. Samienski and R. Brenn. J. Appl. Phys. 79, 1416-1422 (1996).
[10] L. Escobar-Alarcón, Tesis de Doctorado, Universidad Autónoma del Estado de México,
1999.
[11] X. Peng. A dissertation submitted for the degree of Doctor of Philosophy in the University of Cambridge, Downing College, University of Cambridge, 1998.
[12] J. Besold, R. Thielsch, N. Matz, C. Frenzel, R. Born, A. Mobiust Thin Solid Films, 293, 96102 (1997).
[13] B.K. Tay et al. Thin Solid Films, 308-309, 199-203 (1997).
[14] Z.Y. Chen. J. Appl. Phys., 83, 1281-1284 (1998).
[15] A.C. Ferrari and J. Robertson. Phys. Rev. B, 61, 14095-14107 (2000).
[16] S. Sattel, J. Robertson and H. Ehrhardt. J. Appl. Phys., 82, 4566-4576 (1997).
[17] LA. Faizrakhmanov, V.V. Bazarov, V.A. Zhikharev and 1B. Khaibullin. Nuclear Ins. & Methods Phys. Res. B, 148, 669-672 (1999).
[18] FL. Freire, Jr., C.A. Achete, G. Mariotto and R. Canteri. J. vac. sci. Technol. A, 12, 30483053 (1994).
[19] J. Robertson. Amorphous Carbon: State of the art. World Scientific. 32-45.
[20] K.J. Boyd, D. Marton, S.S. Todorov, A.H. Al-Bayati, J. Kulik and R.A. zuhr. J. Vac. Sci. Technol. A, 13, 2110-2122 (1995).
[21] N. Hellgren, M.P. Johansson, E. Broitman, L. Hultman and J.E. Sundgren. Phys. Rev. B, 59, 5162-5169 (1999).
[22] H. Sjöström, I. Ivanov, M. Johansson, L. Hultman, J.E. Sundgren, S. V. Hainsworth, IF. Page and L.R. Wallenberg. Thin solid Films, 246, 103-109 (1994).
[23] R. Kaltofen, T. Sebald and G. Weise. Thin solid Films, 308-309, 118-125 (1997).
[24] M.Y. Chen, D. Li, X. Lin, Yew. Chung, M.S. Wong, W.D. Sproul. J. vac. sci. Technol. A, 11, 521-524 (1993).
[25] K. Ogata, J.F. Diniz Chubaci, F, Fujimoto, J. Appl. Phys., 76, 1639 (1994).
[26] A. Bousetta, M. Lu, A. Bensaoula, J. Vac. Sci. Technol. A, 13, 1639 (1995).
[27] M. Kohzaki et al., Jpn. J. Appl. Phys., 36, 2313 (1997).
[28] M. Kohzaki et al., Thin solid Films, 308-309, 239 (1997).
[29] Model 241/247/248. Multip- pocket Electrón Beam. Instrucción Manual.

[30] S. Jiménez-Sandoval. Micro-Raman Spectroscopy: a power technique for material research, Microelectronic Journal, 31, 419-427 (2000).
[31] R. Lozada-Morales. Tesis de Doctorado, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla,
1995.
[32] R. Tauc, R. Grigorovici and A. Vancu, Phys. Status Solidi, 15, 627 (1966).
[33] Tercer curso latinoamericano. Procesamiento de materiales por plasma. Buenos Aires, 217250, 2000.
[34] J. Coates. Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach. In Encyclopedia of Analytical Chemistry, pp. 10815-10837, J. Wiley & Sons, 2000.
[35] A. Gaona-Couto. Tesis de Doctorado, Universidad Nacional Autónoma de México, 2001.
[36] Rugar, Dand Hansma, P.: "Atomic force microscopy". Physics Today, pp. 23-30, October 1990.
[37] Diamant. Tesis de Maestría, Universidad Autónoma Metropolitana-lztapalapa, 1998.
–[38] Nereo Torres. Prácticas de la física de materiales semiconductores, IPN, México, 1991, pags. 15-31.
[39] H.H. Wieder. Laboratory notes on electrical and galvanomagnetic measurements. Elsevier Scientific Publishing Company, 1979.
[40] A.J. Amaratunga, M. Chhowalla, D.A.I. Munindradasa, KG: Lim, C.J. Kiely, and I. Alexandrou, in Amorphous Carbon: State of the Art. Proc. 1 st SMAC-97. Eds. S.R.P. Silva, J. Robertson, W.I. Milne, and G.A.J. Amaratunga. World Scientific, Singapore 1998, pp. 311.
[41] S.E. Rodil, N.A Morrison, J. Robertson, w.l. Milne. Phys. stat. sol. A, 174, 25 (1999).
[42] T. Szoreni, C. Fuchs, E. Fogarassy, J. Hommet and Le Normand. Surf. Coat. Technol, 125, 308 (2000).
[43] G. Lazar and 1. Lazar. J. Non-Cryst. Solids, 331, 70 (2003).
[44] S.E. Rodil, A.c. Ferrari, J. Robertson, S. Muhl. Thin solid Films, 420421, 122-131 (2002).
[45] J. Bulír, M. Jelínek, V. Vorlícek, J. Zemec, V. Perinat Thin solid Films, 292, 318 (1997). [46] M. Rusop, S.M. Morninuzzaman, X.M. Tian, T. Soga, T. Jimbo and M. Ameno. Appl. Surf. sci., 197-198, 542 (2002).
[47] A. Wei, D. Chen, N. Ke, w.Y. Cheung, S. Peng and S.P. Wong. J. Phys. D: Appl. Phys, 31, 1522 (1998).
[48] Y. Aoi, K. Ono and E. Kamijo. J. Appl. Phys. 86, 2318 (1999).
[49] H.S. Jung, H.H. Park. Thin solid Films, 377-378, 320-325 (2000).
[50] R.O. Dillon, JA. Woollam. Phys. Rev. B, 29, 3482 (1984).
[51] F. Li, J.S. Lannin. Appl. Phys, Lett., 61, 2116 (1992).
[52] D. Bideau and A. Hansen. Disorder and granular maedia. North-Holland, 133-135, 229-243, (1993).
[53] R.L. Petritz. Phys Rev., 110, 1258 (1958).
[54] H.J Moller. Semiconductors for Solar Cells. Artech House, London, 4, 5, 33-36 (1993),
[55] J. Volger. Phys. Rev. 9, 1023 (1950).
[56] M.E. Cower and T.O. Sedgwick. J. Electrochem. soc. 119, 1565 (1972).
[57] A.L. Fripp. J. Appl. Phys. 46, 1240 (1975).
[58] T.Y. Kamins. J. Appl. Phys. 42, 4357 (1971).
[59] J.Y.W. Seto. J. Appl. Phys. 46, 5247 (1976).

[60] J.Y.W. Seto. J. Electrochem. soc. 122, 701 (1975).
[61] G. Bacarani, B. Ricco and Spadini. J. Appl. Phys. 99, 5565 (1978).
[62] S.M. Sze. Semiconductors devices physics and technology. John Wiley & Sons, New Jersey, 1-3, 8-15, 21-26, 255-257 (1985).