



UNIVERSITAT DE BARCELONA
DEPARTAMENT DE FÍSICA APLICADA I ELECTRÒNICA

**Caracterización óptica de capas finas
de carbono amorfo hidrogenado
mediante elipsometría espectroscópica**

ESTHER PASCUAL MIRALLES

Memoria presentada para optar
al grado de Doctor en Ciencias Físicas

Barcelona
Noviembre de 1991

**IV. PROPIEDADES ÓPTICAS DE CAPAS DE a-C:H,
E INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES DE
DEPÓSITO**

INTRODUCCIÓN

En este Capítulo se presenta los resultados del análisis óptico mediante elipsometría espectroscópica de las capas finas de carbono amorfo hidrogenado (a-C:H) obtenidas a partir de un plasma de rf de gas metano y de las mezclas gaseosas metano/hidrógeno y metano/argón.

Las propiedades de las capas de a-C:H obtenidas por plasma de rf dependen de los parámetros tecnológicos de depósito como son la tensión de autopolarización ligada a la potencia rf, la temperatura del substrato, la presión, el flujo y la concentración de metano en un gas diluyente. Este Capítulo tratará de la influencia de estos parámetros sobre las propiedades ópticas de estas capas y se discutirá las relaciones entre los cambios en las propiedades y la variación estructural del carbono amorfo hidrogenado.

Este Capítulo se divide en seis apartados, cada uno de los cuales corresponde al análisis de la influencia de un parámetro tecnológico. En ellos se parte de una breve presentación del mismo y de la importancia prevista, se analizan los resultados de la caracterización óptica, concretamente el índice de refracción, constante dieléctrica, función de pérdidas y energía del gap óptico. En algunos casos concretos, se estudia la densidad efectiva de electrones de valencia que contribuyen a la absorción y el tratamiento de la dispersión según el modelo de Lorentz. A continuación, se analizan los espectros del coeficiente de absorción mediante la aplicación del modelo teórico de Robertson-O'Reilly, lo que permite obtener información estructural del a-C:H. Finalmente, se recopilan los resultados para establecer cómo la variación del parámetro tecnológico estudiado influye en las propiedades del a-C:H, y el ámbito de estos cambios en la posibilidad de seleccionar sus propiedades en vistas a sus aplicaciones concretas.

IV.1. TEMPERATURA DEL SUBSTRATO

Entre los parámetros del depósito plasma de rf, la temperatura de sustrato, T_s , es el más influyente en la variación de la proporción de enlaces con coordinación sp^2 y sp^3 , y del contenido de hidrógeno de las capas de a-C:H [Fabisiak *et al.* 1988, Anderson 1977, Serra *et al.* 1991b].

Los mecanismos del proceso de depósito por los cuales se incorpora menos hidrógeno en las capas de a-C:H al aumentar T_s , están descritos por el modelo de Chang [1976], el cual considera que, en el plasma, el proceso de descomposición de una especie CH_4 de la fase gaseosa y su incorporación a la capa se divide en dos partes: adsorción de la molécula en la superficie seguida de su descomposición térmica que libera hidrógeno molecular. En este proceso, la temperatura de sustrato determina la energía térmica máxima que puede ser adquirida por la molécula CH_4 .

Varios estudios sobre capas de a-C:H, obtenidas por diferentes técnicas a partir de distintos hidrocarburos, coinciden en el hecho de que T_s determina el valor del gap óptico [Pascual *et al.* 1991a, Fabisiak *et al.* 1988, Pirker *et al.* 1986, Meyerson 1986], el cual puede ser correlacionado con el contenido de hidrógeno de las capas, y puede hacer variar ampliamente la parte real e imaginaria, n y k del índice de refracción, así como el coeficiente de absorción, α [Anderson 1977, Pirker *et al.* 1986, Pascual *et al.* 1991a].

Puesto que un aumento de la potencia de la descarga rf induce un aumento de T_s , algunos de los trabajos que existen acerca de T_s no separan su influencia de la de la potencia [El-Hossary *et al.* 1988]. Con el objetivo de estudiar aisladamente la influencia de la temperatura de sustrato en las propiedades de las capas de a-C:H obtenidas por plasma de rf de gas metano, se utilizó un portasustratos con temperatura controlada que permitió variar la temperatura desde 20°C hasta 370°C. Para el presente estudio se depositaron tres series de capas de a-C:H, sobre sustratos de Si cristalino, Corning 7059 y vidrio (Tabla IV.I). La tensión de autopolarización, presión y flujo de CH_4 , se mantuvieron fijos para todos los depósitos, con los valores indicados en la Tabla IV.I.

La caracterización óptica de estas capas, cuyos resultados se recogen en los apartados siguientes, se ha llevado a cabo mediante el elipsómetro de analizador rotativo descrito en el Capítulo I. El estado de la superficie de estas capas, que son lisas y sin sobrecapas, unido al hecho que son absorbentes en la zona del espectro visible-UV, ha permitido el análisis de las mismas mediante el modelo de medio semiinfinito (§ II.1). Ello ha proporcionado los valores de la constante dieléctrica compleja, del índice de refracción y del coeficiente de absorción espectrales, además de las funciones asociadas como son la función de pérdidas y la representación de Tauc, a partir de la cual se ha calculado el valor del gap óptico. Se ha aplicado el modelo de Lorentz de un oscilador a fin de reproducir la forma del espectro de la constante dieléctrica. El estudio de las medidas ópticas mediante un modelo teórico ha proporcionado información estructural de las capas de a-C:H. En la Tabla IV.II se han recopilado los parámetros ópticos y estructurales determinados a partir de las medidas ópticas de las capas crecidas sobre Si cristalino, para cada temperatura de sustrato.

Las medidas elipsométricas fueron realizadas en el rango espectral visible-UV desde 1.8 eV hasta 5 eV, con un ángulo de incidencia del elipsómetro de 70.02°. Cada punto del espectro es el resultado de 75 ciclos del analizador.

Tensión de autopolarización	-450 V
Gas	CH ₄ (99.95 % de pureza)
Presión de CH ₄	2.5 Pa
Flujo de CH ₄	10 sccm
Frecuencia rf	13.56 MHz
Substratos	Si cristalino, Corning 7059 y vidrio

Tabla IV.I.- Condiciones de depósito de las tres series de capas ECT de a-C:H obtenidas variando la temperatura del sustrato T_s .

Muestra	T_s (°C)	n (3.1 eV)	E_g (eV)	N_{max}	N_L	$Im\left(\frac{-1}{\tilde{\epsilon}}\right)$	n_{eff}
ECT10	20	2.105	1.12	20	39	0.124	0.095
ECT7	170	2.086	0.99	37	45	0.136	0.100
ECT4	180	2.078	0.95	43	55	0.136	0.098
ECT3	225	2.054	0.82	55	64	0.149	0.104
ECT2	280	1.986	0.63	27	129	0.161	0.102
ECT1	300	1.978	0.60	100	159	0.165	0.104
ECT5	340	1.931	0.46	70	231	0.182	0.106
ECT6	370	1.720	0.0	69	381	0.232	-

Tabla IV.II.- Resultados correspondientes a la caracterización elipsométrica de la serie ECT de capas finas de a-C:H sobre c-Si, obtenidas variando la temperatura del sustrato, T_s . Se indica el índice de refracción a 3.1 eV, el gap óptico, E_g , los tamaños del agrupamiento grafitico mayoritario, N_{max} , y del mayor, N_L , el máximo de la función de pérdidas y el número efectivo de electrones de valencia por átomo de carbono a 5 eV, n_{eff} .

IV.1.a. Parámetros ópticos

El índice de refracción, n , de las capas de a-C:H presenta en general valores altos, excepto para las capas crecidas a $T_s > 340^\circ\text{C}$, como puede observarse en la Fig. IV.1.1, donde se ha representado los espectros del índice de refracción de cuatro capas crecidas a distintas T_s . Trabajos previos [Angus *et al.* 1986] asocian los valores altos de n a capas de a-C:H con elevada densidad y, en concreto, Bubenzer *et al.* [1983] establecieron la relación $n/\rho_M = 1.20 \pm 0.05 \text{ g}^{-1}\text{cm}^3$ entre el índice de refracción y la densidad. En la Fig. IV.1.2, se muestra los valores del índice de refracción a 3.1 eV de las capas de a-C:H obtenidas sobre silicio a distintas T_s entre 20°C y 370°C , con el fin de poderlas comparar. El índice de refracción presenta valores superiores a 1.8 que son característicos de capas con considerable presencia de carbono tipo diamante [Collins 1989]. El índice de refracción se mantiene prácticamente constante para T_s hasta 180°C , y disminuye gradualmente hasta 340°C donde se produce un abrupto descenso. De los resultados obtenidos se desprende que todas las capas crecidas a $T_s < 340^\circ\text{C}$ presentan una elevada densidad mientras que, para temperaturas de sustrato más elevadas, aparece un fuerte descenso del índice de refracción que podría estar asociado a un aumento de la porosidad del material.

El coeficiente de extinción, k , de las capas de a-C:H en la zona del espectro de energías $E < 4.1 \text{ eV}$, decrece monótonamente al disminuir E , llegando a hacerse cero en el infrarrojo cercano, lo que señala que para estas energías son ya transparentes. El valor de k , a una energía fija de la zona absorbente, 3.1 eV, aumenta gradualmente con T_s , como se observa en la Fig. IV.1.3. Hay que destacar el hecho de que el aumento de k es muy ligero hasta 180°C . Esta dependencia podría indicar una evolución hacia capas con mayor contenido de componente tipo-grafito puesto que esta componente es la responsable de la absorción en esta zona del espectro (Capítulo III).

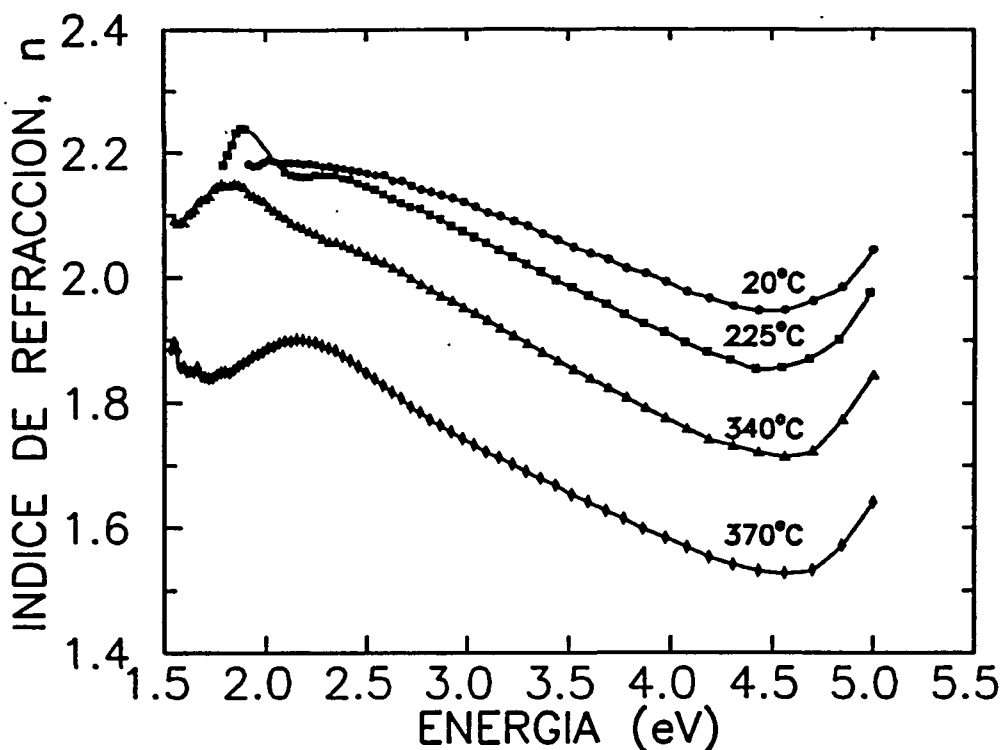


Figura IV.1.1- Dependencia espectral del índice de refracción, n , de las capas de a-C:H depositadas sobre c-Si a cuatro T_s distintas. Las restantes condiciones de depósito son idénticas para todas las muestras y aparecen en la Tabla IV.I.

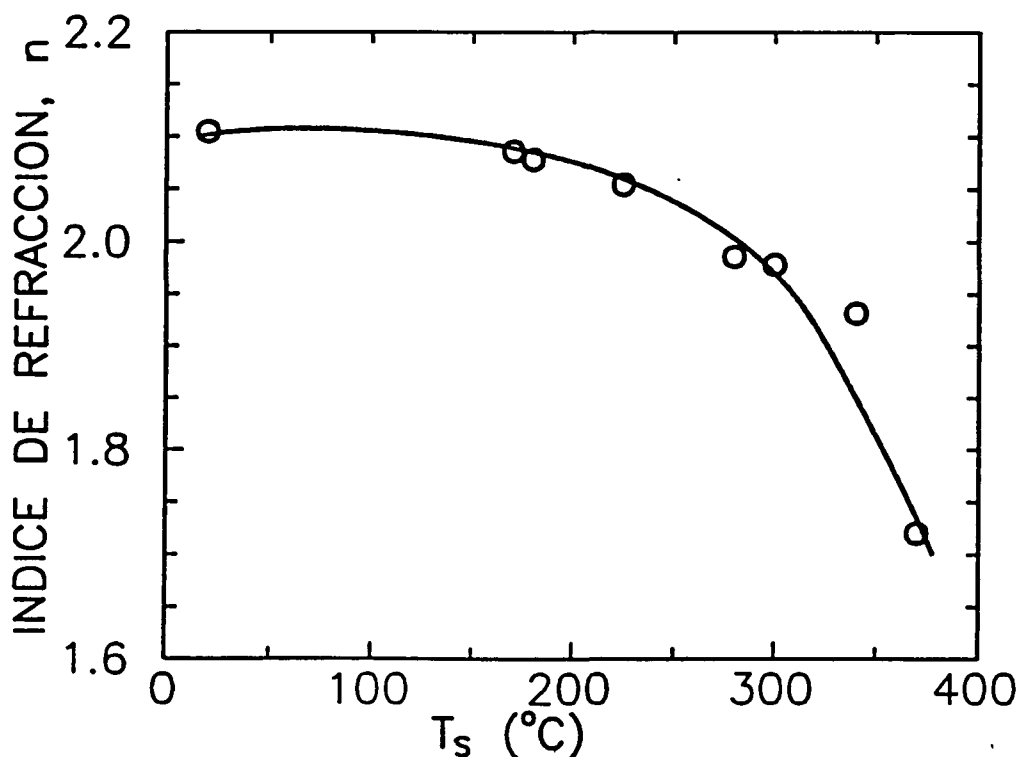


Figura IV.1.2- Dependencia del índice de refracción, n , a 3.1 eV con la temperatura de sustrato, T_s , de las capas de a-C:H depositadas sobre sustrato de c-Si, y con las condiciones de depósito indicadas en la Tabla IV.I.

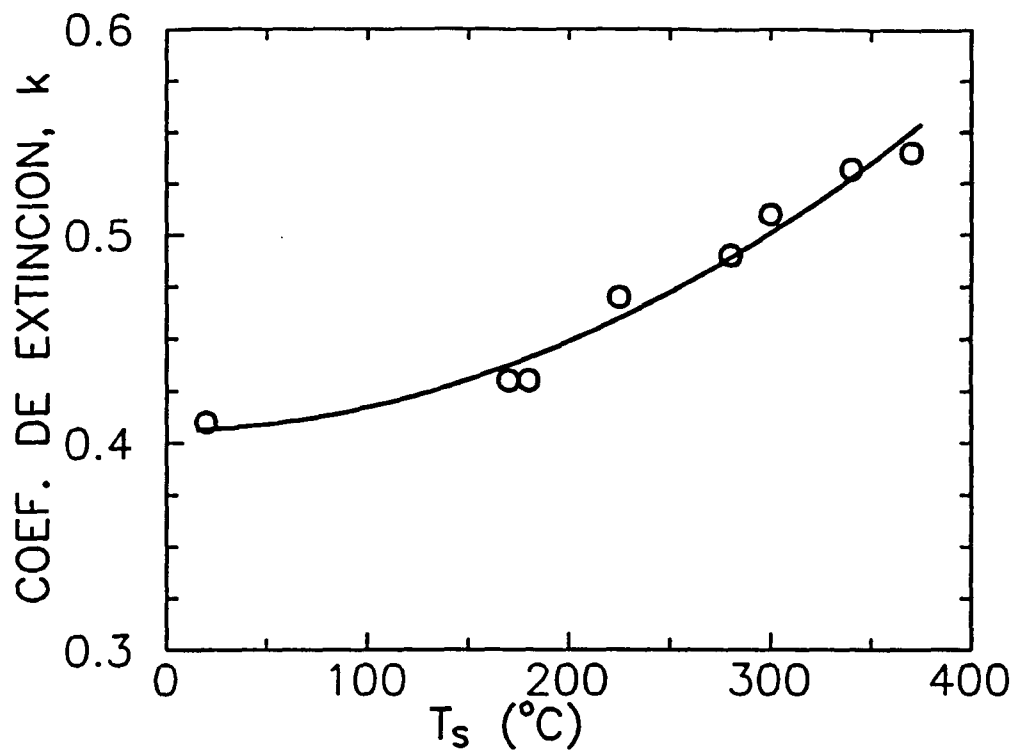


Figura IV.1.3- Dependencia del coeficiente de extinción, k , a 3.1 eV con la temperatura de sustrato, T_s , de las capas de a-C:H crecidas sobre sustrato de c-Si, y con las restantes condiciones de depósito indicadas en la Tabla IV.I.

Todos los espectros de la parte imaginaria de la constante dieléctrica, ϵ_2 , de capas de a-C:H obtenidas a T_s entre 20°C y 340°C presentan una forma similar, aumentando con la energía desde valores próximos a cero hasta alcanzar un máximo a ~ 4.2 eV, con un valor alrededor de 2. En la Fig. IV.1.4 se ha representado, a modo de ejemplo de todas las capas obtenidas en este margen de temperaturas, el espectro correspondiente a la capa obtenida a 20°C. Estas capas presentan un frente de absorción a energías bajas. Junto al mismo, aparece el de la capa obtenida a $T_s=370^\circ\text{C}$ que presenta valores de ϵ_2 que se mantienen por encima de 1.25 y no muestran un frente de absorción tan bien definido. Por contra, a energías mayores de 3 eV se mantiene con valores inferiores a los de las otras capas. La Fig. IV.1.5 presenta los valores de los máximos de los espectros de ϵ_2 en función de T_s , donde puede verse el abrupto descenso a $T_s=370^\circ\text{C}$, que se corresponde con un desplazamiento del máximo hacia energías más bajas, como se aprecia en la Fig. IV.1.6 que representa las posiciones energéticas de los máximos.

Los espectros de la constante dieléctrica, $\tilde{\epsilon}$, en la zona espectral analizada, de 1.8 a 5 eV, permiten obtener información de los enlaces tipo grafito presentes en el material (Capítulo III). La función de pérdidas se calcula a partir de $\tilde{\epsilon}$ mediante la ecuación III.15, y presenta un máximo en la zona del espectro estudiado que está asociado a los enlaces tipo grafito [Savvides 1987]. Al aumentar la T_s , la función de pérdidas aumenta en todo el espectro, como puede verse en la Fig. IV.1.7. En la Fig. IV.1.8 se observa que el valor del máximo aumenta gradualmente desde 0.12 hasta 0.23 al aumentar la temperatura de substrato, T_s , desde 20°C hasta 370°C, lo que indica un aumento del número de enlaces tipo grafito, sp^2 . En todo el rango de temperaturas estudiado, la posición de este máximo se mantiene prácticamente invariable alrededor de 4.5 eV, con un ligero aumento hasta cerca de 4.6 eV para la capa depositada a 370°C como se puede ver en la Fig. IV.1.9.

Hemos aplicado el modelo de dispersión de Lorentz (§ III.3.d) para ajustar teóricamente los valores experimentales de la constante dieléctrica espectral. Hemos considerado el caso más sencillo, un solo oscilador, lo que nos ha proporcionado la amplitud, A , la posición, P , y el ancho del mismo, W . La Fig. IV.1.10 representa los

espectros experimentales de ϵ_1 y ϵ_2 , juntamente con los resultados de la aplicación del modelo, para el caso concreto de una capa de a-C:H. En la Tabla IV.III, aparecen los resultados correspondientes a todas las capas depositadas sobre Si cristalino de esta serie ECT (Tabla IV.D). Se observa que, la posición del oscilador se desplaza hacia valores menores de energía, además de aumentar la amplitud y el ancho. Un comportamiento similar fue observado por Orzeszko *et al.* [1988a] en capas sometidas a bombardeo iónico, cuyos efectos indicaron un incremento de la componente grafitica.

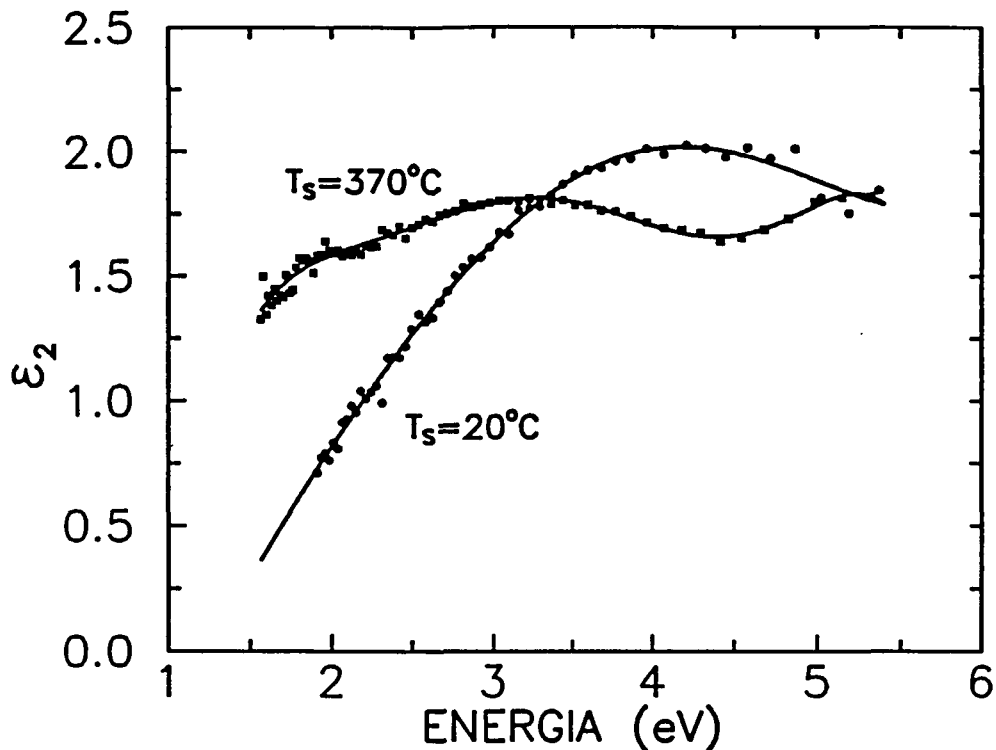


Figura IV.1.4- Espectros de la parte imaginaria, ϵ_2 , de la constante dieléctrica de dos capas de a-C:H obtenidas sobre vidrio a $T_s=20^\circ\text{C}$ y $T_s=370^\circ\text{C}$. El resto de condiciones de depósito aparecen en la Tabla IV.I.

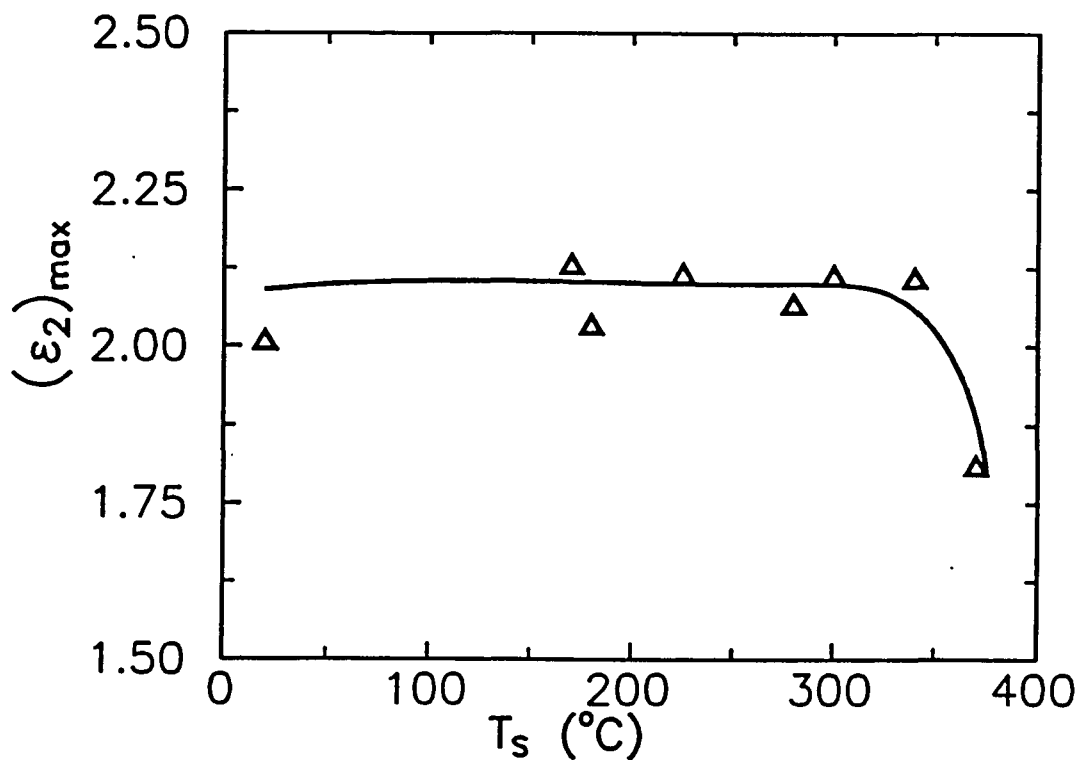


Figura IV.1.5- Valor máximo del espectro de la parte imaginaria de la constante dieléctrica, ϵ_2 , en función de la temperatura de sustrato, T_s , de las capas de a-C:H obtenidas sobre vidrio. Las condiciones de depósito aparecen en la Tabla IV.I.

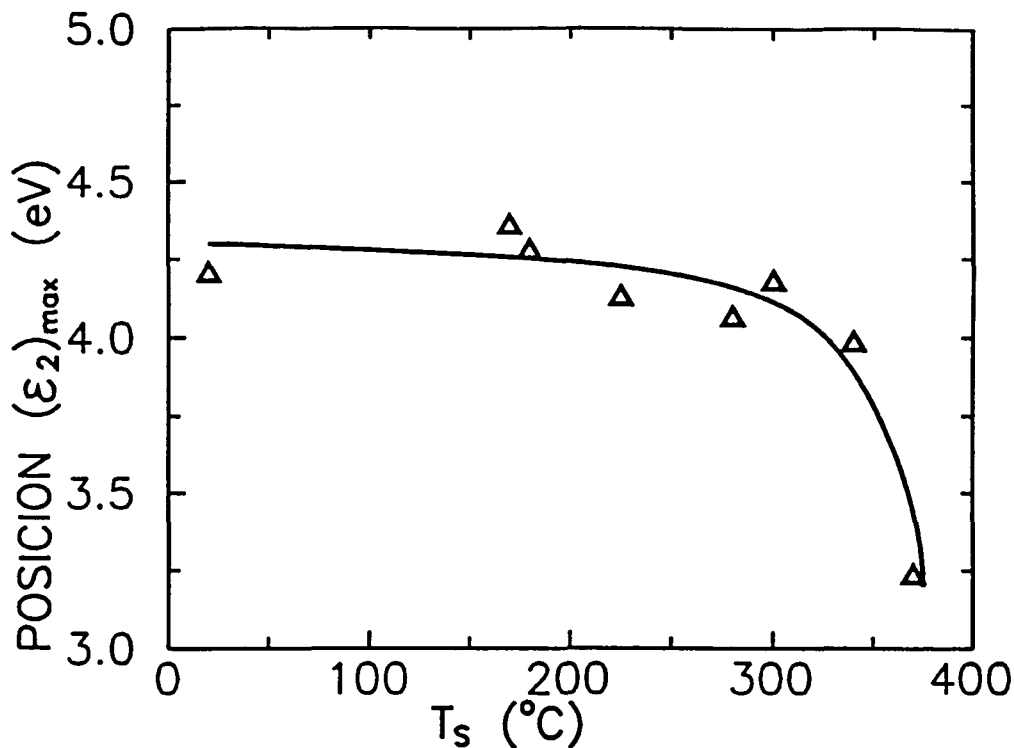


Figura IV.1.6- Energía de la posición del máximo de la parte imaginaria de la constante dieléctrica, ϵ_2 , en función de T_s de las capas de a-C:H obtenidas sobre vidrio. Las capas fueron obtenidas bajo las condiciones de depósito que figuran en la Tabla IV.I.

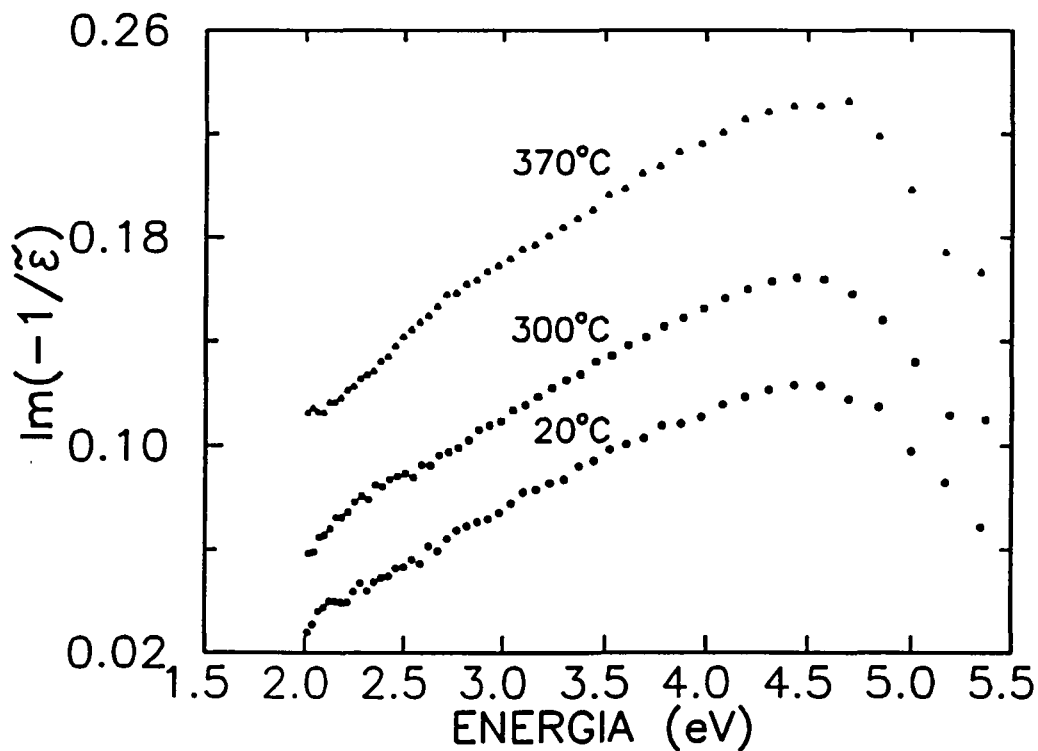


Figura IV.1.7- Espectros de la función de pérdidas, $Im(-1/\tilde{\epsilon})$, de tres capas de a-C:H obtenidas a distintas T_s , sobre sustrato de Si cristalino. Las restantes condiciones de depósito aparecen en la Tabla IV.I.

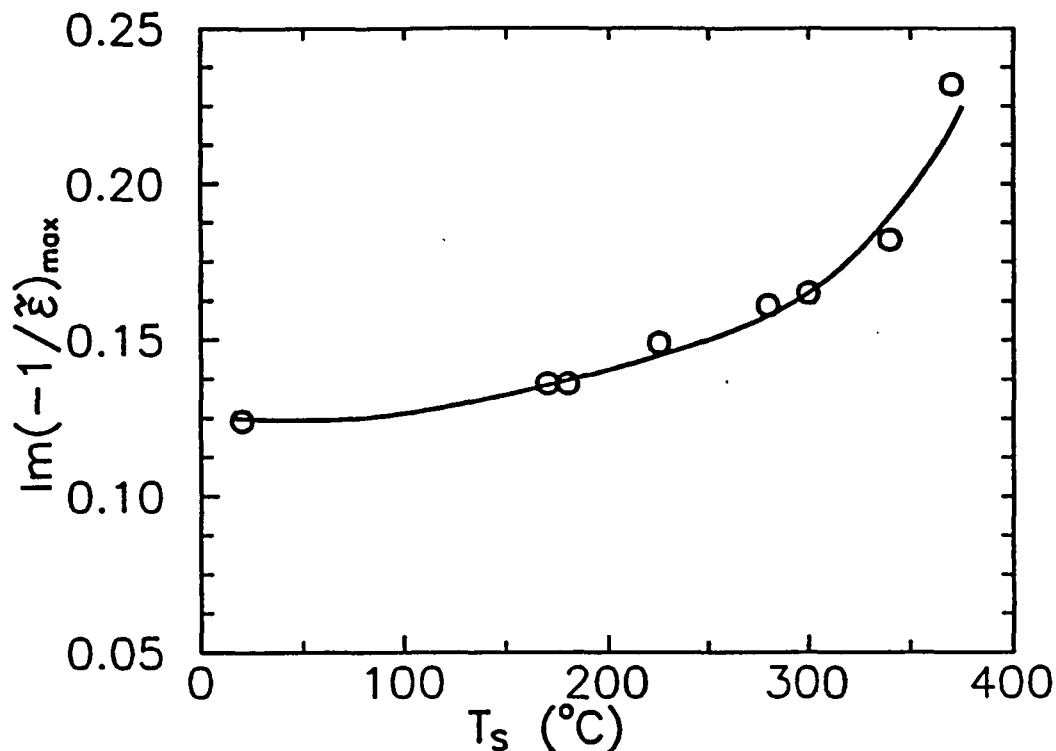


Figura IV.1.8- Máximo de la función de pérdidas de energía de las capas de a-C:H obtenidas sobre sustratos de Si cristalino, en función de la temperatura del sustrato, T_s . Las restantes condiciones de depósito aparecen en la Tabla IV.I.

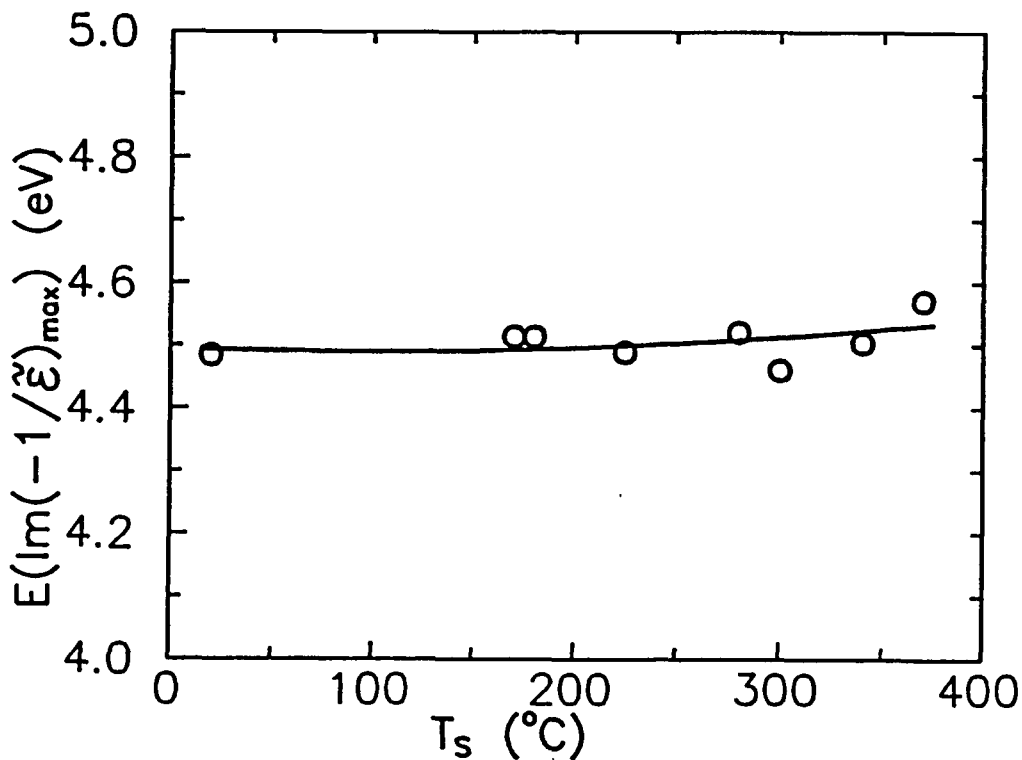


Figura IV.1.9- Posición del máximo de la función de pérdidas de las capas de a-C:H crecidas sobre sustrato de c-Si, en función de la temperatura de sustrato, T_s . Las restantes condiciones de depósito figuran en la Tabla IV.I.

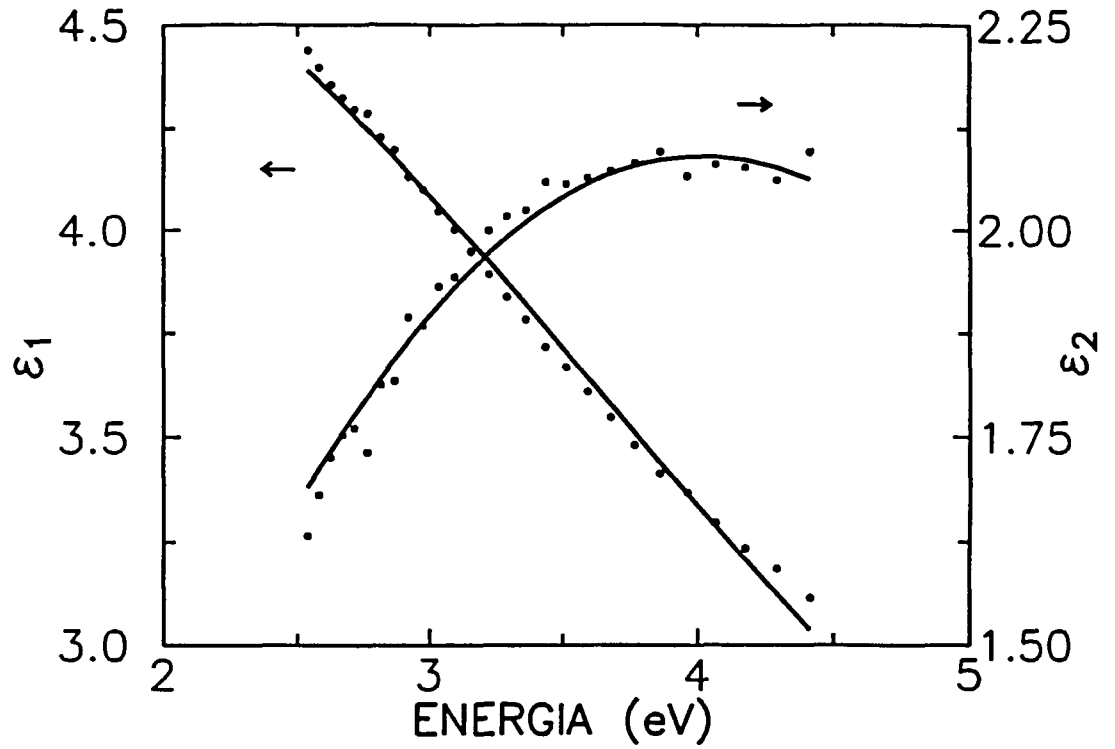


Figura IV.1.10- Espectros experimentales de la parte real, ϵ_1 , e imaginaria, ϵ_2 , de la constante dieléctrica de la capa de a-C:H ECT3 obtenida sobre sustrato de c-Si, con las condiciones de depósito de la Tabla IV.I. Las líneas continuas corresponden al ajuste teórico mediante el modelo de Lorentz de un oscilador (§ III.3.d). Los parámetros de ajuste A, P y W aparecen en la Tabla IV.III.

Muestra	A (eV)	P (eV)	W (eV)
ECT10	5.54	4.24	2.48
ECT7	7.80	4.07	3.25
ECT4	8.67	4.01	3.59
ECT3	10.34	3.69	3.9
ECT2	14.53	3.04	4.72
ECT1	15.02	2.91	4.69
ECT5	24.80	1.91	5.22

Tabla IV.III.- Resultados de la aplicación del modelo de Lorentz de un oscilador, a las capas finas de a-C:H de la serie ECT depositadas sobre c-Si, y con los parámetros tecnológicos indicados en las Tabla IV.I y IV.II. *A* representa la amplitud, *P* la posición y *W* el ancho del oscilador.

La representación de las medidas del coeficiente de absorción, α , según el modelo de Tauc, como se muestra en dos ejemplos en la Fig. IV.1.11, ha permitido determinar el gap óptico de las capas de a-C:H. En la Fig. IV.1.12 se aprecia que la energía del gap óptico, E_g , presenta una fuerte variación con la temperatura de sustrato, T_s , en todo el rango de temperaturas considerado (20°C-370°C). Los valores de E_g para las capas crecidas sobre c-Si decrecen lentamente desde 1.1 eV, en el rango de 20°C a 180°C, y hasta 0.45 eV para capas depositadas a 340°C, y disminuye de forma abrupta hasta prácticamente anularse a $T_s=370^\circ\text{C}$. Estos valores tan pequeños del gap óptico son comparables a los valores que presentan las capas de carbono evaporado [Robertson y O'Reilly 1987], por lo que podemos asociarlos a capas con elevado contenido de componente grafitica y con muy poco contenido de hidrógeno.

El valor de la pendiente de la expresión de Tauc, B , se mantiene prácticamente constante alrededor de $9 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}\text{eV}^{-1}$ para temperaturas de sustrato inferiores a 180°C, como puede observarse en la Fig. IV.1.13. Para valores más elevados de T_s experimenta un marcado descenso hasta llegar a $5 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}\text{eV}^{-1}$, para las capas obtenidas sobre c-Si, cuando T_s es 370°C. La disminución de B podemos asociarla a un aumento en la densidad de estados grafiticos de las bandas [Kaplan *et al.* 1985]. El número efectivo de electrones de valencia por átomo de carbono que toman parte en las transiciones ópticas, n_{eff} , ha sido evaluada a partir de la ecuación III.16, considerando el peso atómico del carbono, $A=12.011$, y una densidad del material típica para estas capas de a-C:H ($\rho=1.8 \text{ g/cm}^3$) [Datta *et al.* 1989]. Los valores calculados de n_{eff} son similares a los obtenidos por otros autores en capas de a-C:H (Fig. III.8). Con la limitación que supone la zona del espectro de ϵ_2 de que disponemos (hasta 5 eV), los valores obtenidos, que se muestran en la Fig. IV.1.14, son un fiel indicativo de la densidad de estados que contribuyen a la absorción. En este rango de energías están asociados a los enlaces sp^2 y, el aumento que se observa con la temperatura de sustrato indica una evolución hacia el comportamiento del grafito que se ha mostrado en la Fig. III.8. Pero, aun para el caso de T_s más elevada, el valor de n_{eff} a 5 eV de las capas de a-C:H es mucho menor que el del grafito.

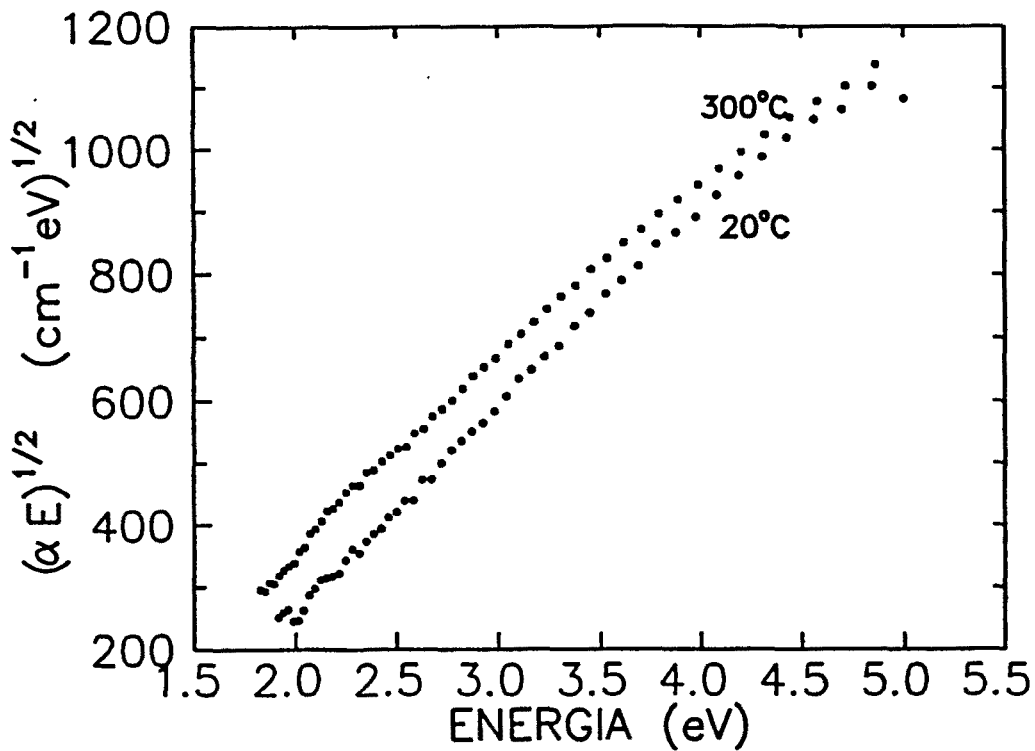


Figura IV.1.11- Representación de la expresión de Tauc de dos capas de a-C:H obtenidas sobre c-Si, una a 20°C con el portasubstratos refrigerado y la otra a 300°C, calentado con aire caliente. Las restantes condiciones de depósito son las mismas y aparecen en la Tabla IV.I.

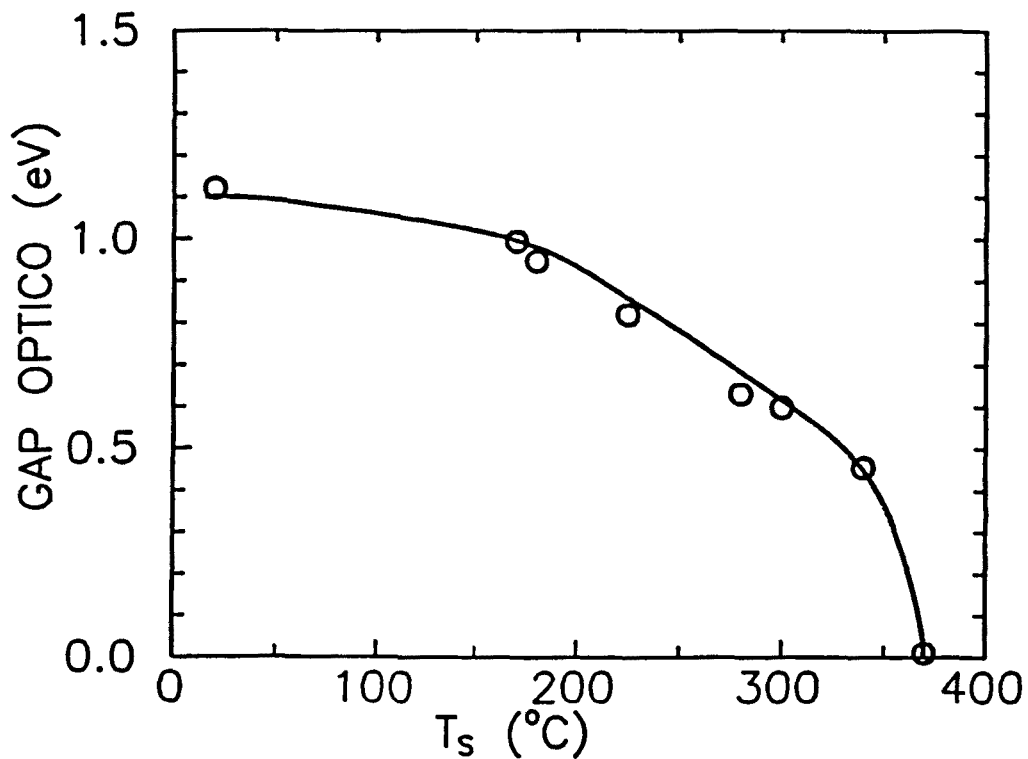


Figura IV.1.12- Dependencia del gap óptico, E_g , de las capas de a-C:H con la temperatura del sustrato, T_s . Estas capas han sido obtenidas sobre sustrato de c-Si, y con las condiciones de depósito que aparecen en la Tabla IV.I.

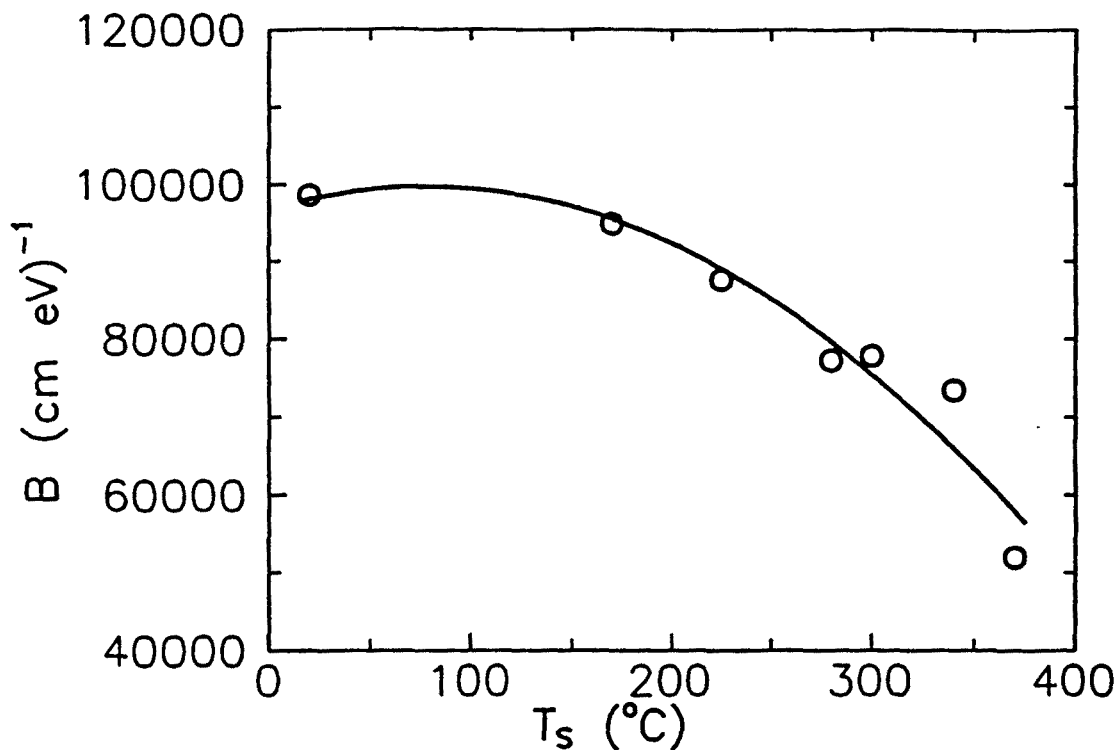


Figura IV.1.13- Dependencia de la pendiente de la expresión de Tauc, B , con la temperatura de sustrato, T_s , de las capas de a-C:H depositadas sobre sustrato de c-Si y con las condiciones de depósito que aparecen en la Tabla IV.I.

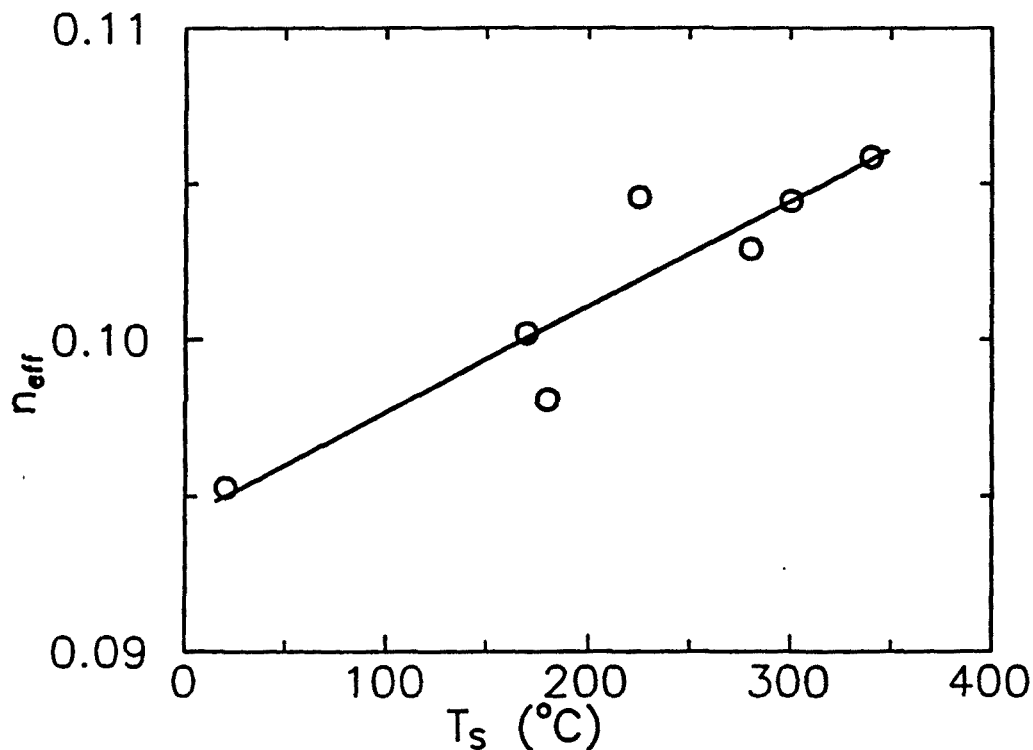


Figura IV.1.14- Número efectivo de electrones de valencia por átomo de carbono que participan en la absorción óptica, n_{eff} , hasta 5 eV en función de la temperatura de sustrato, T_s , para las capas de a-C:H depositadas sobre c-Si y con las condiciones de depósito de la Tabla IV.I.

IV.1.b. Aplicación del modelo de Robertson-O'Reilly

Los espectros del coeficiente de absorción, α , presentan dependencia con la temperatura de substrato T_s , como puede verse en la Fig. IV.1.15, donde se han representado los espectros correspondientes a tres capas obtenidas a distinta T_s .

El modelo de Robertson y O'Reilly permite establecer una relación entre la absorción óptica y los enlaces sp^2 responsables de esta absorción, tal como se ha descrito en el apartado III.2.c. Así se ha podido determinar el tamaño de los agrupamientos grafiticos más grandes presentes en el material, N_L , y el valor del gap asociado a un ciclo, E_{g0} [Pascual *et al.* 1991b, Serra *et al.* 1991b]. En la Fig. IV.1.15 se han representado los espectros de absorción óptica ajustados según el modelo propuesto en apartado III.2.c.

El tamaño calculado de los agrupamientos grafiticos más grandes, N_L , aumenta con la temperatura de substrato (Fig. IV.1.16), desde 40 ciclos/grupo para las capas obtenidas a 20°C hasta más de 380 ciclos/grupo en las capas depositadas a 370°C. N_L presenta una fuerte variación con T_s descrita empíricamente por:

$$N_L = N_0 e^{T_s/T_0} + N_1 \quad (V.1.1)$$

donde $N_0=1.05$ ciclos/grupo, $T_0=64^\circ\text{C}$ y $N_1=36$ ciclos/grupo.

El número calculado de ciclos en los agrupamientos es consistente con los valores experimentales del gap en el rango de 0.4-0.7 eV [Robertson y O'Reilly 1987, Bourdon y Prince 1991]. Considerando el número de ciclos en los agrupamientos más grandes y conocida la distancia entre átomos (C=C) en el grafito, 1.42 Å, puede cuantificarse su tamaño, que varía desde 17 Å de diámetro (capas crecidas a 20°C) hasta 55 Å de la capa crecida a 370°C. Estos resultados apoyan a los anteriormente descritos al indicar un proceso de grafitización inducido por un aumento de la temperatura de substrato.

Como se ha mostrado en el apartado III.2.c, β es la energía que representa la interacción entre los orbitales π , y $E_{g0}=2 |\beta|$ corresponde al valor del gap asociado

a un agrupamiento gráfico. Para las capas de esta serie, puede verse en la Fig. IV.1.17 que E_{g_0} tiene un valor cercano a 6 eV (el valor teórico propuesto por Robertson y O'Reilly [1987] es 5.8 eV) para todas las muestras crecidas a T_s por debajo de 340°C. Sin embargo, el valor de E_{g_0} calculado para la muestra crecida a $T_s=370^\circ\text{C}$ presenta un valor más bajo, y más cercano a 4.5 eV que es el valor calculado para el grafito [Compagnini *et al.* 1990].

Los resultados obtenidos mediante el estudio de las propiedades ópticas en este apartado, han sido corroborados por las medidas de espectroscopía de infrarrojo. Según el modelo propuesto, el coeficiente de absorción de estas capas de a-C:H es proporcional al número de ciclos hexagonales de los agrupamientos gráficos (apartado III.2.c). La comparación del coeficiente de absorción a una energía fija, por ejemplo 2.5 eV (Fig. IV.1.18), de las distintas capas indica una dependencia con T_s muy similar a la que presenta la proporción de enlaces $sp^2/(sp^2+sp^3)$, calculada mediante espectroscopía de infrarrojo y presentada en la Fig. IV.1.19 [Serra *et al.* 1991b].

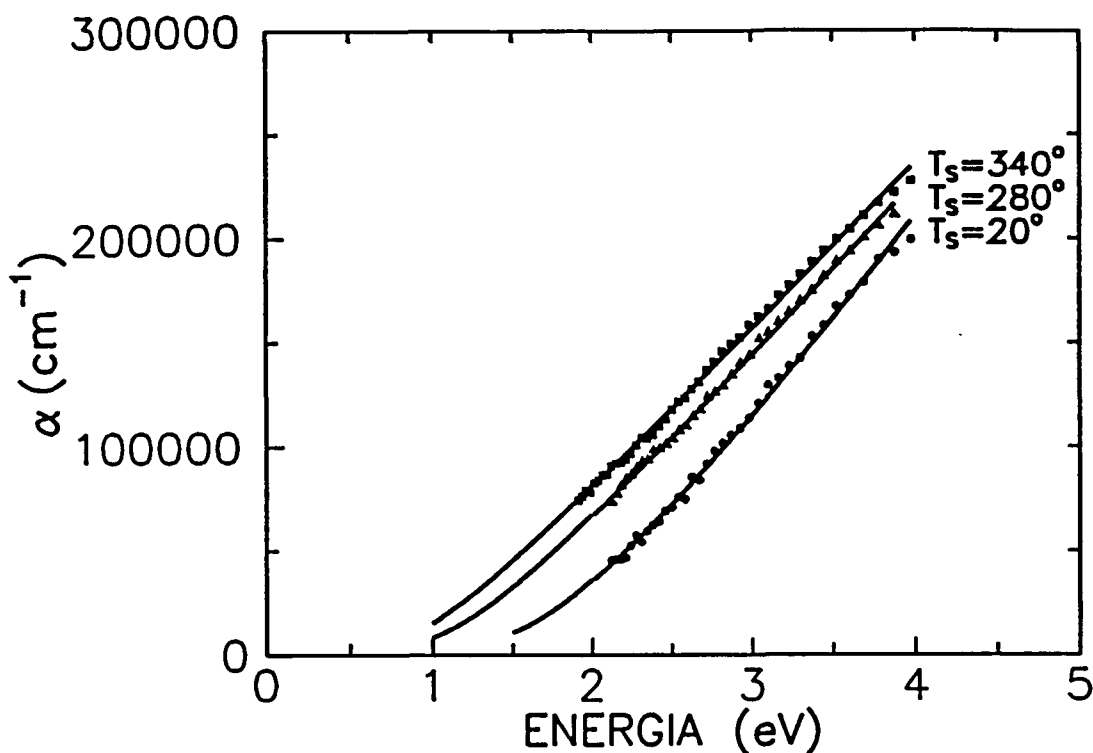


Figura IV.1.15- Espectros experimentales de α (puntos) de tres capas de a-C:H obtenidas sobre c-Si y con las condiciones de la Tabla IV.I. Las líneas continuas corresponden a los espectros calculados considerando una distribución de tamaños de agrupamientos graffíticos, aplicando el modelo de Robertson-O'Reilly según se ha descrito en el apartado III.2.c.

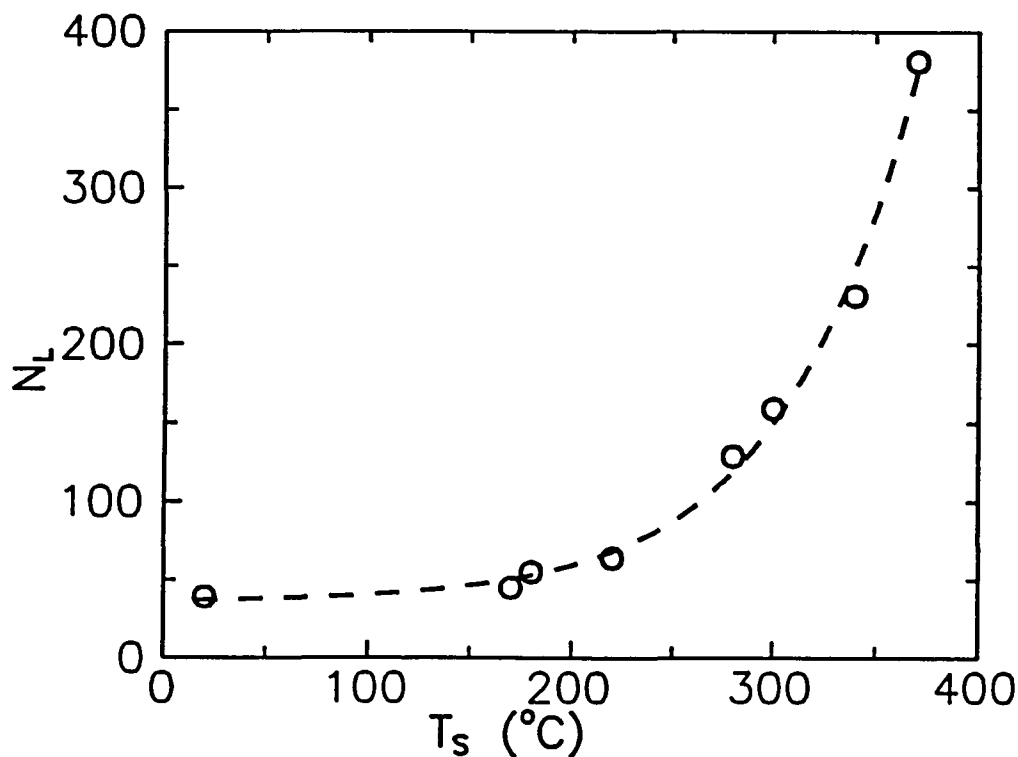


Figura IV.1.16- Dependencia del número de ciclos en el agrupamiento graffítico mayor, N_L , con la temperatura de sustrato, T_s , de las capas de a-C:H depositadas sobre c-Si (Tabla IV.I). La línea de trazos corresponde al ajuste exponencial según se ha descrito en § IV.1.b.

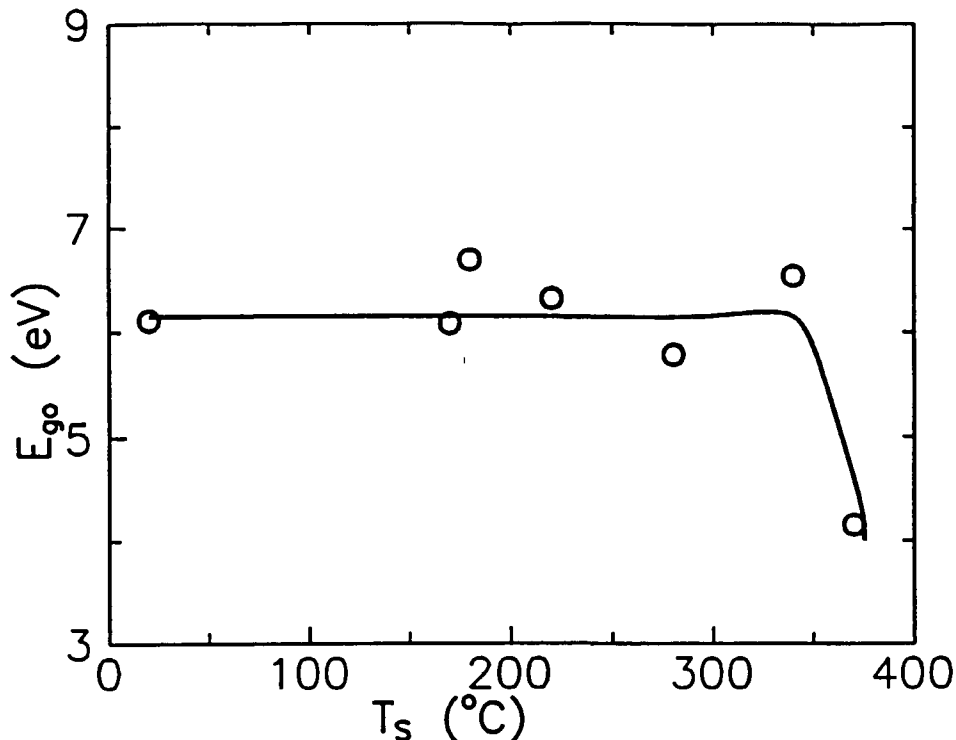


Figura IV.1.17- Valores calculados de E_{go} , gap asociado a un agrupamiento de un solo ciclo, en función de la temperatura de sustrato, T_s , de las capas de a-C:H depositadas sobre Si cristalino con las condiciones de depósito especificadas en la Tabla IV.I.

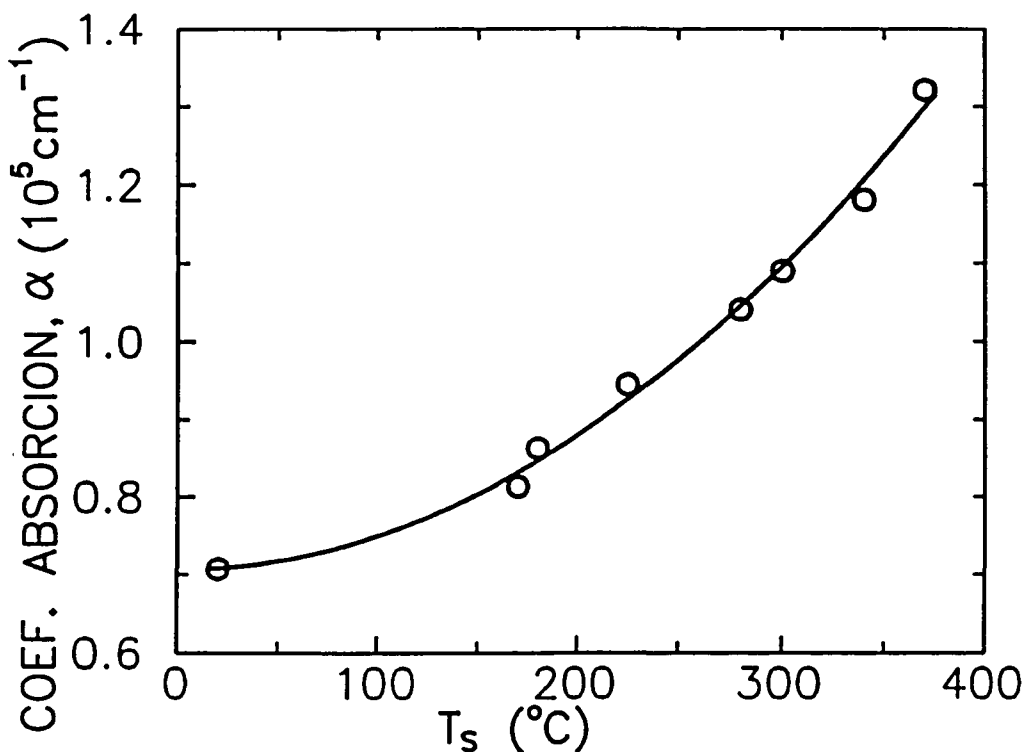


Figura IV.1.18- Dependencia del coeficiente de absorción, α , a 2.5 eV, en función de la temperatura de sustrato, T_s , para capas de a-C:H sobre c-Si (Tabla IV.I).

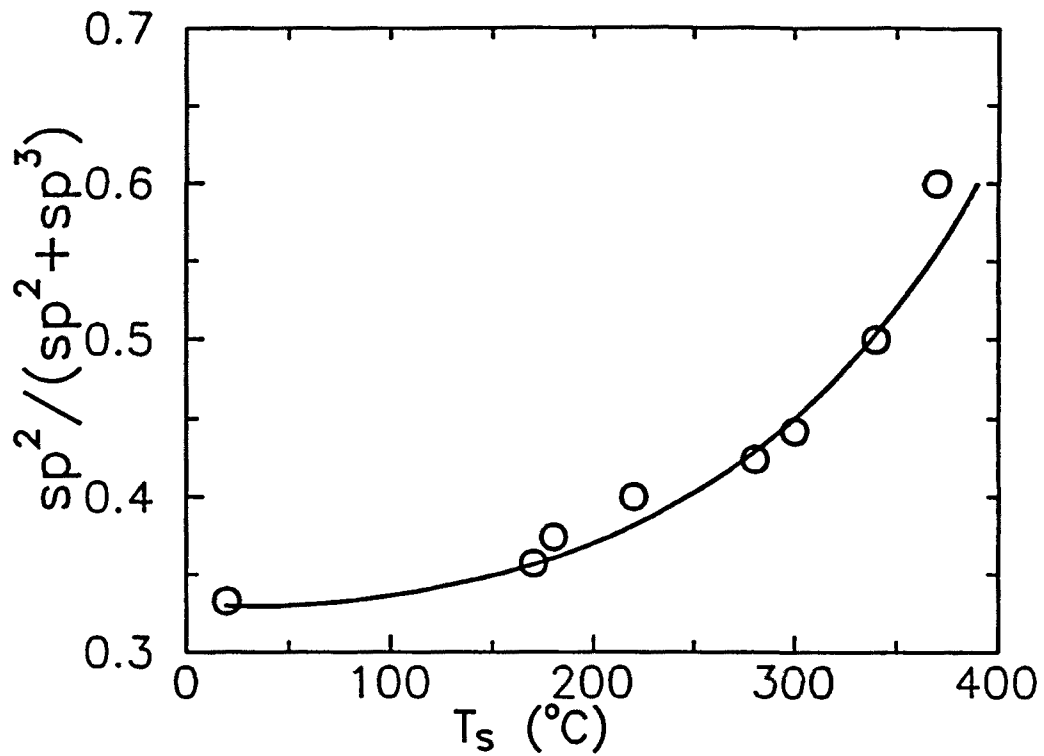


Figura IV.1.19- Proporción de enlaces sp^2 en función de la temperatura de sustrato, T_s , de las capas de a-C:H depositadas sobre c-Si (Tabla IV.I). Cálculo efectuado a partir de las medidas de espectroscopía IR [Serra *et al.* 1991b].

IV.1.c. Efecto del tipo de sustrato

En una descarga rf, la interacción entre el plasma y el sustrato es un fenómeno muy complejo que puede afectar tanto al crecimiento del a-C:H como a las propiedades mecánicas de las capas: adherencia y tensión. De este modo, el comportamiento del sustrato depende de su estructura, de su estado químico y de la temperatura [Kersten y Kroesen 1990]. Se han realizado pruebas de crecimiento sobre diversos sustratos: aceros, Al, c-Si, Corning 7059 y vidrio lima [Serra 1991]. Los resultados indican que la adherencia sobre acero es muy débil, pero que es muy buena sobre c-Si, y aceptable sobre vidrio y Corning y Al. Las propiedades ópticas de las capas se han podido estudiar para las muestras obtenidas sobre sustratos de c-Si, vidrio y Corning ya que presentan un estado de superficie suficientemente especular.

Hemos analizado la influencia del tipo de sustrato en las propiedades ópticas de las series de capas crecidas a diferente T_s . Dada la dificultad en la medida de la temperatura en la superficie de la muestra durante el depósito, cabe esperar efectos debidos a diferentes T_s a causa de las muy distintas conductividades térmicas del c-Si ($117 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) y del vidrio (Corning 7059 o vidrio lima) que es $\sim 1.5 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Se ha observado que a bajas temperaturas de sustrato, inferiores a 200°C , las propiedades ópticas de las capas son independientes del sustrato (c-Si, Corning, vidrio). Esto podría ser debido a que en las condiciones de tensión de autopolarización y presión indicadas en la Tabla IV.I, y sin calentar el portasustratos, el bombardeo iónico es suficiente para mantener los sustratos a 170°C , con lo cual todas las capas estarían a temperaturas muy similares. Los resultados de las capas depositadas sobre Corning y vidrio para temperaturas de sustrato más elevadas, se diferencian de los correspondientes a sustratos de c-Si. Esta diferencia podría asociarse a las distintas conductividades térmicas de los sustratos. Esto puede observarse al comparar las dependencias del índice de refracción (Figs. IV.1.2 y IV.1.20), del coeficiente de extinción (Figs. IV.1.3 y IV.1.21), y del gap óptico (Figs. IV.1.12 y IV.1.22), donde se observa que las capas depositadas sobre Corning y sobre vidrio apenas presentan diferencias entre sí.

Pese a las diferencias observadas entre los substratos utilizados, los resultados de la caracterización óptica de las capas de a-C:H señalan el mismo proceso de evolución hacia un material más grafitico conforme aumenta la temperatura del substrato, sea cual sea el material sobre el que se depositan. Así puede verse, en la Fig. IV.1.23, que el máximo de la función de pérdidas, asociado a los enlaces grafiticos, aumenta con T_s desde 0.125 hasta 0.175 para las capas obtenidas sobre Corning y sobre vidrio y, como podemos observar al comparar estos resultados con los de la Fig. IV.1.8, las capas depositadas sobre c-Si presentan un comportamiento más grafitico para $T_s=370^\circ\text{C}$. La aplicación del modelo de Robertson-O'Reilly para modelizar el coeficiente de absorción de estas capas, ha mostrado que el tamaño de los agrupamientos grafiticos aumenta desde 40 hasta 300 ciclos/grupo al aumentar T_s desde 20°C hasta 370°C , si bien este aumento es muy lento hasta $T_s=340^\circ$ y espectacular para 370°C , como se aprecia en la Fig. IV.1.24.

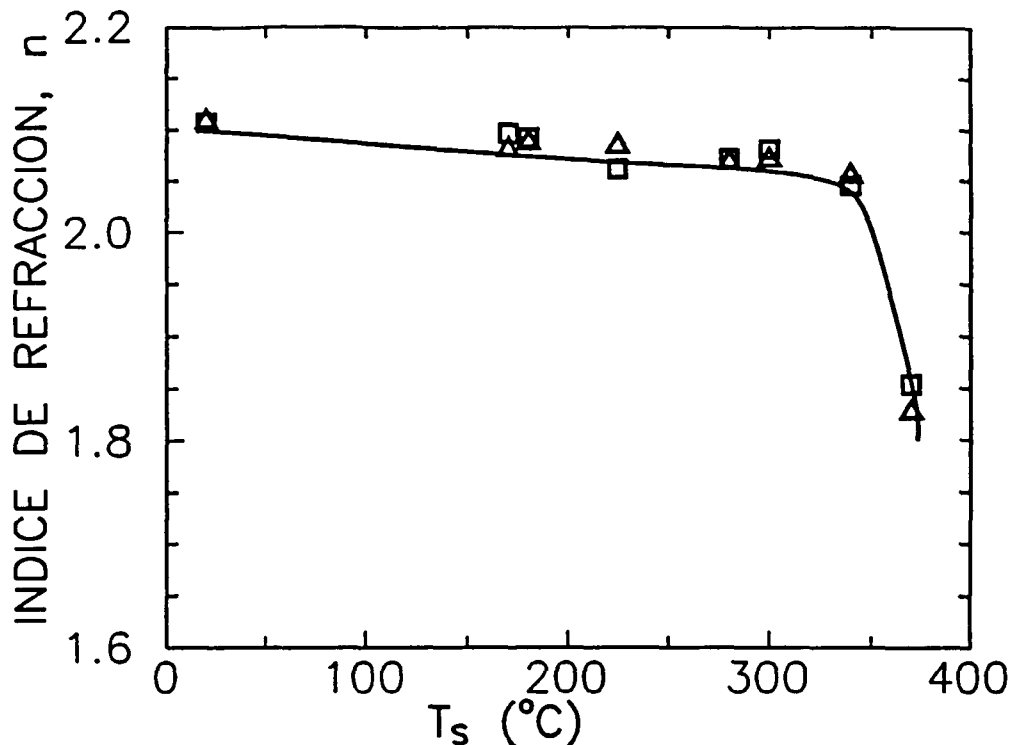


Figura IV.1.20- Dependencia del índice de refracción, a 3.1 eV, de las capas de a-C:H con la temperatura del sustrato, T_s , depositadas sobre Corning 7059 (□) y vidrio (Δ). Las condiciones de depósito aparecen en la Tabla IV.I.

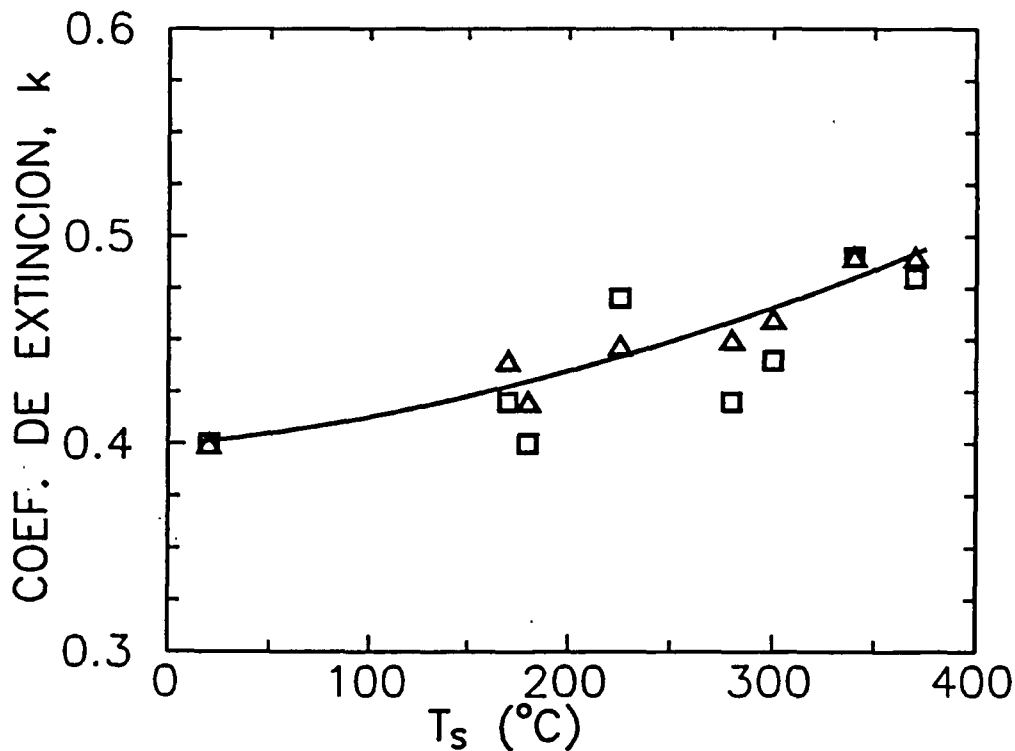


Figura IV.1.21- Dependencia del coeficiente de extinción, a 3.1 eV, de las capas de a-C:H con la temperatura de sustrato, T_s , obtenidas sobre Corning 7059 (□) y vidrio (Δ). Las condiciones de depósito están especificadas en la Tabla IV.I.

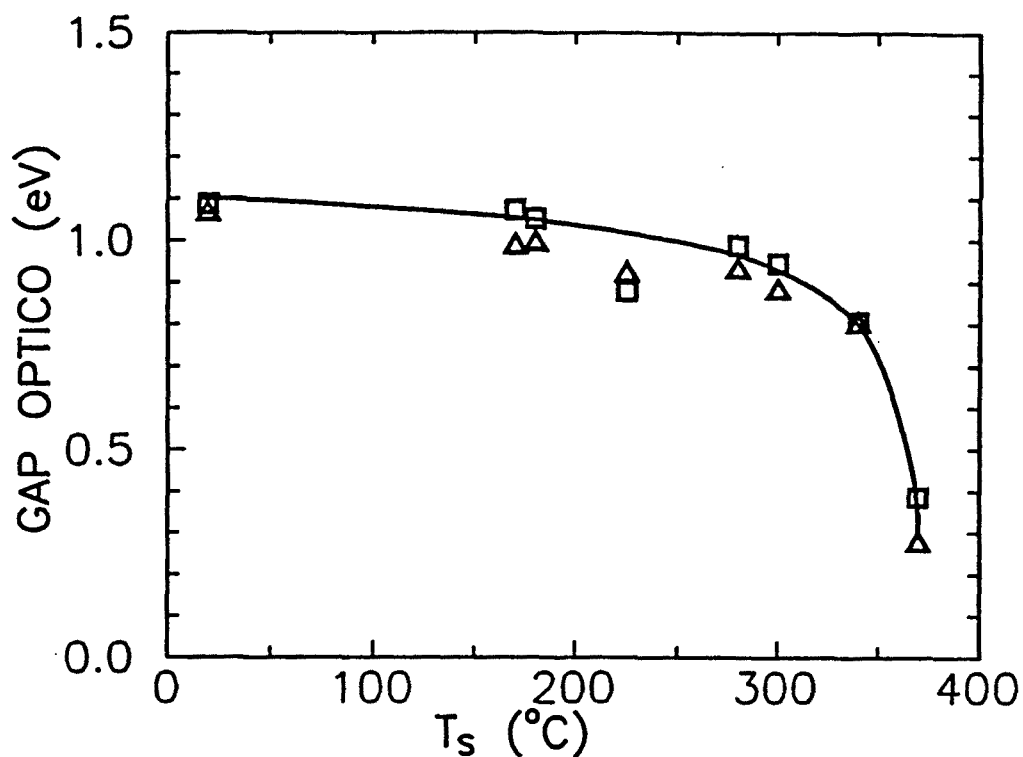


Figura IV.1.22- Energía del gap óptico, E_g , de las capas de a-C:H depositadas sobre Corning (□) y sobre vidrio (△), en función de la temperatura de sustrato, T_s . Las condiciones de depósito aparecen en la Tabla IV.I.

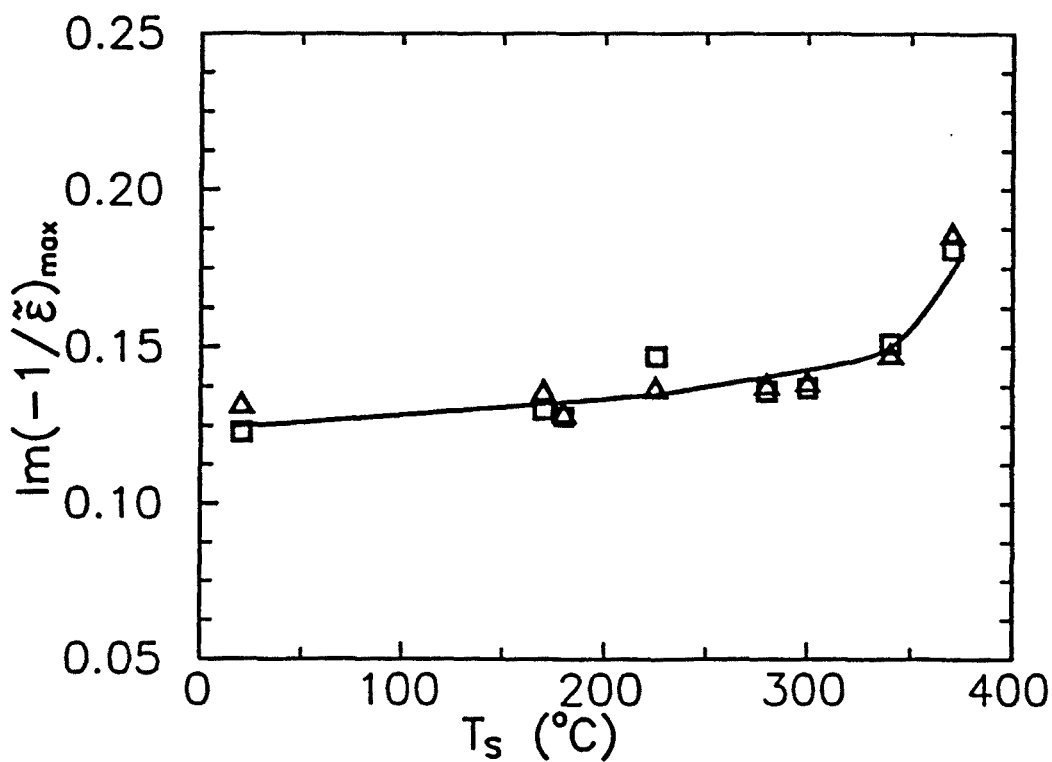


Figura IV.1.23- Máximo de la función de pérdidas, $Im(-1/\epsilon)$ en función de la temperatura de sustrato, T_s , de las capas de a-C:H depositadas sobre Corning 7059 (□) y vidrio (△). Las condiciones de depósito están especificadas en la Tabla IV.I.

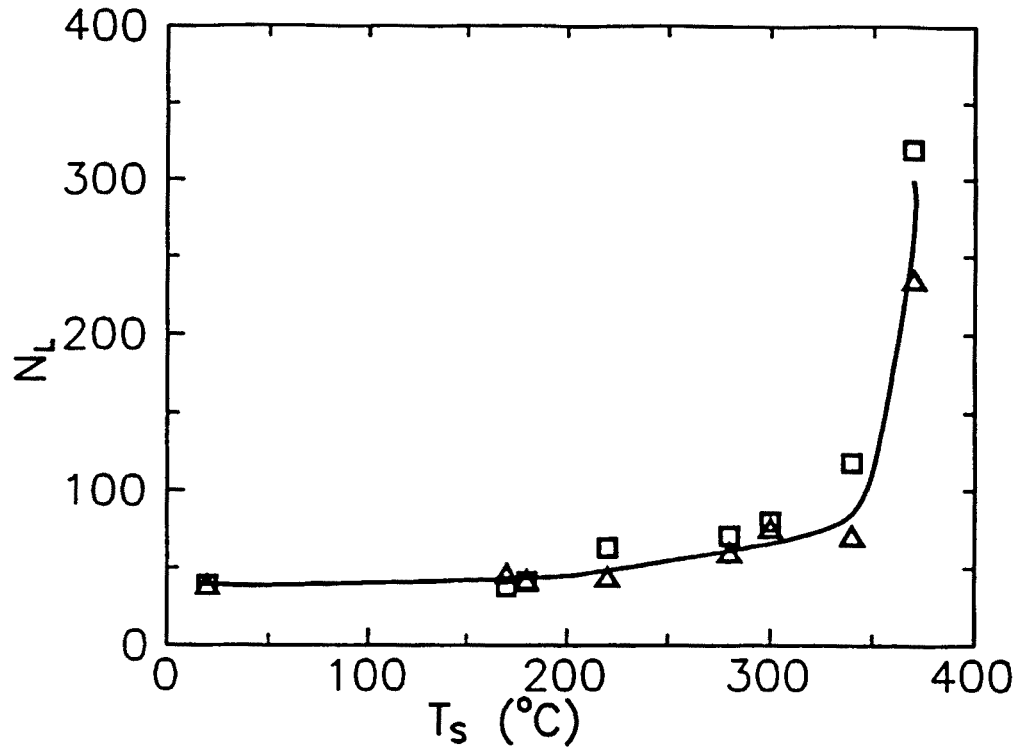


Figura IV.1.24- Dependencia del número de ciclos en el agrupamiento grafitico mayor, N_L , con la temperatura de sustrato, T_s , de las capas de a-C:H depositadas sobre Corning (□) y sobre vidrio (△). Las condiciones de depósito aparecen en la Tabla IV.I.

IV.1.d. Influencia de la temperatura de sustrato

La temperatura de sustrato, T_s , se ha mostrado como un parámetro tecnológico de gran influencia sobre las propiedades ópticas del a-C:H. Las variaciones de la constante dieléctrica reflejan los cambios en la absorción de las capas (Figs. IV.1.4-IV.1.6) [Pascual *et al.* 1991a]. El máximo de la función de pérdidas de energía, asociado a los electrones sp^2 , duplica su valor en el rango de temperaturas estudiado (Fig. IV.1.8). Al aumentar T_s , desde temperatura ambiente hasta 370°C, el gap óptico experimenta un marcado descenso desde 1.1 eV hasta prácticamente anularse (Fig. IV.1.12). Esto es debido a que se desarrollan los agrupamientos grafiticos del material, multiplicando por 10 el número de ciclos hexagonales enlazados sp^2 que los componen (Fig. IV.1.16) [Pascual *et al.* 1991b].

Las variaciones inducidas por la temperatura de sustrato de las capas de a-C:H han sido estudiadas sobre tres sustratos distintos: c-Si, Corning y vidrio. El efecto de T_s ha sido el mismo para todas ellas, para temperaturas inferiores a $T_s=200^\circ\text{C}$. A temperaturas más elevadas aparecen diferentes comportamientos entre las capas crecidas sobre c-Si y las crecidas sobre Corning y vidrio. En las capas depositadas sobre Corning y vidrio, hasta $T_s=300^\circ\text{C}$ las variaciones son muy similares y, a partir de esta temperatura, se producen cambios abruptos. Estas diferencias han sido asociadas a la diferencia de conductividad térmica del c-Si y del vidrio (Corning 7059 o lima).

Del análisis de los resultados de la caracterización mediante elipsometría se puede establecer que, en el rango de temperaturas de sustrato estudiado, 20°C-370°C, las capas de a-C:H experimentan una clara evolución hacia un material más grafitico. Estos resultados han sido corroborados por otras técnicas: la espectrometría de infrarrojo mostró un aumento de la proporción de enlaces sp^2 , la espectroscopía de desorción térmica presentó una disminución del contenido total de hidrógeno en las capas, la conductividad eléctrica aumentó 6 órdenes de magnitud y la dureza de las capas disminuyó a partir de $T_s=200^\circ\text{C}$ [Serra *et al.* 1991b].

La temperatura de sustrato determina la cantidad máxima de energía térmica que

puede ser adquirida por una molécula CH_n que llega a la superficie [Chang 1976, Perrin *et al.* 1979] y, por tanto, determina la descomposición térmica de la misma que libera hidrógeno molecular. A diferencia del Si amorfo, la reacción de descomposición de la molécula de CH_4 y la liberación de hidrógeno molecular es un proceso endotérmico que se ve favorecido por un aumento de T_s , además la energía del enlace C-H (337.2 KJ/mol) es significativamente menor que la del enlace C-C (607 KJ/mol) [Tsai y Bogy 1987], por lo que el primero se elimina con más facilidad, dando lugar a una disminución del contenido de hidrógeno en las capas [Maass 1991, Serra 1991]. Por otra parte, el aumento de T_s favorece el desarrollo de la componente grafitica si se tiene en cuenta que, para el carbono, el enlace sp^2 es más estable que el sp^3 [Angus *et al.* 1986].

Las capas de a-C:H obtenidas en las condiciones de depósito descritas en la Tabla IV.1, presentan buenas propiedades ópticas para temperaturas de sustrato bajas, con débil componente grafitica. Esto abre las posibilidades de aplicación de este material al recubrimiento de sustratos o dispositivos que no resistan temperaturas muy elevadas (mayores que 200°C).

IV.2. LA TENSIÓN DE AUTOPOLARIZACIÓN

En una descarga de rf, los electrones poseen mayor movilidad que los iones positivos, por lo que todas las partes del sistema en contacto con el plasma se polarizan negativamente. En particular, el cátodo adquiere un potencial negativo que se superpone al voltaje rf. Este potencial, conocido como potencial de autopolarización, V_{SB} , es el responsable del bombardeo iónico del sustrato, colocado en el cátodo, siendo un factor determinante de la calidad de las capas [Angus *et al.* 1986]. Con el aumento de V_{SB} , las capas en crecimiento quedan expuestas a un mayor bombardeo iónico, cuyos choques eliminan las especies menos afianzadas en la superficie, como es el caso del hidrógeno débilmente enlazado [Sunil *et al.* 1991].

La geometría del reactor determina la distribución del potencial a través de la relación entre la superficie del electrodo adaptado capacitivamente (cátodo, A_c) y la parte del sistema conectada a masa (ánodo, A_a) de la manera como puede verse en la Fig. IV.2.1, donde está representada la distribución de potenciales en función de la distancia [Bubbenzer *et al.* 1983]. La relación concreta entre los potenciales de las vainas del cátodo y el ánodo (V_c y V_a respectivamente) es [Angus *et al.* 1986]:

$$\frac{V_c}{V_a} = \left(\frac{A_a}{A_c} \right)^m \quad (\text{V.2.1})$$

$$1 \leq m \leq 4$$

En nuestro caso, la geometría del reactor es altamente asimétrica entre el ánodo y el cátodo, con una relación entre sus áreas de ~ 20 , y de la expresión anterior se desprende que se pueden conseguir valores de la tensión de autopolarización elevados. Además, se pueden variar en un amplio margen entre -200 V y -1200 V, dependiendo de la potencia rf suministrada y de la presión de los gases.

Se han caracterizado las capas crecidas sobre sustratos de silicio cristalino (EMR), a fin de determinar la influencia de la tensión de autopolarización sobre las propiedades del a-C:H. La tensión de autopolarización se ha variado sistemáticamente

entre -200 V y -1200 V, a través de la potencia rf suministrada y se han mantenido fijos los otros parámetros de depósito (Tabla IV.IV). Con el objeto de reducir la influencia de la temperatura de sustrato que, como hemos visto en el apartado precedente, es muy importante, se han mantenido los sustratos refrigerados a 20°C.

La caracterización óptica de estas capas se ha realizado mediante el elipsómetro descrito en el Capítulo I, con un ángulo de incidencia de 70.02° y en el rango espectral 1.8 - 5 eV. Cada punto del espectro corresponde al promedio de las medidas resultantes de 50 ciclos del analizador. El estado superficial de las capas de a-C:H, liso y sin sobrecapas, y el hecho de que sean absorbentes en el rango visible-UV, permite la aplicación del modelo de medio semiinfinito (§ II.1) para la determinación de sus parámetros ópticos. En la Tabla IV.V se han recopilado los parámetros ópticos y estructurales determinados a partir de las medidas ópticas de las capas crecidas sobre Si cristalino, para cada tensión de autopolarización.

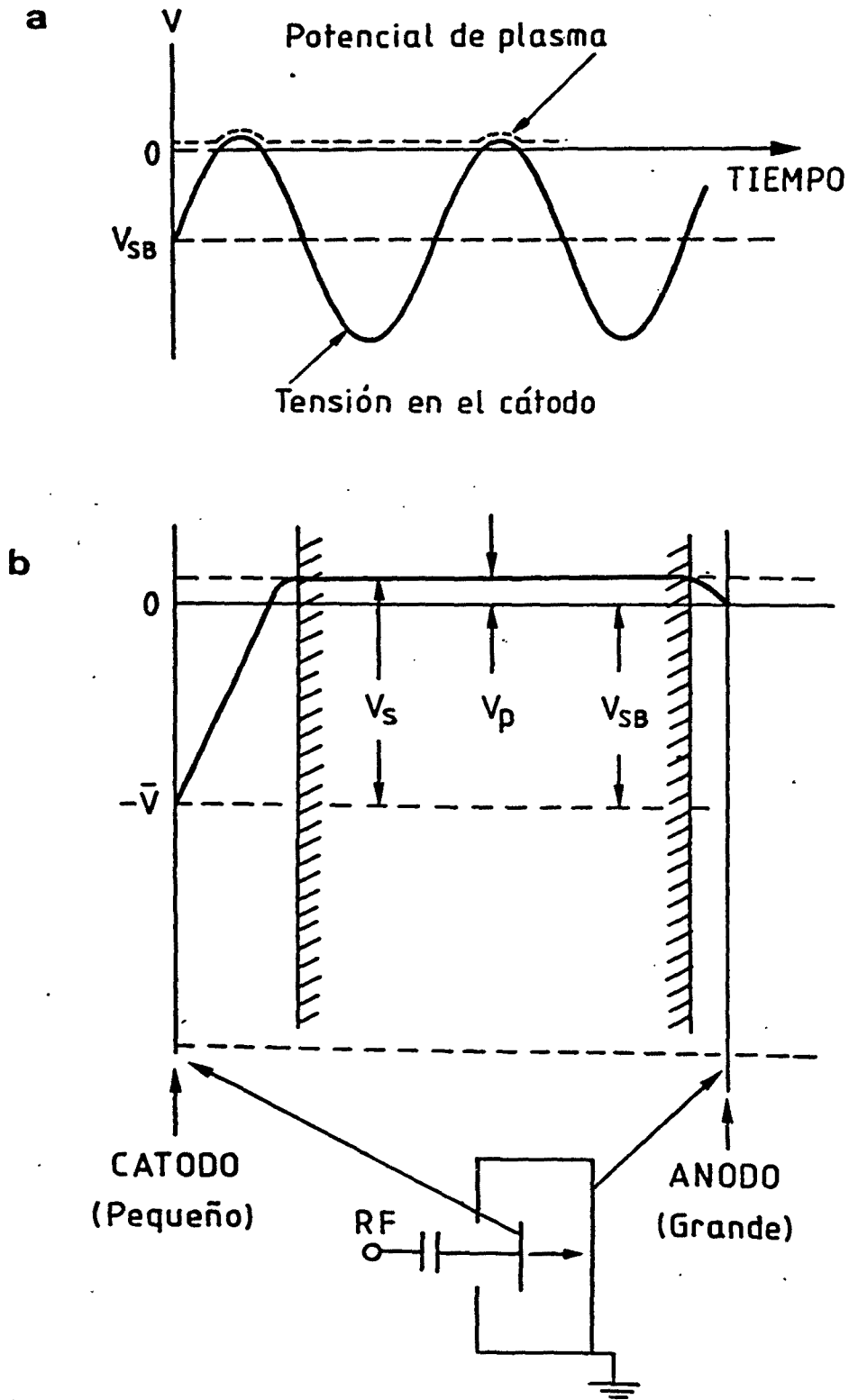


Figura IV.2.1.- a) Potenciales en una descarga rf entre electrodos asimétricos. b) Distribución media de potenciales entre el electrodo de potencia (cátodo) y el ánodo en un plasma de rf. V_s es el potencial de la vaina del cátodo, V_p es el potencial de plasma y V_{SB} la tensión de autopolarización [Bubezzer *et al.* 1983, Vossen y Kern 1991].

Temperatura de sustrato	20°C
Gas	CH ₄ (99.95% pureza)
Presión de CH ₄	2.5 Pa
Flujo de CH ₄	10 sccm
Frecuencia rf	13.56 MHz
Sustrato	Si cristalino

Tabla IV.IV.- Condiciones de depósito de las dos series EMR de capas de a-C:H obtenida variando la tensión de autopolarización, V_{SP} .

Muestra	V_{SP} (V)	Pot (W)	n (3.1eV)	E_g (eV)	N_{max}	N_L	$Im\left(\frac{-1}{\bar{\epsilon}}\right)$	n_{eff}
EMR21	-1200	300	2.023	0.91	17	56	0.139	0.093
EMR14	-950	155	2.034	1.00	17	33	0.138	0.092
EMR15	-750	130	2.079	1.25	17	30	0.121	0.084
EMR16	-650	100	2.114	1.14	18	38	0.120	0.089
EMR28	-500	70	2.128	1.28	21	34	0.108	0.082
EMR18	-450	60	2.118	1.41	19	35	0.112	0.081
EMR17	-300	30	2.090	1.43	17	29	0.112	0.079
EMR22	-200	10	2.078	1.58	21	28	0.099	0.067

Tabla IV.V.- Resultados correspondientes a la caracterización elipsométrica de la serie EMR de capas finas de a-C:H sobre c-Si, obtenidas variando la tensión de autopolarización, V_{SP} , por medio de la potencia rf. Se indica el índice de refracción a 3.1 eV, el gap óptico, E_g , los tamaños del agrupamiento grafítico mayoritario, N_{max} , y del mayor, N_L , el máximo de la función de pérdidas y el número efectivo de electrones de valencia por átomo de carbono a 5 eV, n_{eff} .

IV.2.a. Propiedades ópticas

A partir de las medidas de la constante dieléctrica espectral, $\tilde{\epsilon}(E)$, de las cuales se muestra un ejemplo en la Fig. IV.2.2, se ha determinado el índice de refracción complejo espectral de las capas (§ II.1) en el rango de energías desde 1.8 eV hasta 5 eV. Los valores del índice de refracción de estas capas son altos, por encima de 1.9 en todo el espectro medido, lo cual está asociado a capas con elevado contenido de material tipo diamante [Collins 1989]. No obstante, tanto el índice de refracción como el coeficiente de extinción presentan una clara dependencia con la tensión de autopolarización. Para comparar las capas de esta serie, hemos tomado el valor del índice de refracción a la energía de 3.1 eV, según se observa en la Fig. IV.2.3. Se puede apreciar que el índice de refracción de las capas de a-C:H presenta un máximo para $V_{SB} = -500$ V que señala una densificación del material.

Dentro del espectro de energías medido, el coeficiente de extinción presenta dos zonas claramente distintas, la zona de alta absorción a energías elevadas y la de baja absorción para energías pequeñas. Para comparar los valores del coeficiente de extinción, se ha escogido los valores correspondientes a dos energías 4.1 y 2.75 eV, representativas de estas dos zonas. En la Fig. IV.2.4 se aprecia que el coeficiente de extinción presenta un crecimiento monótono con la tensión de autopolarización, independientemente de la energía, lo que indica que las capas se hacen más absorbentes en todo el espectro.

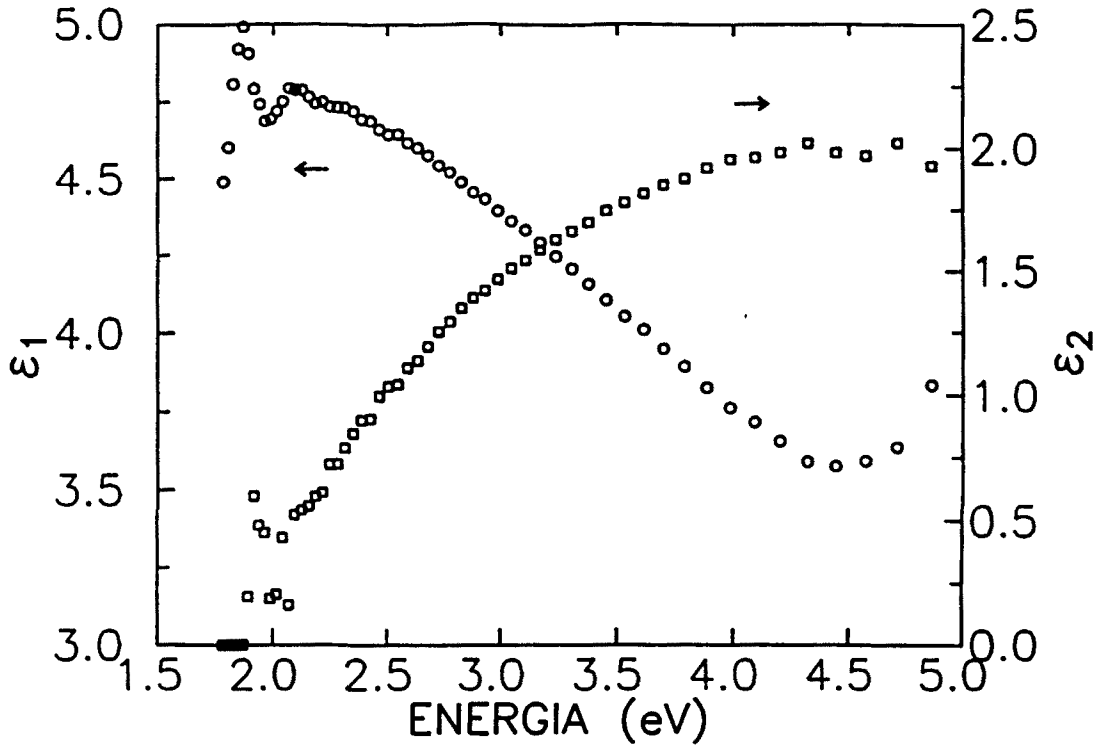


Figura IV.2.2.- Dependencia espectral de la parte real, ϵ_1 , y de la parte imaginaria, ϵ_2 , de la constante dieléctrica compleja de una capa de a-C:H (EMR16), obtenida sobre c-Si y bajo las condiciones de depósito que aparecen en la Tabla IV.IV.

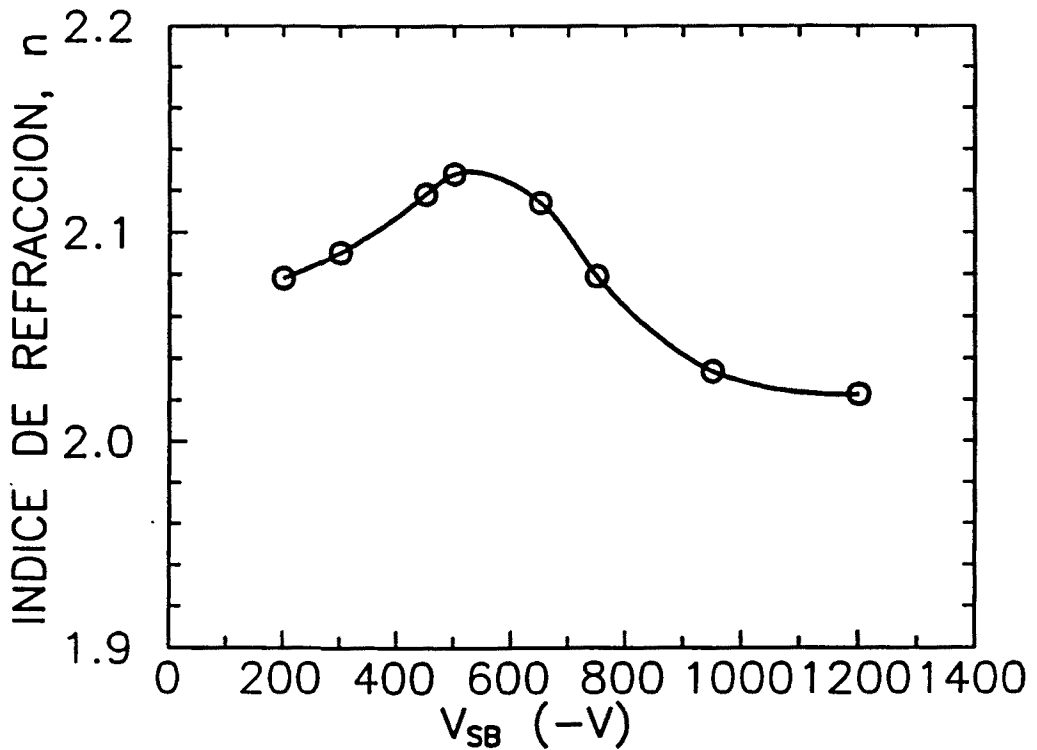


Figura IV.2.3.- Índice de refracción, n , a 3.1 eV, de las capas de a-C:H en función de la tensión de autopolarización, V_{SB} , crecidas sobre sustrato de c-Si y con las condiciones de depósito indicadas en la Tabla IV.IV.

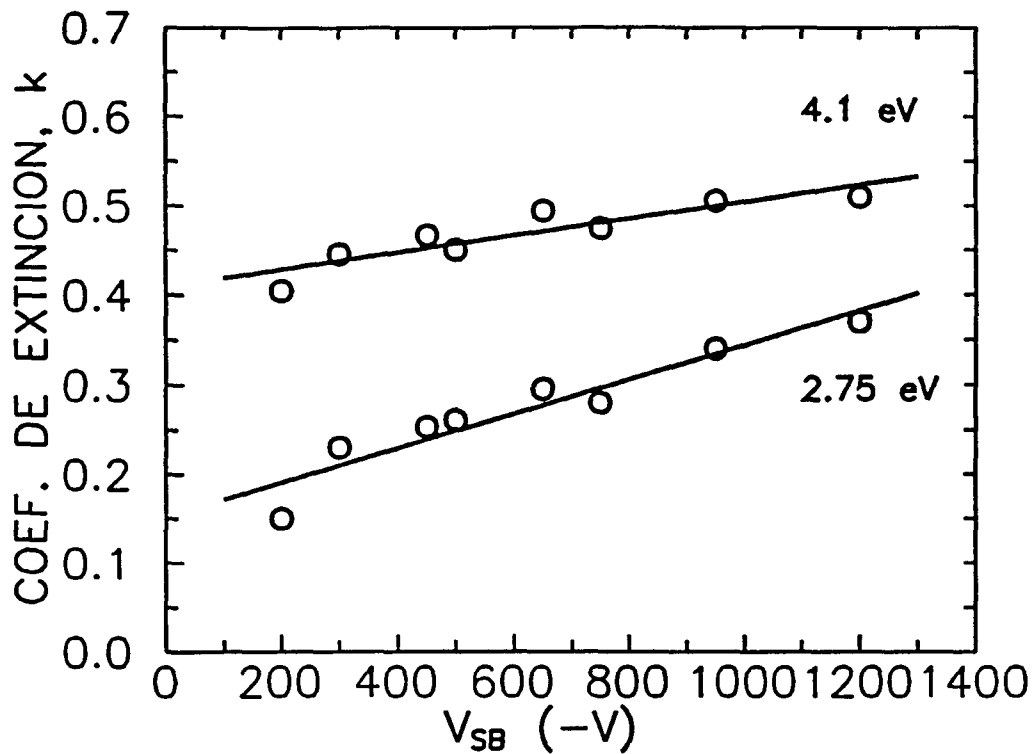


Figura IV.2.4.- Coeficiente de extinción, k , en función de la tensión de autopolarización, V_{SB} , de las capas de a-C:H crecidas sobre c-Si, con las condiciones de depósito indicadas en la Tabla IV.IV. Las dos series de puntos corresponden a las energías 4.1, y 2.75 eV.

Como se ha visto en el Capítulo III, la energía del gap óptico del carbono amorfo hidrogenado (0.5-3 eV) es relativamente baja en comparación con el gap directo del carbono completamente enlazado sp^3 (7.3 eV), incluso para las capas que tienen un elevado contenido de hidrógeno ($\sim 40\%$) [Roberts y Walker 1967, Kaplan *et al.* 1985]. Esta diferencia de valores se debe probablemente al hecho de que el carbono puede formar tanto enlaces con coordinación sp^2 como sp^3 .

La forma que presentan los espectros de absorción es semejante para todas las muestras de a-C:H estudiadas, como se puede apreciar en la Fig. IV.2.5, donde se han representado los correspondientes a las tensiones de autopolarización de -200, -750 y -1200 V. En la zona de bajas energías aparecen las interferencias propias del aumento de la transparencia de las capas. Sin embargo, el gap óptico de las capas de a-C:H depende de las condiciones de preparación, y en especial de la tensión de autopolarización. Así, el aumento del bombardeo iónico, inducido por el incremento de la tensión de autopolarización, hace disminuir el gap óptico al favorecer el crecimiento de las estructuras de carbono sp^2 o sp^3 sobre el de agregados poliméricos ricos en hidrógeno [Robertson y O'Reilly 1987, Barbarossa *et al.* 1990].

Los valores del gap óptico se han calculado aplicando el modelo de Tauc (Ec. II.21) a los espectros del coeficiente de absorción de las capas, como puede verse en la Fig. IV.2.6. La dependencia del gap óptico con V_{SB} , muestra un decrecimiento desde 1.6 eV hasta 0.7 eV al aumentar la tensión de autopolarización desde -200 V hasta -1200 V (Fig. IV.2.7). La pendiente de la expresión de Tauc, B , (Ec. II.21) presenta una disminución desde $1.06 \cdot 10^5$ hasta $8.5 \cdot 10^4$ $(\text{cm} \cdot \text{eV})^{-1}$, representada en Fig. IV.2.8, que podría indicar una variación en la densidad de estados en las bandas [Kaplan *et al.* 1985, Savvides 1987]. El aumento de la densidad de estados π que contribuyen a la absorción queda plasmado, además, en el hecho de que el número efectivo de electrones de valencia por átomo de carbono que contribuyen a las transiciones ópticas, descrito en § III.3.c, aumenta con la tensión de autopolarización. En la Fig. IV.2.9 se ha representado el valor de n_{eff} que corresponde a las transiciones hasta 5 eV, y para calcularlo se ha considerado el peso atómico del carbono, $A=12.011$, y una densidad del material típica de estas capas de a-C:H ($\rho=1.8 \text{ g/cm}^3$).

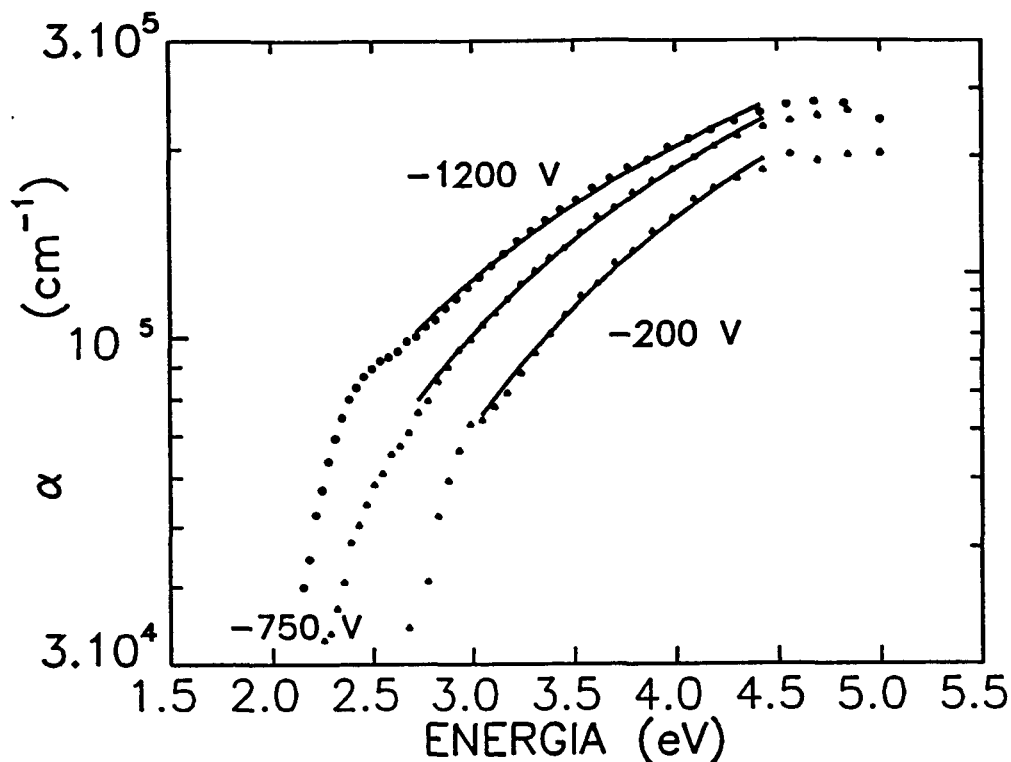


Figura IV.2.5- Espectros en energía de los coeficientes de absorción, α , de tres capas de a-C:H obtenidas sobre c-Si, con las condiciones de depósito indicadas en la Tabla IV.IV, y con las tensiones de autopolarización -200, -750 y -1200 V. Las curvas corresponden al ajuste teórico según el modelo de Robertson y O'Reilly (§ III.2.c).

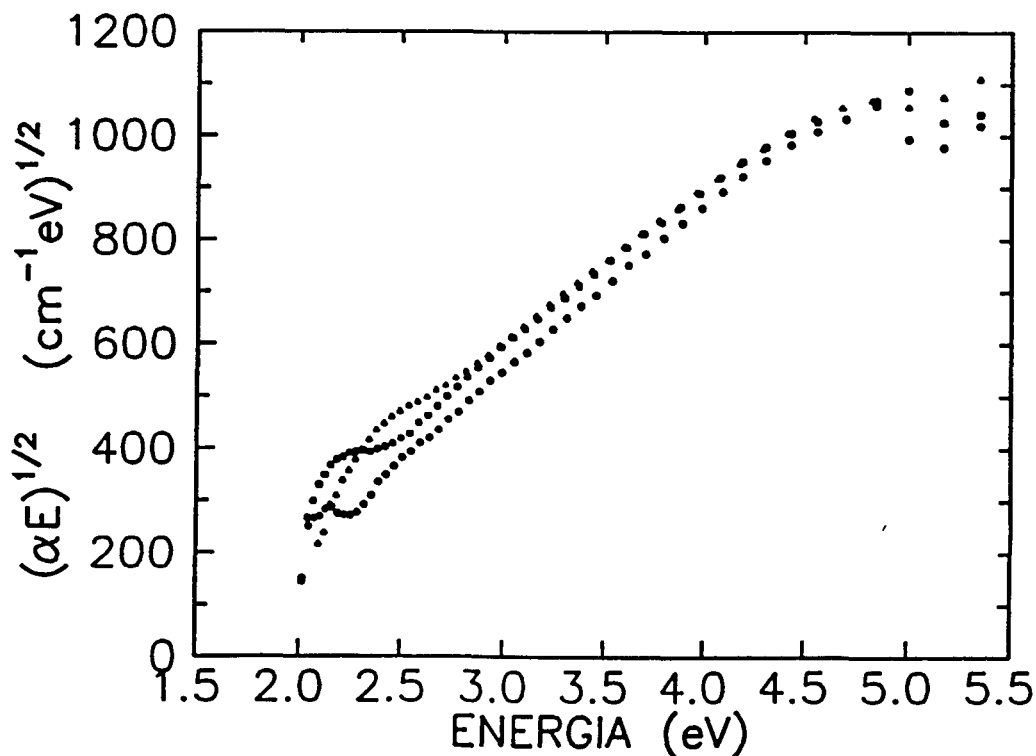


Figura IV.2.6- Representación de Tauc para tres capas de a-C:H depositadas bajo las condiciones de depósito indicadas en la Tabla IV.IV, sobre c-Si, y con las tensiones de autopolarización -750, -950 y -1200 V.

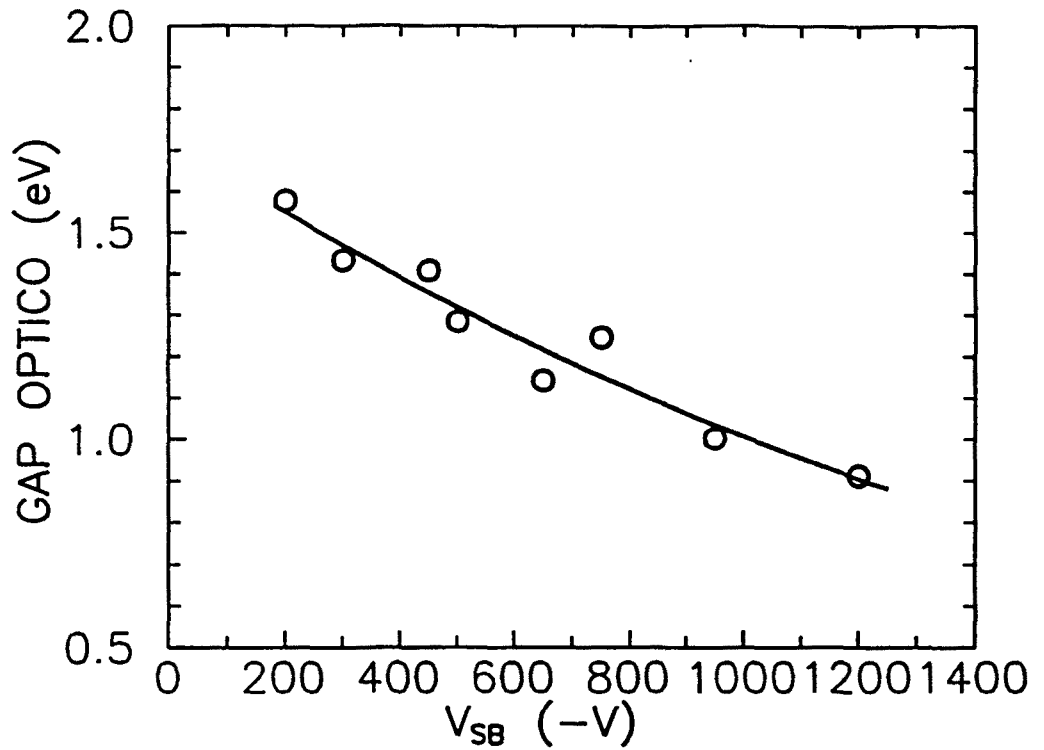


Figura IV.2.7- Dependencia del gap óptico de las capas de a-C:H con la tensión de autopolarización, V_{SB} , crecidas sobre sustrato de c-Si. Las condiciones de depósito aparecen en la Tabla IV.IV.

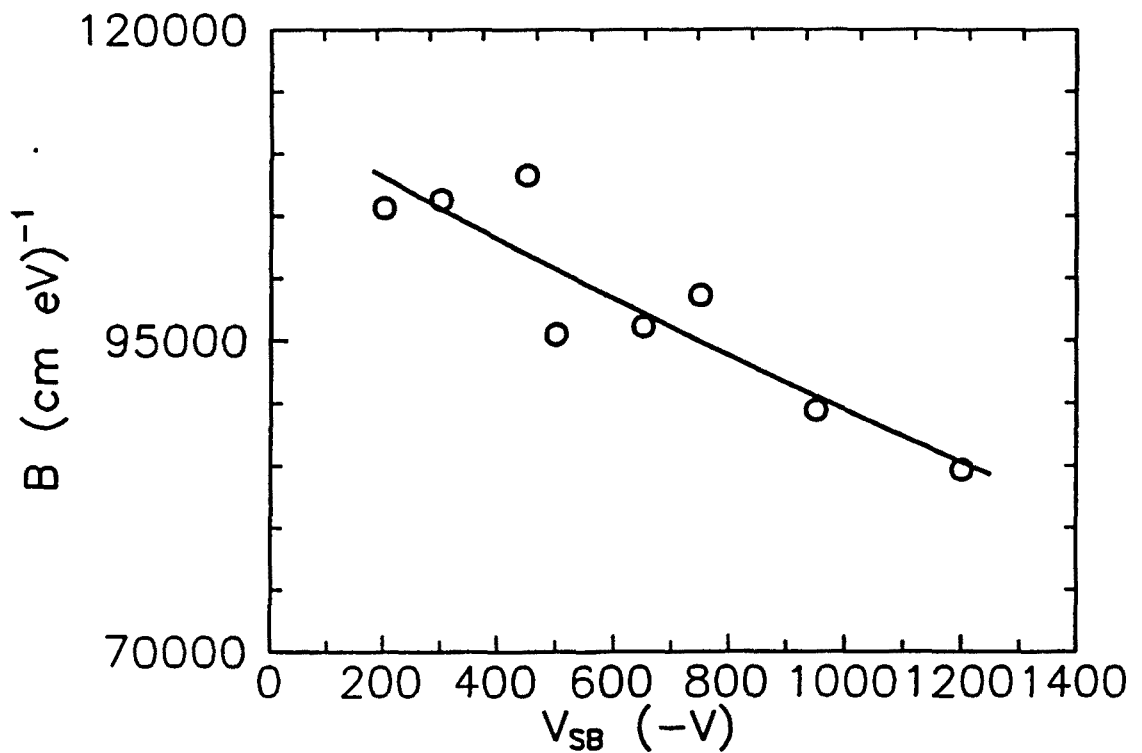


Figura IV.2.8- Dependencia de la pendiente de la expresión de Tauc, B , con la tensión de autopolarización, V_{SB} , para las capas de a-C:H crecidas sobre sustrato de c-Si. Las condiciones de obtención figuran en la Tabla IV.IV.

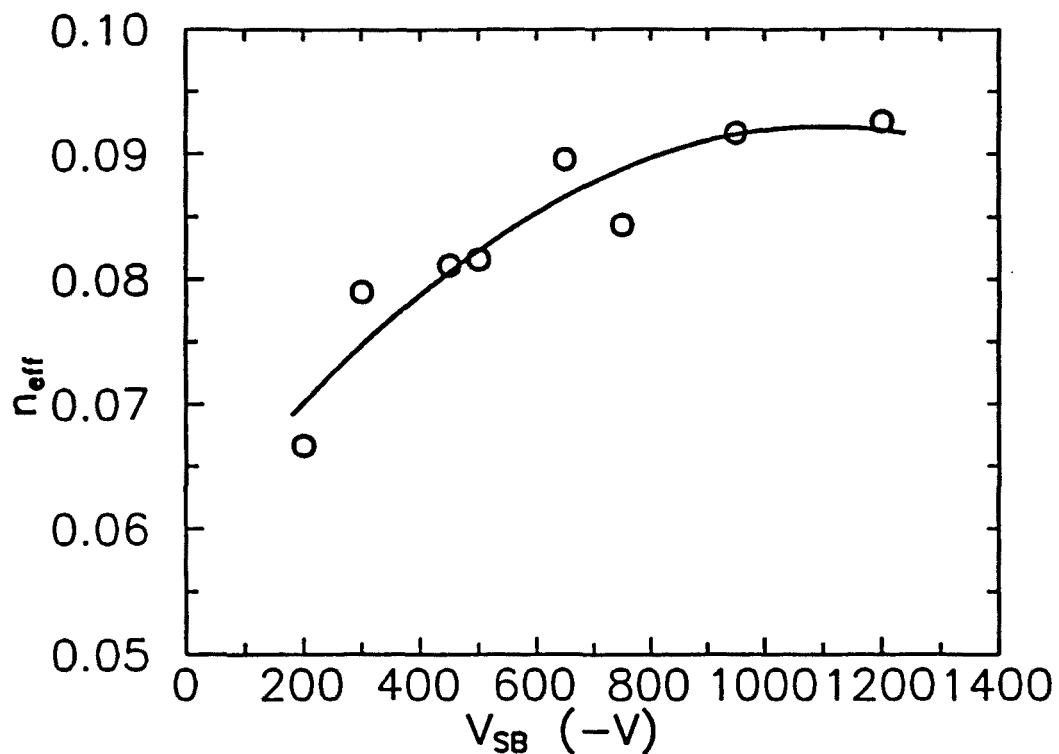


Figura IV.2.9- Número efectivo de electrones de valencia por átomo de carbono que participan en la absorción óptica, n_{eff} , a 5 eV, en función de la tensión de autopolarización, V_{SB} . Las capas de a-C:H han sido obtenidas sobre sustrato de c-Si y bajo las condiciones de depósito que figuran en la Tabla IV.IV.

La Fig. IV.2.10 muestra la función de pérdidas de energía de las capas de a-C:H, obtenida a partir de la ecuación III.15, que presenta un máximo dentro del rango de energías medido. El valor de este máximo se ha representado en la Fig. IV.2.11 en función de la tensión de autopolarización, y se observa que aumenta desde 0.10 hasta 0.15 al aumentar la tensión de autopolarización. Puesto que la presencia de este pico, centrado alrededor de 4.5 eV, viene asociada a la componente grafitica de las capas de a-C:H [Savvides 1987], del hecho que éste aumente se desprende que el contenido grafitico de estas capas crece con el bombardeo iónico, en plasmas de CH₄ puro. Además, hemos observado que este pico se desplaza ligeramente a valores menores de energía, desde 4.55 eV hasta 4.45 eV, como se ve en la Fig. IV.2.12.

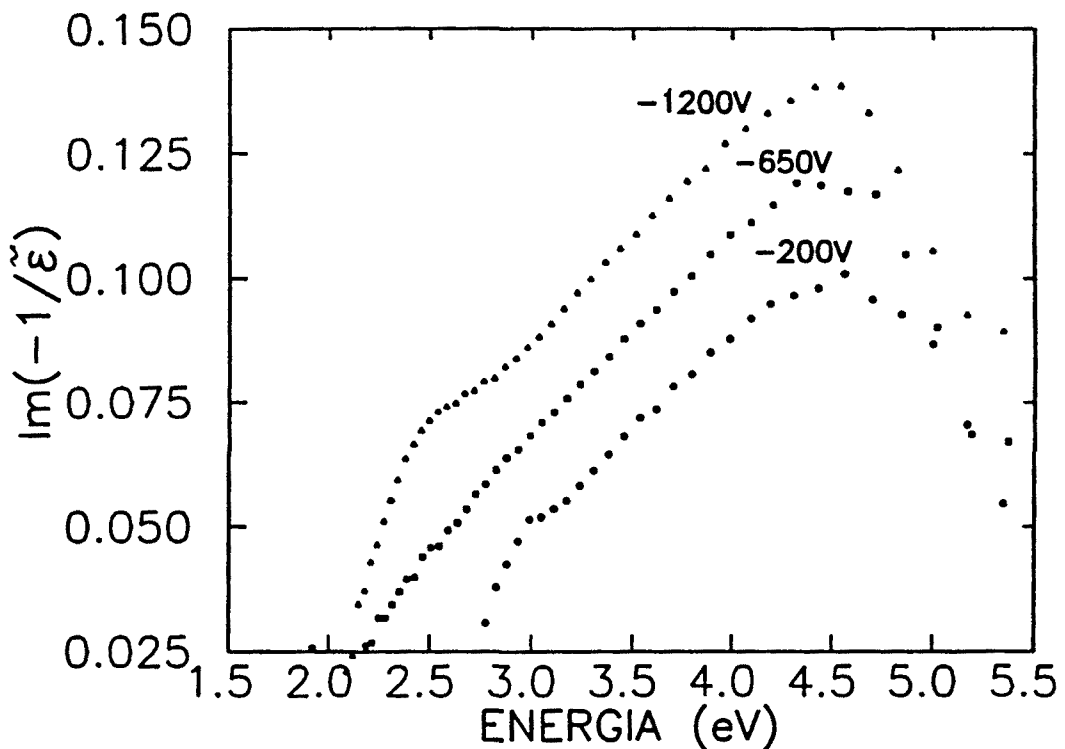


Figura IV.2.10- Representación espectral de la función de pérdidas, $Im(-1/\epsilon)$, de las capas de a-C:H obtenidas sobre c-Si a tres tensiones de autopolarización distintas: -200, -650 y -1200 V. El resto de condiciones de depósito son las mismas y aparecen en la Tabla IV.IV.

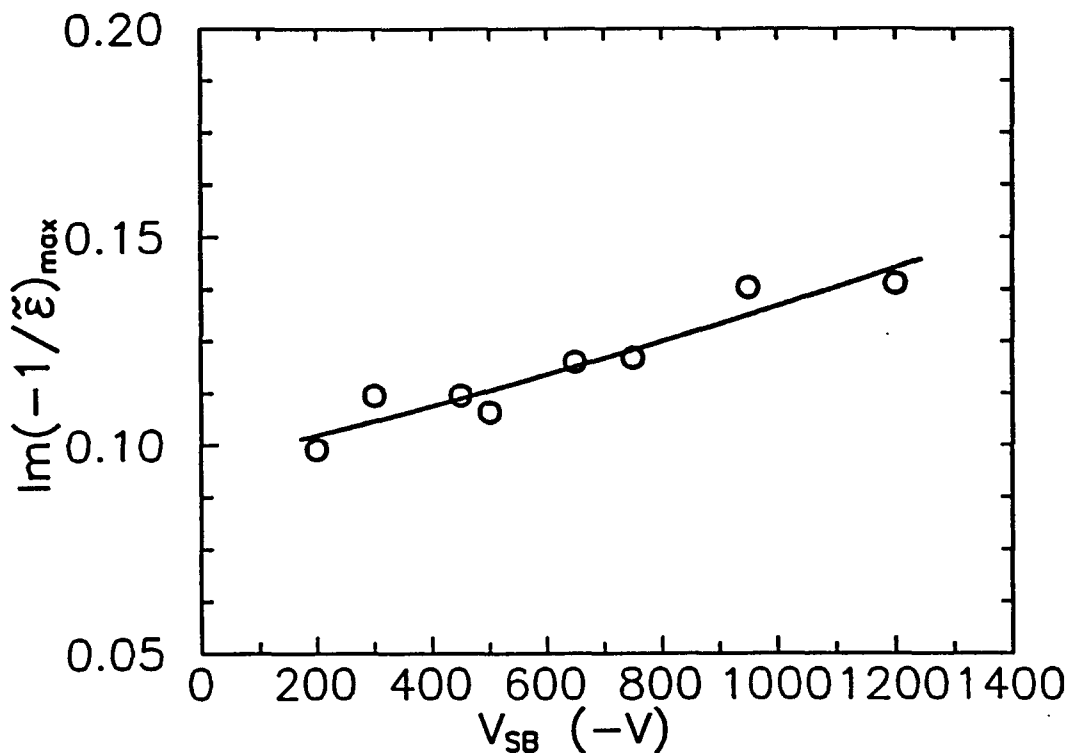


Figura IV.2.11- Máximo de los espectros de la función de pérdidas de energía de las capas de a-C:H depositadas sobre sustrato de c-Si, en función de la tensión de autopolarización, V_{SB} . Las restantes condiciones de depósito aparecen en la Tabla IV.IV.

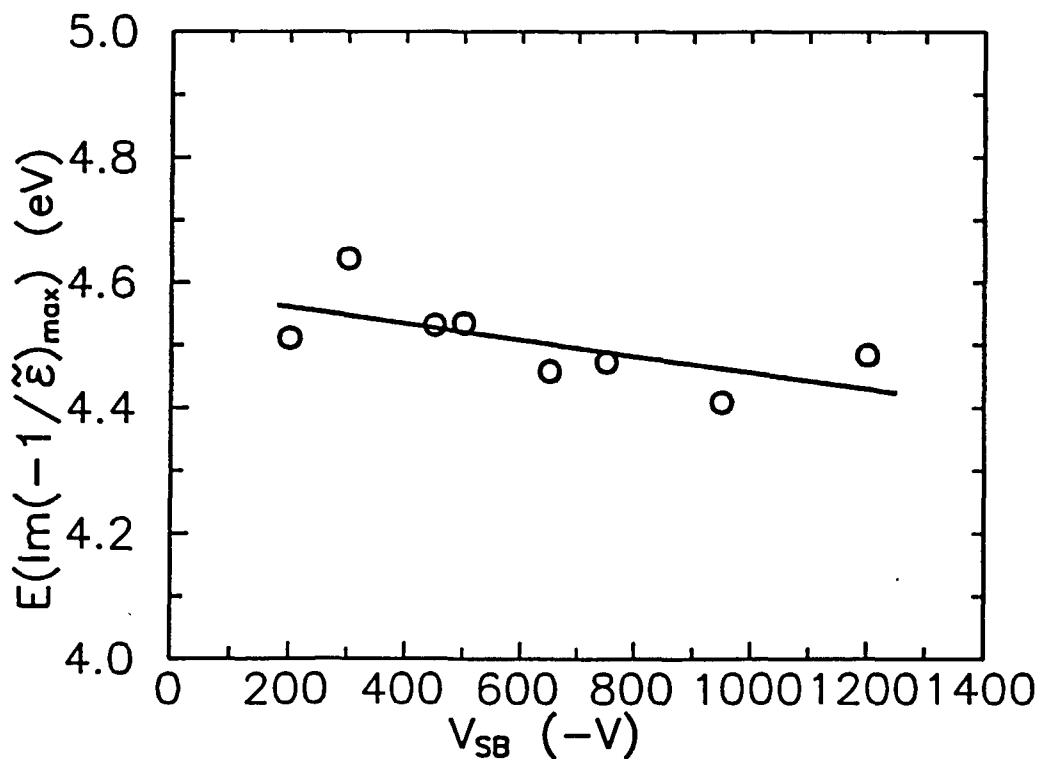


Figura IV.2.12- Energía de la posición del máximo de la función de pérdidas de las capas de a-C:H depositadas sobre sustrato de c-Si, en función de la tensión de autopolarización, V_{SB} . El resto de condiciones de depósito figuran en la Tabla IV.IV.

IV.2.b. Análisis mediante el modelo de Robertson-O'Reilly

La aplicación del modelo de Robertson-O'Reilly (Capítulo III) a las capas de a-C:H obtenidas con distintas tensiones de autopolarización ha proporcionado información estructural de las capas, que consiste en el tamaño de los agrupamientos de ciclos hexagonales más grandes presentes en las capas, el tamaño de los agrupamientos mayoritarios y el gap óptico asociado a un solo ciclo de carbono. El tamaño de los agrupamientos más grandes, N_L , de ciclos hexagonales de enlaces sp^2 (ciclos grafiticos) presentes en estas capas se mantiene en unos valores superiores a 25 ciclos hasta $V_{SB} \sim -1000$ V, mientras que aumenta por encima de 50 cuando la tensión de autopolarización crece hasta -1200 V, como se puede apreciar en la Fig. IV.2.13. El valor de la tensión de autopolarización influye muy poco en el tamaño del agrupamiento de ciclos hexagonales mayoritaria, N_{max} , que se mantiene entre 16 y 21 ciclos aromáticos en las capas crecidas sobre c-Si, y esto se observa en la Fig. IV.2.14.

El valor de E_{go} (Ec. III.18), gap óptico asociado a un solo ciclo (Fig. IV.2.15), disminuye al aumentar la tensión de autopolarización y, por otra parte, en la Fig. IV.2.16 se ha indicado la variación de la microdureza Vickers [Serra *et al.* 1991a]. Estos resultados indican la existencia de tres tipos de material. Las capas de a-C:H obtenidas con los valores más bajos de la tensión de autopolarización presentan los contenidos más elevados de componente polimérica, y presentan menor microdureza (Fig. IV.2.16), menor índice de refracción (Fig. IV.2.3) y mayor energía del gap óptico (Fig. IV.2.7). El ajuste de los valores experimentales del coeficiente de absorción correspondiente a estas capas poliméricas conduce a que el valor de E_{go} sea mayor al valor propuesto de 5.8 eV. Para las capas obtenidas a valores medios de la tensión de autopolarización, los valores calculados de E_{go} concuerdan con el valor propuesto por Robertson y O'Reilly [1987], que es 5.8 eV, y están dentro del margen de variación indicado por Compagnini *et al.* [1990], quienes calculan valores de este parámetro de hasta 4.4 eV, además, estas capas presentan un máximo de microdureza (Fig. IV.2.16). Los valores elevados de la tensión de autopolarización, conducen a capas con mayor contenido grafitico y a valores de E_{go} próximos al del grafito (4.5 eV) [Compagnini *et al.* 1990] con una disminución de la microdureza (Fig. IV.2.16).

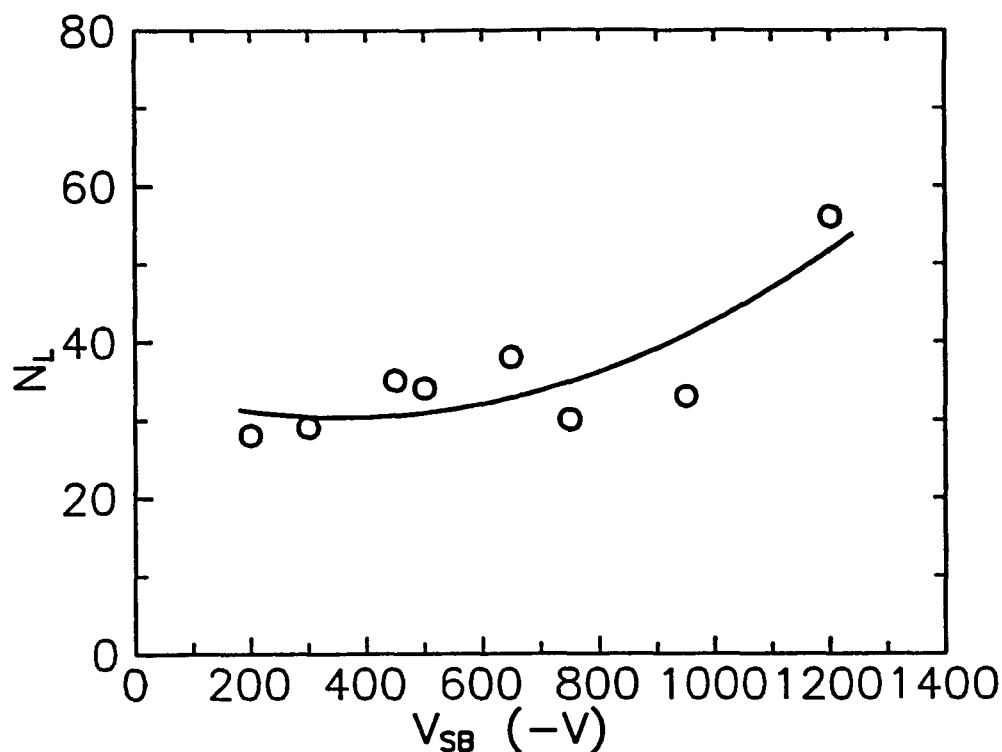


Figura IV.2.13- Número de ciclos aromáticos en los agrupamientos hexagonales de enlaces sp^2 de mayor tamaño, N_L , calculado a partir del modelo Robertson-O'Reilly (§ III.2.c), en las capas de a-C:H obtenidas sobre sustrato de c-Si, representados en función de la tensión de autopolarización, V_{SB} , y bajo las condiciones de depósito que aparecen en la Tabla IV.IV.

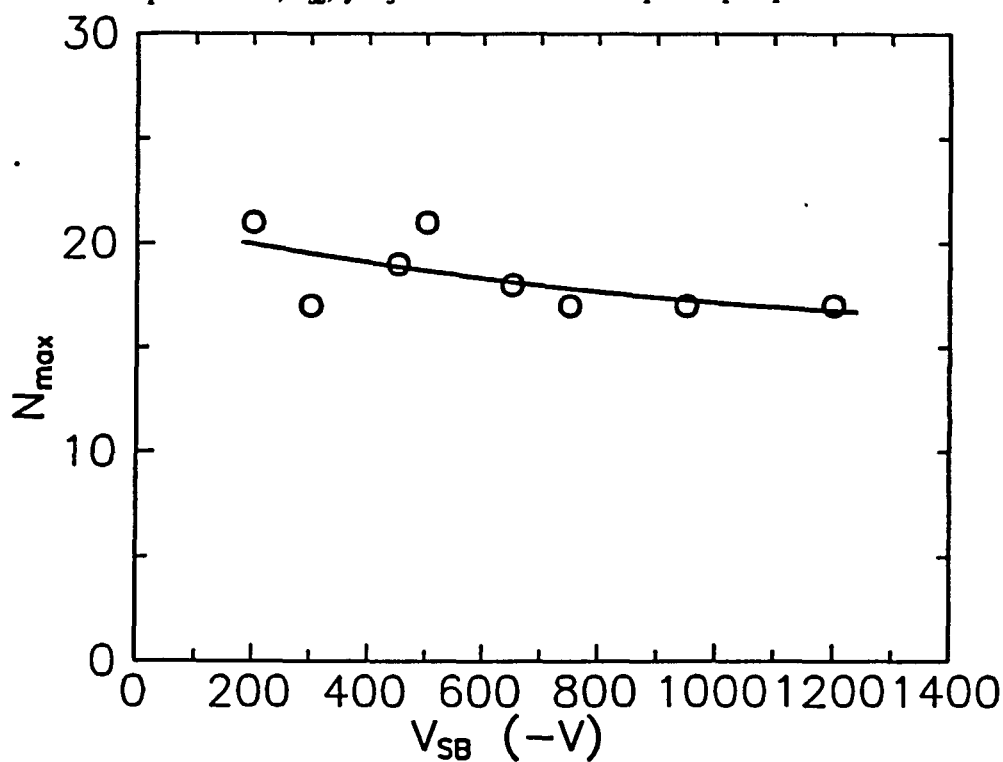


Figura IV.2.14- Tamaño del agrupamiento sp^2 mayoritario, N_{max} , en función de la tensión de autopolarización, V_{SB} , las capas de a-C:H sobre sustrato c-Si, calculado a partir del modelo de Robertson-O'Reilly (§ III.2.c). Las condiciones de depósito aparecen en la Tabla IV.IV.

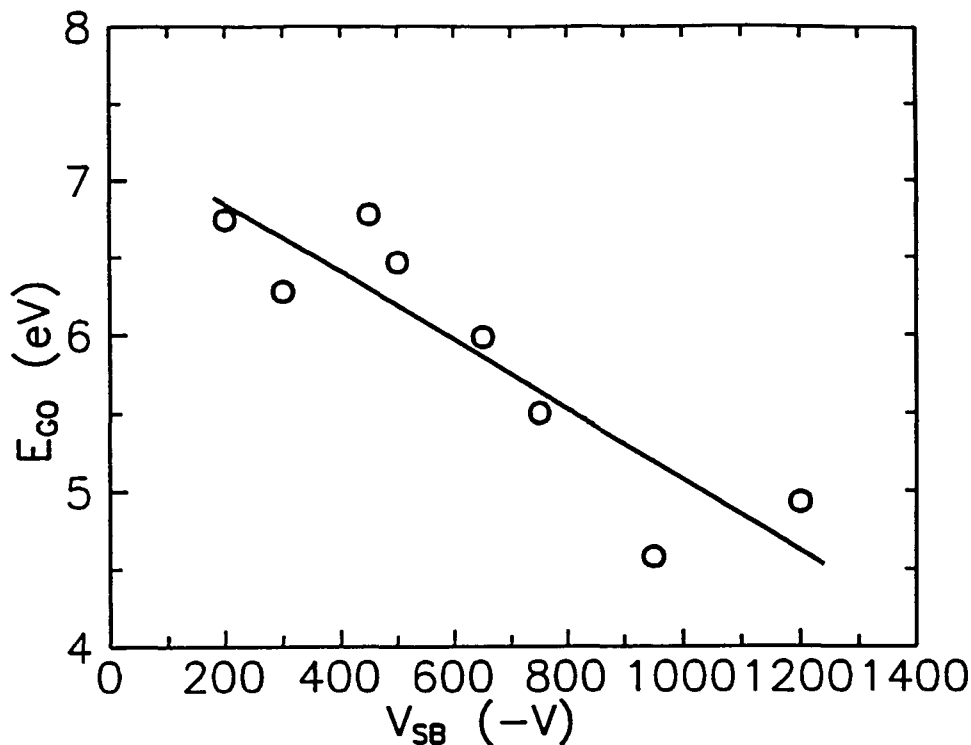


Figura IV.2.15- Gap asociado a un agrupamiento de enlaces sp^2 con un solo ciclo hexagonal, E_{go} , calculado a partir del modelo de Robertson-O'Reilly, para las capas de a-C:H obtenidas sobre sustrato de c-Si, representado en función de la tensión de autopolarización, V_{SB} , y bajo las condiciones de depósito que aparecen en la Tabla IV.IV.

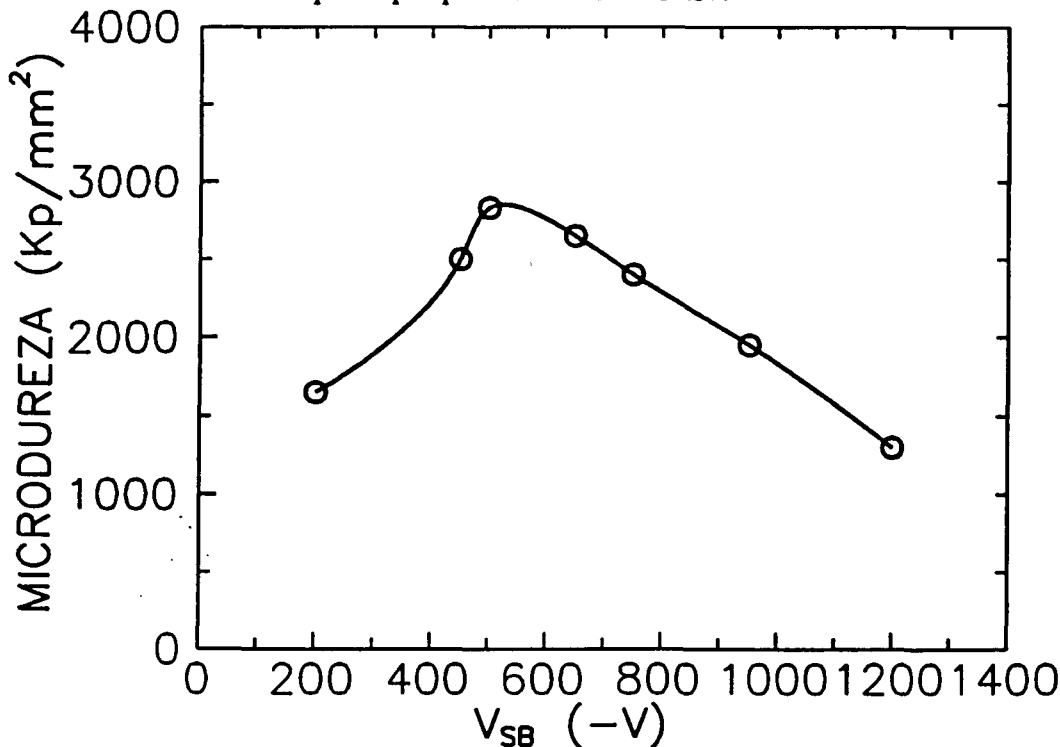


Figura IV.2.16- Microdureza en función de la tensión de autopolarización, V_{SB} , de las capas de a-C:H depositadas sobre sustrato c-Si y con las condiciones de depósito aparecen en la Tabla IV.IV [Serra *et al.* 1991a]

IV.2.c. Efecto de la tensión de autopolarización

La tensión de autopolarización está asociada a la energía de los iones incidentes sobre la capa en formación, y su aumento provoca una mayor eliminación de las especies más débilmente enlazadas. A partir de nuestros resultados se desprende que las propiedades ópticas de las capas de a-C:H, obtenidas sobre c-Si a distintas tensiones de autopolarización, son muy sensibles a este parámetro tecnológico.

Las medidas del contenido de hidrógeno enlazado de las muestras depositadas sobre de c-Si (EMR), mediante espectroscopía de IR, indican un marcado descenso al aumentar V_{SB} [Serra *et al.* 1991a]. Por otra parte, los resultados de las medidas ópticas presentan un descenso del gap óptico. Estos resultados concuerdan con la dependencia lineal entre el gap óptico y el contenido de hidrógeno encontrada por Dischler *et al.* [1983b].

Al aumentar V_{SB} , aumenta la contribución de la estructura tipo grafito, como se refleja en la función de pérdidas (Fig. IV.2.11), el número efectivo de electrones de valencia por átomo de carbono que participan en la absorción (Fig. IV.2.9) y en el tamaño de los agrupamientos grafiticos (Fig. IV.2.13). Por otra parte, al aumentar la tensión de autopolarización hasta $V_{SB}=-500$ V se produce un incremento del índice de refracción (Fig. IV.2.3), acompañado por el aumento de la microdureza (Fig. IV.2.16) y de la relación entre el número de enlaces sp^3 y sp^2 [Serra *et al.* 1991a].

A partir de $V_{SB}=-650$ V, se produce una evolución distinta. Si bien el gap óptico continua disminuyendo debido a un aumento de la contribución grafitica, la elevada energía de impacto de los iones provoca una degradación del material. Disminuyen la densidad y la dureza, y la componente tipo grafito aumenta a expensas de la de tipo diamante.

A la vista de estos resultados parece que el bombardeo iónico asociado a la tensión de autopolarización provoca la eliminación del hidrógeno de la capa. Este efecto explicaría por una parte la disminución del gap óptico asociada a la disminución del

contenido de hidrógeno, y por otra parte el incremento de la componente gráfica y la componente diamante a expensas de la componente polimérica, tal como indican el aumento de la densidad de electrones π y el incremento del índice de refracción. Esta interpretación está en concordancia con los resultados de microdureza y de análisis infrarrojo [Serra *et al.* 1991a]. Estos resultados permiten establecer un valor óptimo de V_{SB} (~ -500 V) que provoca un máximo de la coordinación C-C [Robertson 1991]. Así se pueden considerar tres tipos de material dependiendo de V_{SB} : bajos valores de V_{SB} (~ -200 V) provocan capas blandas con mayor contenido de hidrógeno y de componente polimérica, a moderados valores de V_{SB} (~ -500 V) se obtienen capas duras de a-C:H con predominio de enlace tipo diamante y, para V_{SB} elevadas (~ -1000 V), el enlace predominante es sp^2 , que es el que corresponde a la componente gráfica.

La tensión de autopolarización permite obtener capas de carbono amorfo hidrogenado, crecidas a baja temperatura, con un amplio margen de propiedades ópticas que se pueden adaptar a diversas aplicaciones como recubrimiento protector (IR, electrónica).

IV.3. DILUCIÓN DE METANO CON HIDRÓGENO

Actualmente existe controversia acerca del papel del hidrógeno en la formación de las capas de a-C:H y, en particular, no está claro en qué medida el hidrógeno pasiva los enlaces pendientes o impide los enlaces grafiticos favoreciendo el enlace sp^3 . Pero en general, al aumentar el hidrógeno en la capa, la conversión de localizaciones sp^2 a sp^3 aumenta y, en consecuencia, el número de electrones π decrece [Wang *et al.* 1991]. Aparentemente, la incorporación de hidrógeno pasiva los enlaces pendientes y, en consecuencia, elimina estados de la banda prohibida (Fig. II.3). Una vez han sido eliminados, una incorporación adicional de hidrógeno reduce la densidad de estados grafiticos de las bandas [Kaplan *et al.* 1985, Jansen *et al.* 1985].

Del mismo modo, en el depósito por plasma de rf no está claro cuál es el mecanismo que favorece la incorporación de hidrógeno en la capa, y podría suponerse que una mayor concentración de hidrógeno en el gas de descarga favorecería la incorporación de hidrógeno en las capas en crecimiento. Pero, además, la presencia de hidrógeno podría influir en el grado de disociación del plasma. Zhang y Catherine [1991] han estudiado, mediante espectrometría de masas, la influencia de la mezcla de CH_4 con H_2 o Ar sobre el grado de disociación del metano y han elaborado un modelo teórico que reproduce los resultados experimentales, siempre y cuando la velocidad del gas en el reactor sea menor que la velocidad de difusión del gas y la potencia rf no sea muy elevada. De sus resultados se desprende que el efecto de la mezcla con H_2 en la disociación es menor que el de la potencia de la descarga.

A fin de investigar los cambios en las propiedades de las capas de a-C:H por la dilución de CH_4 con H_2 , se ha depositado una serie de capas sobre sustrato de silicio cristalino (Tabla IV.VI). Se ha variado gradualmente la proporción de H_2 en la mezcla, $CH_4 + H_2$, desde un 0% a un 95%, manteniendo las otras condiciones de depósito fijas.

A pesar de que el ritmo de depósito disminuye al aumentar la proporción de H_2 [Serra *et al.* 1991c], se han obtenido capas de a-C:H sobre c-Si hasta una concentración del 80%, a partir de la cual se produce un ataque del sustrato sin dar lugar a depósito.

Las capas de a-C:H estudiadas en este trabajo (Tabla IV.VI) mantienen su carácter amorfo incluso para las más altas proporciones de H₂ en la descarga [Serra *et al.* 1991c], lo que hace a todas las capas obtenidas comparables entre sí, puesto que no se ha producido un cambio estructural drástico. Por contra, los trabajos de Matsumoto *et al.* [1985, 1987], al estar realizados a elevadas temperaturas de substrato, 700°C, a presiones más altas, 133 Pa, y en un plasma de microondas, constatan la aparición de cristales de diamante. Estos trabajos asocian el papel del hidrógeno en la descarga a la eliminación del grafito de la capa en formación. De igual manera, Kobayashi *et al.* [1986, 1988] y Minagawa *et al.* [1990] obtuvieron la cristalización del material incluso realizando depósitos de a-C:H en plasma rf y a temperaturas de substrato alrededor de 200°C.

Se ha realizado el análisis de las propiedades ópticas de estas capas en el rango espectral desde 1.8 eV hasta 5 eV, y con el ángulo de incidencia del elipsómetro situado a 70.36°. Para cada punto del espectro se han integrado los resultados correspondientes a 120 vueltas del analizador. En la Tabla IV.VII se han recopilado los parámetros ópticos y estructurales determinados a partir de las medidas ópticas de las capas crecidas sobre Si cristalino, en función del grado de dilución con hidrógeno.

Tensión de autopolarización	-450 V
Gases	Mezcla CH ₄ +H ₂
Temperatura de sustrato	170°C
Presión de CH ₄ +H ₂	2.5 Pa
Frecuencia rf	13.56 MHz
Flujo de CH ₄	10 sccm
Sustrato	Si cristalino

Tabla IV.VI.- Condiciones de depósito de la serie de capas de a-C:H DMH obtenidas variando la proporción [H₂]/([CH₄]+[H₂]) en la descarga.

Muestra	$\frac{[H_2]}{[H_2] + [CH_4]}$ (%)	n (3.1 eV)	E _g (eV)	N _{max}	N _L	Im $\left(\frac{-1}{\tilde{\epsilon}}\right)$ máximo	n _{eff}
DMH1	0	2.078	1.09	20	40	0.133	0.094
DMH2	10	2.050	1.08	21	41	0.141	0.096
DMH3	20	2.047	1.09	20	41	0.143	0.097
DMH4	30	2.036	1.05	20	42	0.146	0.09
DMH5	40	2.028	1.06	20	41	0.144	0.092
DMH6	50	2.023	1.09	20	40	0.139	0.091
DMH7	60	2.017	1.16	20	39	0.137	0.086
DMH8	70	1.998	1.18	20	37	0.137	0.082
DMH9	80	1.969	1.25	18	35	0.135	0.075

Tabla IV.VII.- Resultados correspondientes a la caracterización elipsométrica de la serie DMH de capas finas de a-C:H sobre c-Si, obtenidas variando la proporción [H₂]/([CH₄]+[H₂]) en la descarga. Se indica el índice de refracción a 3.1 eV, el gap óptico, E_g, los tamaños del agrupamiento grafitico mayoritario, N_{max}, y del mayor, N_L, el máximo de la función de pérdidas y el número efectivo de electrones de valencia por átomo de carbono a 5 eV, n_{eff}.

IV.3.a. Análisis óptico

El valor del índice de refracción disminuye, en todo el rango de medida, al aumentar la proporción de H₂ en la descarga. En la Fig. IV.3.1 puede verse el índice de refracción a 3.1 eV. Se observa que hasta el 50% la disminución es ligera, descendiendo desde 2.07 hasta 2.025 pero, a partir de esta concentración de H₂, disminuye más rápidamente hasta llegar a 1.975 para el 80% de H₂. Esta disminución podría atribuirse a un contenido mayor de hidrógeno en las capas tal como señalan Sunil *et al.* [1991] pero, en este caso, las medidas de contenido total de hidrógeno indican que para concentraciones de H₂ en la descarga superiores al 30%, el contenido de hidrógeno incorporado a la capa disminuye [Serra *et al.* 1991c]. Un aumento de la rugosidad de las capas inducido por el mecanismo de ataque por bombardeo iónico de la capa en crecimiento puede explicar esta disminución del índice de refracción.

La incorporación de hidrógeno hasta un 30% del gas de la descarga rf, favorece la ionización del metano e induce un aumento del ritmo de depósito. Esto comporta el crecimiento de la componente grafitica, lo que produce un ligero aumento del coeficiente de extinción, como puede apreciarse en la Fig. IV.3.2 para un valor de la energía correspondiente al frente de absorción. Para concentraciones mayores de hidrógeno en el plasma, el pequeño aporte de carbono a la capa en crecimiento no es suficiente para compensar el mecanismo dominante en la descarga, que pasa a ser el de ataque (etching) preferencial de las especies grafiticas. Esto se refleja en una evolución hacia capas más transparentes, como muestra el descenso del coeficiente de extinción.

Bajo nuestras condiciones de depósito, un 30% de concentración de hidrógeno en la descarga señala el límite entre el crecimiento dominado por la ionización inducida por este gas y el mecanismo de ataque preferencial de las estructuras grafiticas debido a un exceso de hidrógeno en la descarga. Este efecto se ha podido corroborar con los resultados del cálculo de la energía del gap óptico a partir de la representación de Tauc (Fig. IV.3.3). En la Fig. IV.3.4 se observa que la energía del gap óptico decrece ligeramente desde 1.09 hasta 1.05 eV al aumentar la concentración de H₂ hasta un 30%, para pasar a aumentar hasta 1.25 eV cuando ésta es el 80%. A diferencia de los trabajos

de Jansen *et al.* [1985], que señalan, para niveles elevados de hidrogenación, una disminución de la pendiente de la expresión de Tauc, B , en nuestro caso B presenta variaciones inferiores al 5% alrededor de $98000 \text{ cm}^{-1}\text{eV}^{-1}$ (Fig. IV.3.5).

La Fig. IV.3.6 muestra el número efectivo de electrones de valencia por átomo de carbono, n_{eff} , que contribuyen a la absorción hasta 5 eV (Ec. III.16). Se ha considerado el peso atómico del carbono, $A=12.011$, y una densidad del material $\rho=1.8 \text{ g/cm}^3$, típica de las capas de a-C:H [Datta *et al.* 1989]. Se observa un pequeño incremento al aumentar la concentración de H_2 en la descarga hasta un 30% y una posterior disminución. Puesto que las transiciones por debajo de 8 eV corresponden a los electrones π , la disminución observada implica que hay menos electrones π contribuyendo a la absorción. El cambio en el número de los electrones π causa una redistribución de la densidad electrónica de estados π a ambos lados del nivel de Fermi. Como resultado, el frente de los estados electrónicos π^* en la banda de conducción se desplaza hacia energías más altas con la reducción del carbono enlazado sp^2 , y aumenta la energía del gap.

La función de pérdidas de energía de las capas de a-C:H presenta un máximo a energías alrededor de 4.6 eV, el cual ha sido asociado a los electrones sp^2 . El valor de este máximo, representado en función de la concentración H_2 en la descarga en la Fig. IV.3.7, disminuye para concentraciones más elevadas que el 30%. Esta disminución ha sido también mostrada por Savvides [1987], quien además indica un desplazamiento de la posición de este máximo. Este desplazamiento no ha podido corroborarse en este trabajo puesto que la posición del máximo se ha mantenido alrededor de 4.6 eV para todas las capas.

La aplicación del modelo de Lorentz de un oscilador (Apartado III.3.d) ha mostrado que la posición del oscilador se mantiene prácticamente fija alrededor de 4 eV, con un ligero corrimiento a energías menores para las concentraciones de H_2 del 20 y del 30%. Además, a estas concentraciones, la amplitud y el ancho del oscilador presentan un máximo de 8 y 3.5 eV, respectivamente.

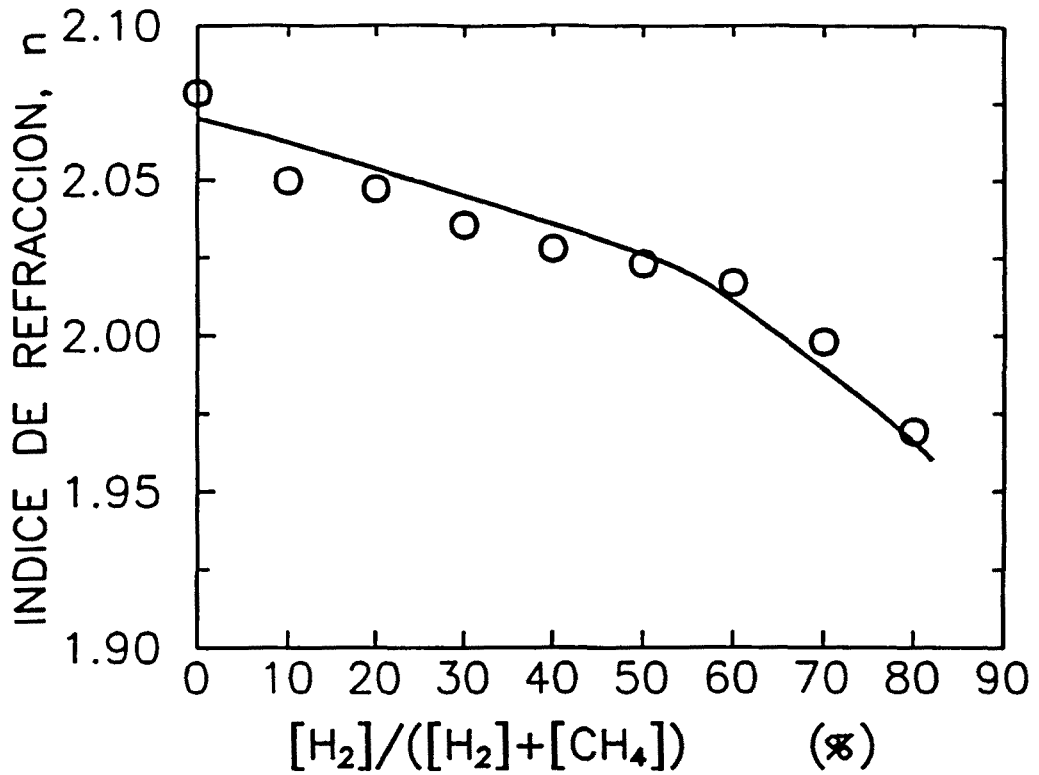


Figura IV.3.1- Índice de refracción, n , medido a 3.1 eV en función del porcentaje de H_2 en la descarga de las capas de a-C:H crecidas sobre sustrato c-Si y con las condiciones de depósito indicadas en la Tabla IV.VI.

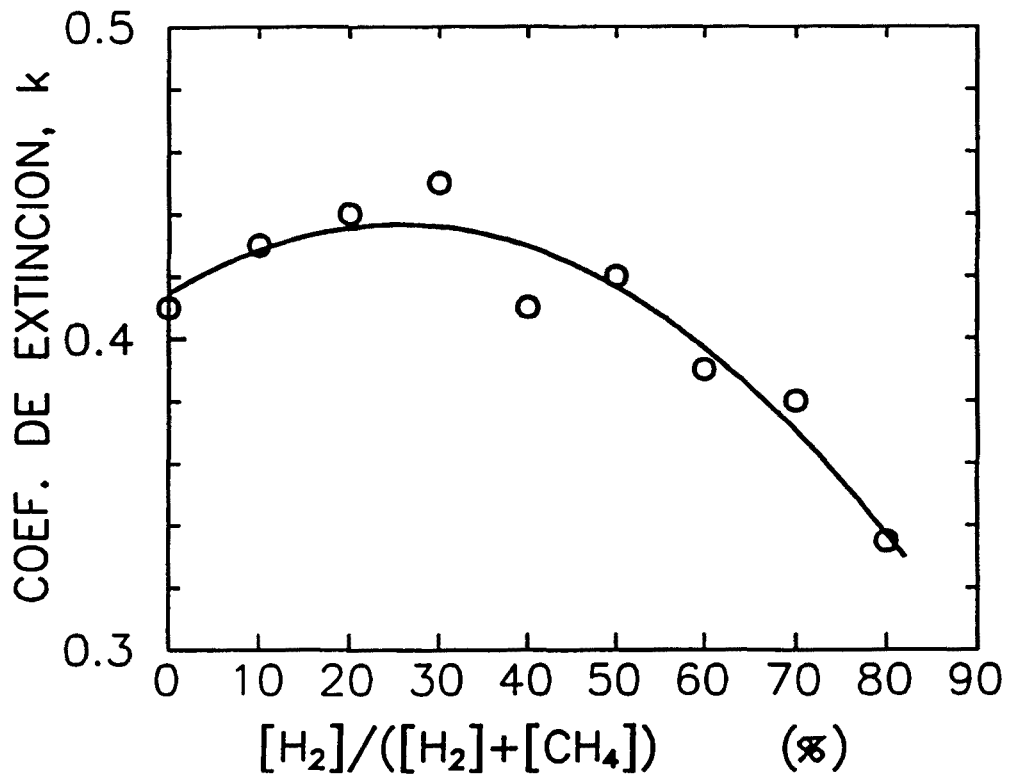


Figura IV.3.2- Coeficiente de extinción, k a 3.1 eV, en función del grado de dilución con H_2 , para las capas de a-C:H crecidas sobre c-Si y bajo las condiciones de depósito indicadas en la Tabla IV.VI.

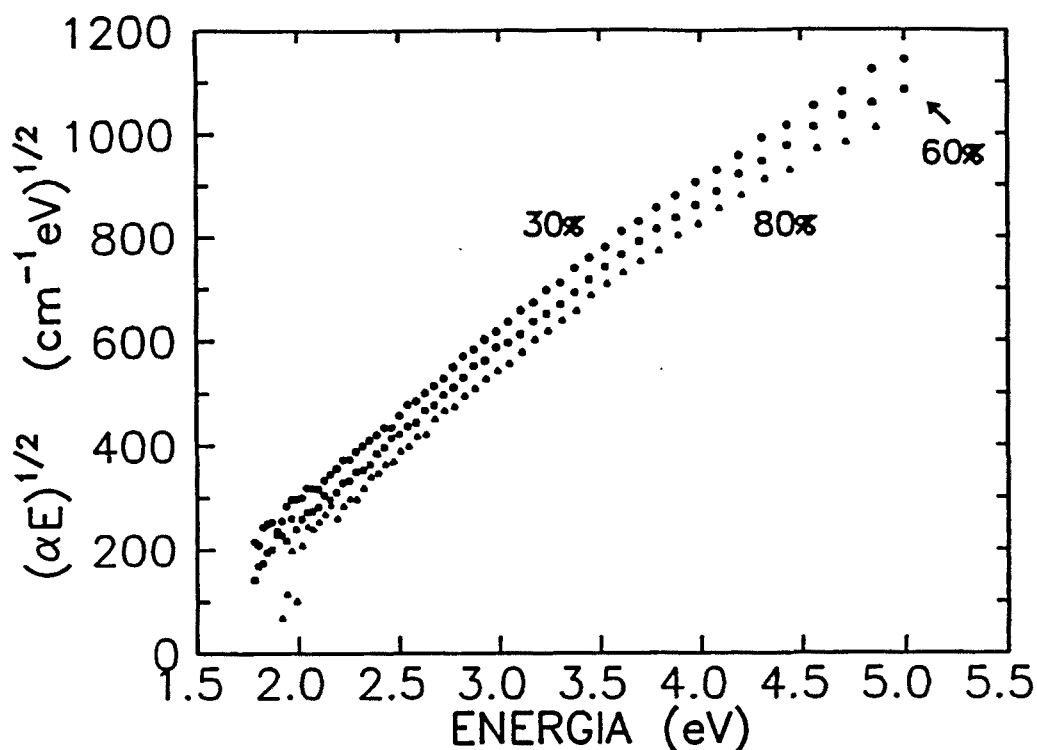


Figura IV.3.3- Representación de Tauc de capas de a-C:H crecidas sobre Si cristalino, con distintas concentraciones de H_2 en la descarga. Las restantes condiciones de depósito aparecen en la Tabla IV.VI

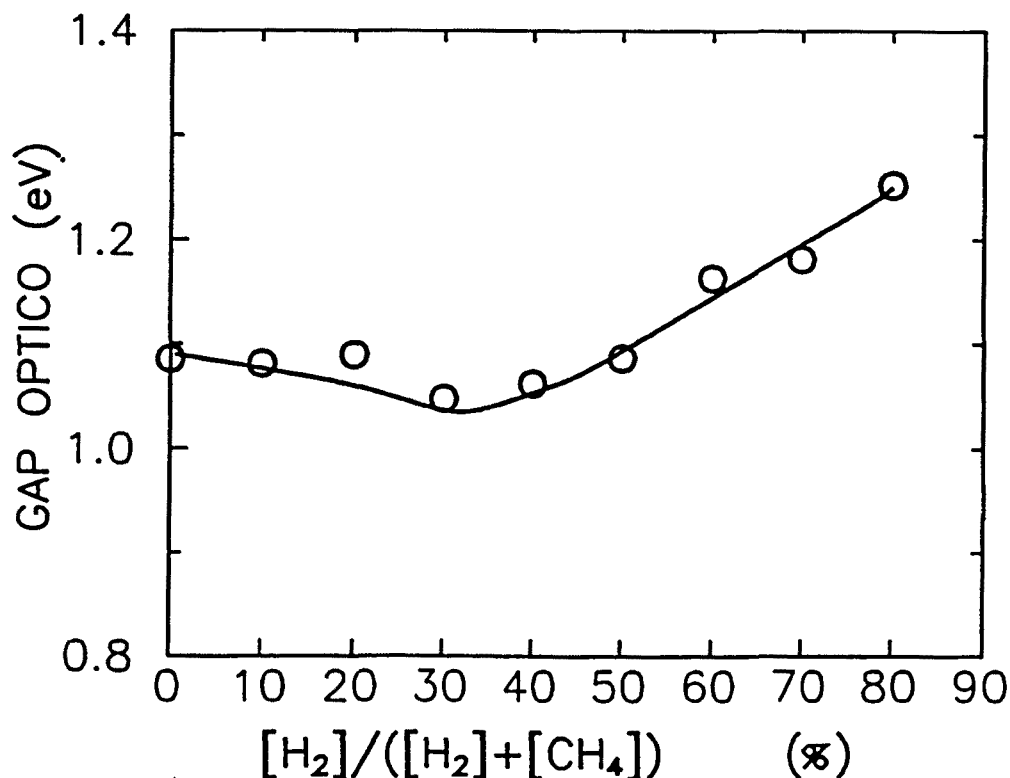


Figura IV.3.4- Dependencia de la energía del gap óptico, E_g , de las capas de a-C:H obtenidas sobre Si cristalino, con el porcentaje de H_2 en la descarga. Las condiciones de depósito figuran en la Tabla IV.VI.

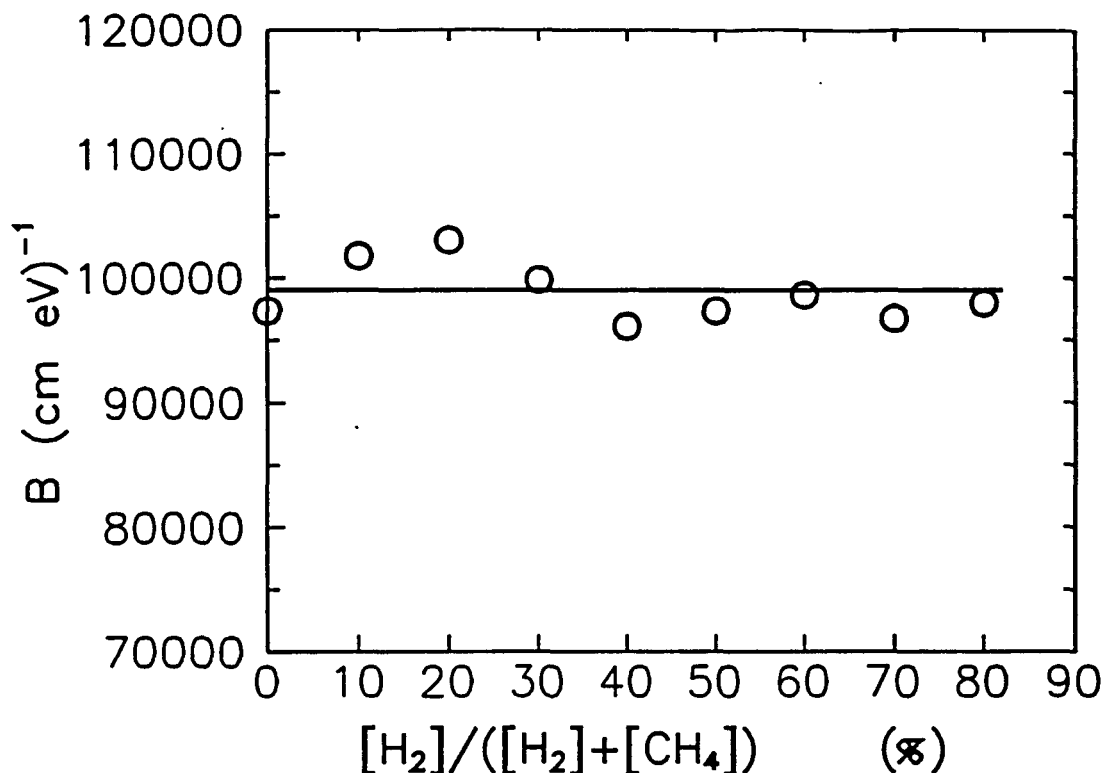


Figura IV.3.5- Dependencia de la pendiente de la expresión de Tauc, B , con el porcentaje de H_2 en la descarga, para las capas de a-C:H crecidas sobre sustrato de c-Si, y con las condiciones de depósito de la Tabla IV.VI.

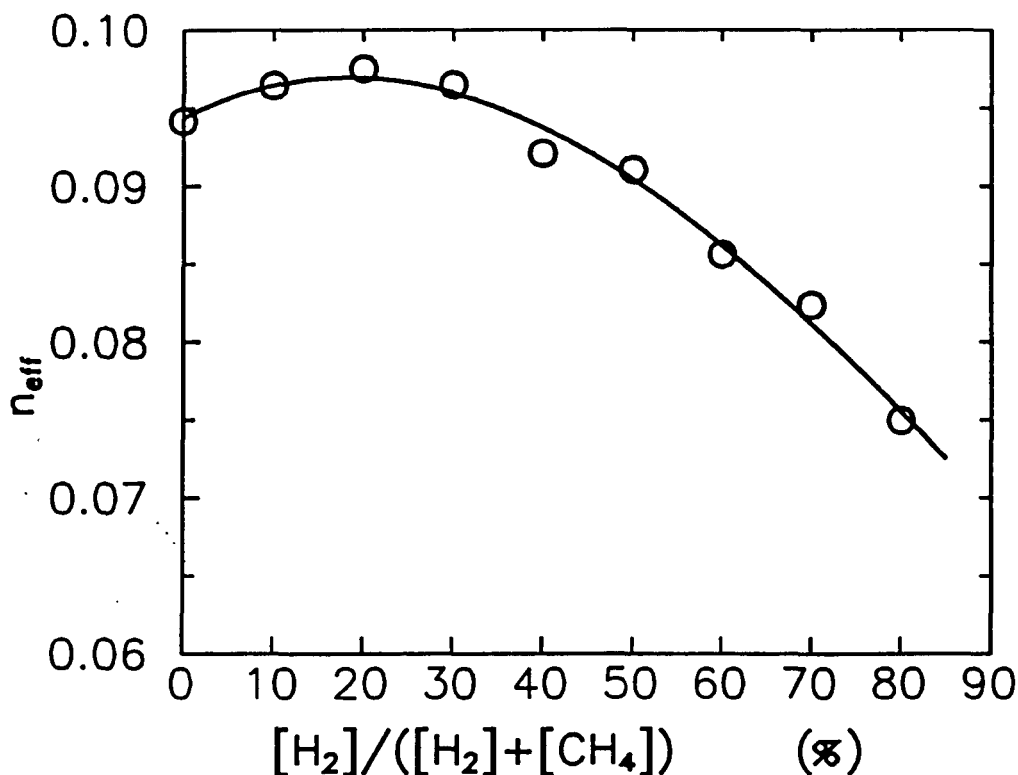


Figura IV.3.6- Número efectivo de electrones de valencia por átomo de C que participan en la absorción óptica, n_{eff} , a 5 eV. Para capas de a-C:H crecidas sobre sustrato de Si cristalino variando la concentración de H_2 en la descarga, y con las condiciones de depósito de la Tabla IV.VI.

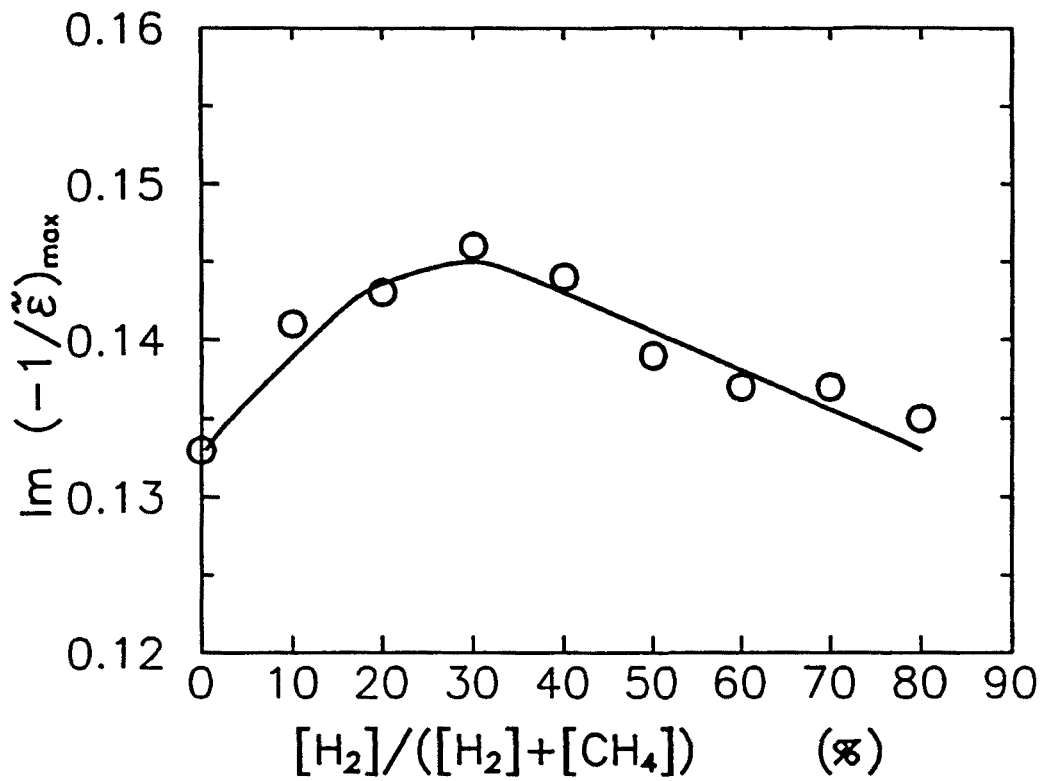


Figura IV.3.7- Representación del máximo de la función de pérdidas de energía de las capas de a-C:H depositadas sobre sustrato de c-Si, en función del porcentaje de H₂ en la descarga. Las condiciones de depósito aparecen en la Tabla IV.VI.

IV.3.b. Aplicación del modelo de Robertson y O'Reilly

El desarrollo de la componente gráfica para concentraciones de hidrógeno en la descarga hasta el 30%, detectado a través de las variaciones de los parámetros ópticos, ha sido corroborado mediante la aplicación del modelo estructural de Robertson O'Reilly (§ III.2.c). Para ello se ha ajustado el frente de absorción de los espectros del coeficiente de absorción como se muestra, para las concentraciones de hidrógeno del 0% y del 70%, en la Fig. IV.3.8. Los resultados indican que el tamaño de los agrupamientos gráficos mayores presentes en estas capas de a-C:H, N_L , aumenta ligeramente para la capa obtenida con un 30% de dilución con hidrógeno. Para concentraciones mayores, experimenta una disminución desde 40/41 ciclos/grupo hasta 35 ciclos/grupo (Fig. IV.3.9). Esto que equivale a una disminución en el diámetro de los agrupamientos mayores desde 18 Å hasta 16 Å. El tamaño de los agrupamientos mayoritarios, N_{max} , no se ha visto prácticamente influido y mantiene para todas las capas un valor alrededor de 20 ciclos/grupo. Estos resultados llevan a suponer que el aumento del ataque preferencial de las estructuras gráficas, favorecido por concentraciones altas de hidrógeno, impide el desarrollo de las mismas.

En la Fig. IV.3.10 está representado el valor del gap asociado a un ciclo hexagonal de enlaces gráficos, $E_{go} = 2 | \beta |$, y presenta un incremento a partir del 30% en la concentración de H₂, siempre manteniéndose en valores próximos al valor teórico propuesto 5.8 eV [Robertson y O'Reilly 1987]. Puesto que el valor de $2 | \beta |$ del grafito es 4.5 eV [Compagnini *et al.* 1990], esta tendencia refleja un alejamiento del comportamiento de los materiales tipo grafito. La poca dispersión de los resultados de este parámetro, y su proximidad al valor teórico, corroboran la fiabilidad del método de ajuste de los resultados experimentales seguido.

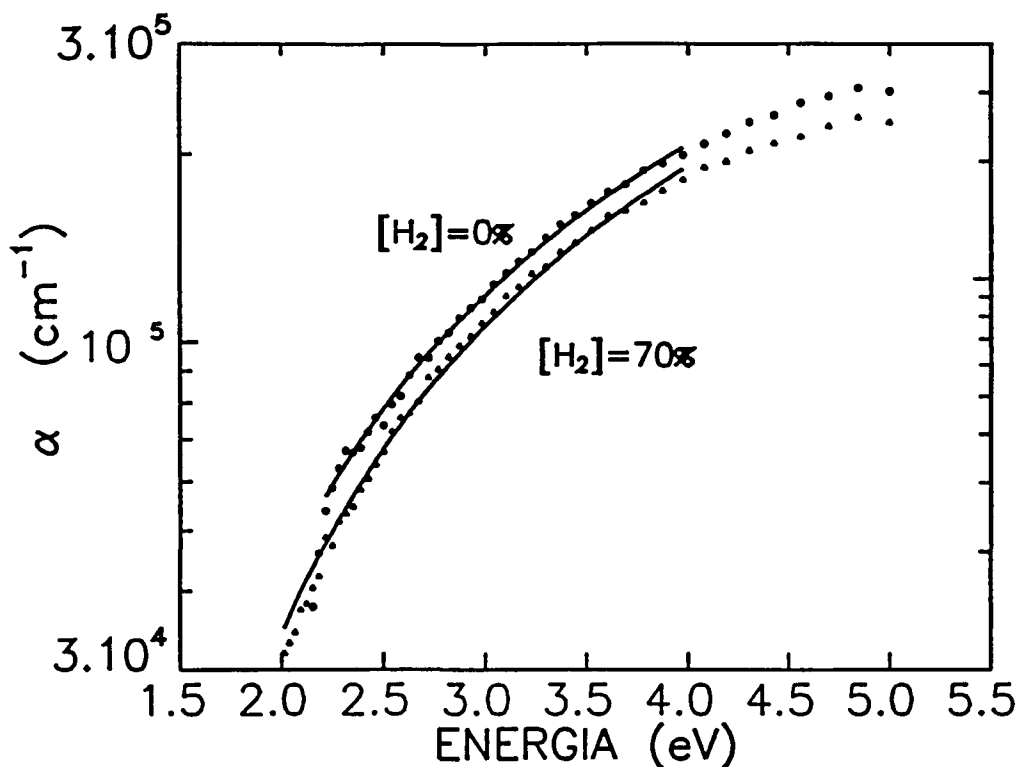


Figura IV.3.8- Espectros del coeficiente de absorción, α , ajustados de las capas de a-C:H obtenidas sobre substratos de c-Si, correspondientes a los porcentajes de H_2 en la descarga del 0% (muestra DMH1) y del 70% (muestra DMH8). Las condiciones de depósito de estas capas aparecen en las Tablas IV.VI y IV.VII.

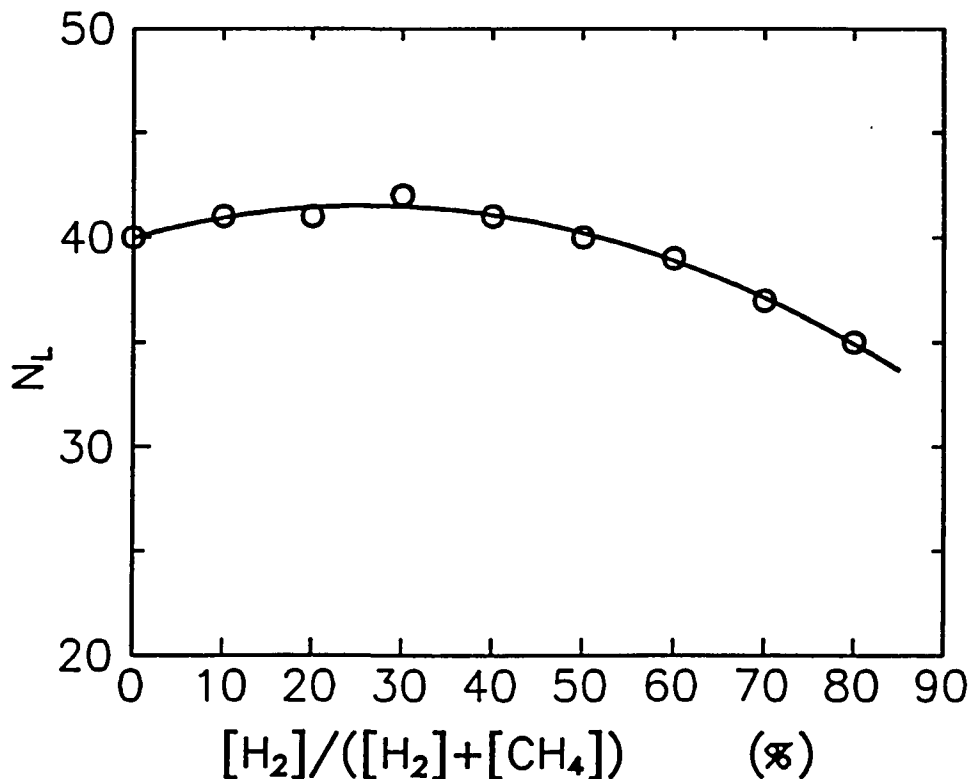


Figura IV.3.9- Número de ciclos aromáticos en los agrupamientos grafiticos de mayor tamaño, N_L , presentes en las capas de a-C:H obtenidas sobre substratos de c-Si, función del porcentaje de H_2 en la descarga. Las condiciones de depósito aparecen en la Tabla IV.VI.

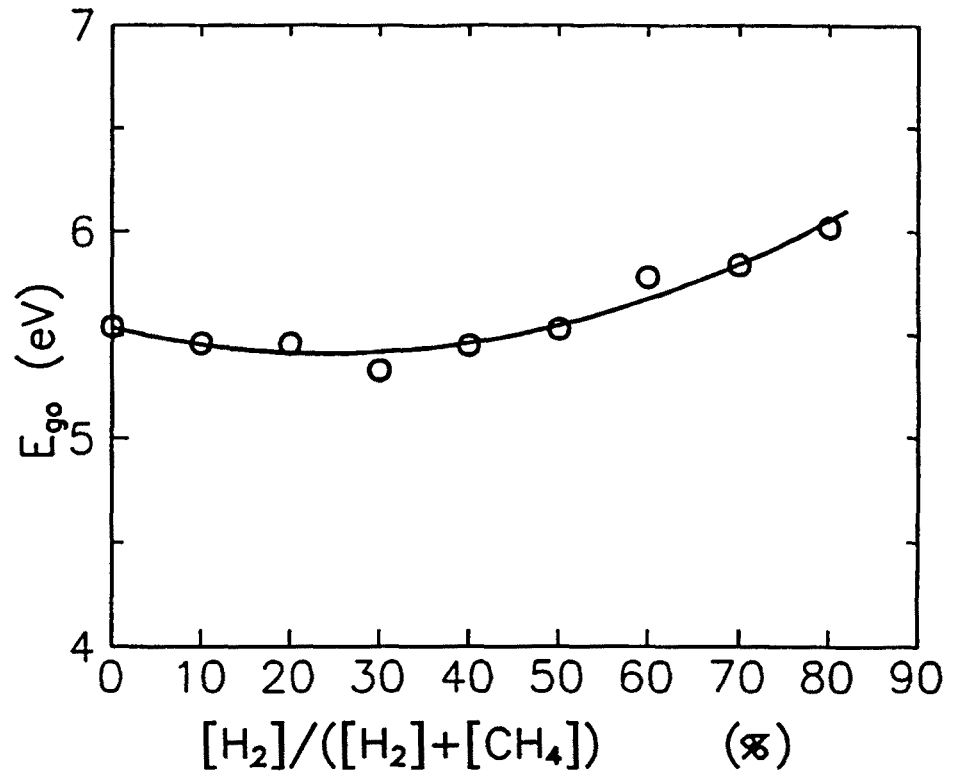


Figura IV.3.10- Gap asociado a un agrupamiento con un solo ciclo hexagonal, E_{g0} , en función del porcentaje de H_2 en la descarga. Las capas de a-C:H fueron crecidas sobre sustratos de c-Si y con las condiciones de depósito de la Tabla IV.VI.

IV.3.c. Influencia de la dilución metano/hidrógeno

Los efectos inducidos en las propiedades ópticas de las capas de a-C:H por la mezcla con hidrógeno del gas de la descarga rf (metano) han sido explicados a partir de considerar que durante el crecimiento de las capas se producen dos fenómenos en competición. Por una parte, se produce un aumento de la disociación de las especies en el plasma, lo cual provocaría un aumento del ritmo de depósito y, por otra parte, se favorece el ataque de las especies gráficas de la capa en formación. Bajo nuestras condiciones, hasta una concentración del 30% de H₂, el mecanismo dominante es el primero, el cual provoca un desarrollo de la componente gráfica de las capas. Para concentraciones más elevadas, la concentración de especies condensables basadas en el carbono es muy pequeña, y el mecanismo dominante es la eliminación preferencial por bombardeo iónico de la componente gráfica de la superficie de la capa en crecimiento. Para valores muy elevados de la dilución, el bombardeo iónico llega a ser tan notable que, junto con la escasez de especies condensables en el plasma, reduce considerablemente el ritmo de depósito, y llega a atacar el sustrato para concentraciones de hidrógeno superiores al 90%. Un efecto claro del bombardeo iónico se aprecia en la disminución del índice de refracción debido al ataque de la superficie, lo que conduce a un aumento de la rugosidad.

El desarrollo de estructuras gráficas cuando el grado de dilución aumenta hasta el 30%, se aprecia en la leve disminución del gap óptico (Fig. IV.3.4) y en el aumento de la función de pérdidas (Fig. IV.3.7). Para concentraciones mayores de H₂, los agrupamientos gráficos son más pequeños (Fig. IV.3.9), lo cual provoca un ensanchamiento del gap, una disminución de n_{eff} y una disminución del máximo de la función de pérdidas de energía (Figs. IV.3.4, IV.3.6 y IV.3.7).

Se ha mostrado que la utilización de una mezcla de metano con hidrógeno como gas de proceso de la descarga rf, permite obtener capas de a-C:H con menor contenido de componente sp². Pero, para concentraciones del 90% de hidrógeno, y con los valores estudiados de las restantes condiciones tecnológicas, no se obtiene ya depósito.

IV.4. MEZCLA DE METANO CON ARGÓN

A diferencia de las diluciones con H_2 , el Ar no pasa a formar parte de la capa en crecimiento, así es de prever que su efecto sea más bien producir cambios estructurales en las capas debido a un cambio en las especies iónicas presentes en el plasma, pero no en la composición [Enke 1987]. La mezcla de un gas inerte como el Ar con el gas de proceso, metano, favorece la disociación de éste según fue mostrado por Zhang y Catherine [1991], a partir de los resultados obtenidos mediante espectrometría de masas. Además, modelizaron esta disociación considerando que la composición del gas en el plasma es homogénea y que las reacciones primarias entre los electrones y las moléculas de CH_4 predominan en la disociación. Este modelo es válido siempre y cuando la velocidad del gas en el reactor sea menor que la velocidad de difusión del gas y que la potencia rf no sea muy elevada.

Hasta el momento existen pocos trabajos dedicados al estudio del efecto, sobre las propiedades de las capas de a-C:H, de estos cambios en el plasma inducidos por la dilución con Ar. En concreto, se conoce que la dilución de acetileno con Ar, en una descarga de rf, afecta a las propiedades mecánicas de las capas [Enke 1987]. Reduce el grado de tensión de las capas de a-C:H, que siempre es compresivo, disminuye el coeficiente de fricción y la dureza presenta un máximo alrededor del 60% de dilución Ar. Para diluciones mayores del 70% en Ar no se obtiene depósito. Además, la dilución de CH_4 con Ar (1:9) ha sido utilizada por Kumar [1991] en una descarga DC a fin de favorecer la formación del enlace sp^3 . Nitta *et al.* emplearon gas acetileno diluido con un 90% y un 50% de Ar, y a la presión de 1 Torr en una descarga rf, y las capas obtenidas fueron poliméricas [Nitta *et al.* 1987].

Si como se ha dicho, la presencia de argón favorece la disociación del gas de la descarga y, puesto que es un gas inerte que no pasa a formar parte de la capa, cabe esperar que su presencia lleve a cambios estructurales apreciables. Con el objetivo de estudiar esta posible influencia de los cambios estructurales en las propiedades ópticas del a-C:H, se ha caracterizado una serie de capas que fueron obtenidas variando la concentración de Ar en la descarga desde un 0% hasta un 90%, y manteniendo fijos los

otros parámetros tecnológicos (Tabla IV.VIII). Se han realizado medidas elipsométricas en el rango visible-UV desde 1.8 eV hasta 5 eV y con un ángulo de incidencia de 70.36°. Para cada punto del espectro se promediaron las medidas correspondientes a 120 vueltas del analizador. En la Tabla IV.IX se han recopilado los parámetros ópticos y estructurales determinados a partir de las medidas ópticas de las capas crecidas sobre Si cristalino, el función del grado de dilución con argón.

Para la serie depositada sobre c-Si se obtuvo depósito hasta para la concentración del 90% de Ar, si bien el ritmo de depósito fue muy lento (2 nm/min) [Serra 1991]. Utilizando Corning como substrato, no se ha conseguido depositar capas de a-C:H con diluciones de Ar por encima del 80%. Esta diferencia podría estar asociada a que las especies condensables que llegan a la superficie de la capa en formación se incorporan más fuertemente cuando el substrato es c-Si, y son eliminadas por el bombardeo iónico con mayor dificultad que las incorporadas sobre Corning.

Tensión de autopolarización	-450 V
Gases	Mezcla CH ₄ +Ar
Temperatura de sustrato	170°C
Presión de CH ₄ +Ar	2.5 Pa
Frecuencia rf	13.56 MHz
Flujo de CH ₄	10 sccm
Sustrato	Si cristalino

Tabla IV.VIII.- Condiciones de depósito de la serie de capas de a-C:H DILAR obtenidas variando la proporción $[Ar]/([CH_4]+[Ar])$ en la descarga.

Muestra	$\frac{[Ar]}{[Ar]+[CH_4]}$ (%)	n (3.1 eV)	E _g (eV)	N _{max}	N _L	$Im\left(\frac{-1}{\tilde{\epsilon}}\right)$ máximo
DMH1	0	2.078	1.09	20	40	0.133
DILAR1	10	2.038	1.02	19	51	0.151
DILAR2	20	2.047	1.02	18	52	0.146
DILAR3	30	2.046	1.00	17	-	0.146
DILAR4	40	2.052	1.00	17	51	0.146
DILAR5	50	2.034	0.98	16	50	0.145
DILAR6	60	2.012	0.95	19	48	0.151
DILAR7	70	2.024	1.04	19	47	0.143
DILAR8	80	2.017	1.00	17	47	0.144
DILAR9	90	1.963	0.94	16	45	0.151

Tabla IV.IX.- Resultados correspondientes a la caracterización elipsométrica de la serie de capas finas de a-C:H, DILAR, obtenida variando la proporción $[Ar]/([CH_4]+[Ar])$ en la descarga. Se indica el índice de refracción a 3.1 eV, el gap óptico, E_g, los tamaños del agrupamiento gráfico mayoritario, N_{max}, y del mayor, N_L y el máximo de la función de pérdidas.

IV.4.a. Propiedades ópticas

La influencia sobre el índice de refracción de las capas de a-C:H del grado de concentración del Ar en el gas de descarga $\text{CH}_4 + \text{Ar}$, se muestra en la Fig. IV.4.1, donde se comparan los valores del índice de refracción a una energía fija, 3.1 eV, de las distintas capas. Así se puede ver que n presenta una ligera disminución desde 2.07 hasta 1.96 al aumentar la concentración de Ar en el gas de descarga desde el 0% hasta el 90%. Este descenso puede atribuirse al hecho de que si bien la dilución con Ar favorece la ionización del CH_4 , a la vez se suma el efecto de la disminución de la concentración de especies condensables en el plasma. De este modo, el bombardeo iónico sobre la capa en formación por especies no condensables como son los átomos de Ar provoca un ataque de la superficie, lo que provoca la eliminación de hidrógeno y que llega a comportar un aumento de la rugosidad superficial de la capa, lo que se traduce en una disminución del índice de refracción efectivo.

En la Fig. IV.4.2 puede observarse que el coeficiente de extinción, k , aumenta claramente al introducir un 10% de Ar en la descarga. Para concentraciones mayores de Ar, se mantiene prácticamente constante, con una ligera disminución para los grados más elevados de dilución, posiblemente debido a la eliminación preferencial de las especies gráficas y la persistencia de enlaces fuertes de carbono sp^3 .

La influencia del grado de dilución con Ar en el gap óptico es muy ligera, como se puede apreciar en la Fig. IV.4.3. Disminuye desde 1.09 eV (0% Ar) hasta 1.02 eV al aumentar introducir una concentración de Ar del 10%. Pero, a partir de este valor, se produce un descenso más suave hasta 0.94. Este descenso del gap puede ser asociado a un aumento de las contribuciones de los enlaces gráficas o bien a estados en la banda prohibida producidos por defectos en la estructura del material. Puesto que la pendiente de la expresión de T_{auc}, B , se mantiene en un valor prácticamente constante entre $9.6 \cdot 10^4$ y $1 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1} \text{ eV}^{-1}$, con un leve descenso al aumentar la dilución con Ar (Fig. IV.4.4), indica que no se producen cambios notables en la densidad de estados en las bandas. Por lo tanto el gap disminuye por efecto de los defectos del material, posiblemente causados por el elevado bombardeo iónico de especies no condensables

sobre la capa en formación.

El valor del máximo de la función de pérdidas no parece presentar una clara dependencia con el grado de dilución con Ar, para las series de capas de a-C:H estudiadas (Fig. IV.4.5). Este parámetro, asociado a los enlaces sp^2 en este rango de energías, se mantiene en un valor alrededor de 0.145 para todas las capas de esta serie. Del mismo modo, la posición del máximo de la función de pérdidas se mantiene prácticamente invariable alrededor de 4.6 eV (Fig. IV.4.6).

Partiendo del hecho que todos los espectros de la constante dieléctrica de las capas de esta serie son muy similares, los resultados de la aplicación del modelo de Lorentz de un oscilador no presentan una clara dependencia con la concentración de Ar en la descarga. La posición del oscilador está alrededor de 4 eV, la amplitud entre 6.5 eV y 7 eV, y el ancho es 3 eV.

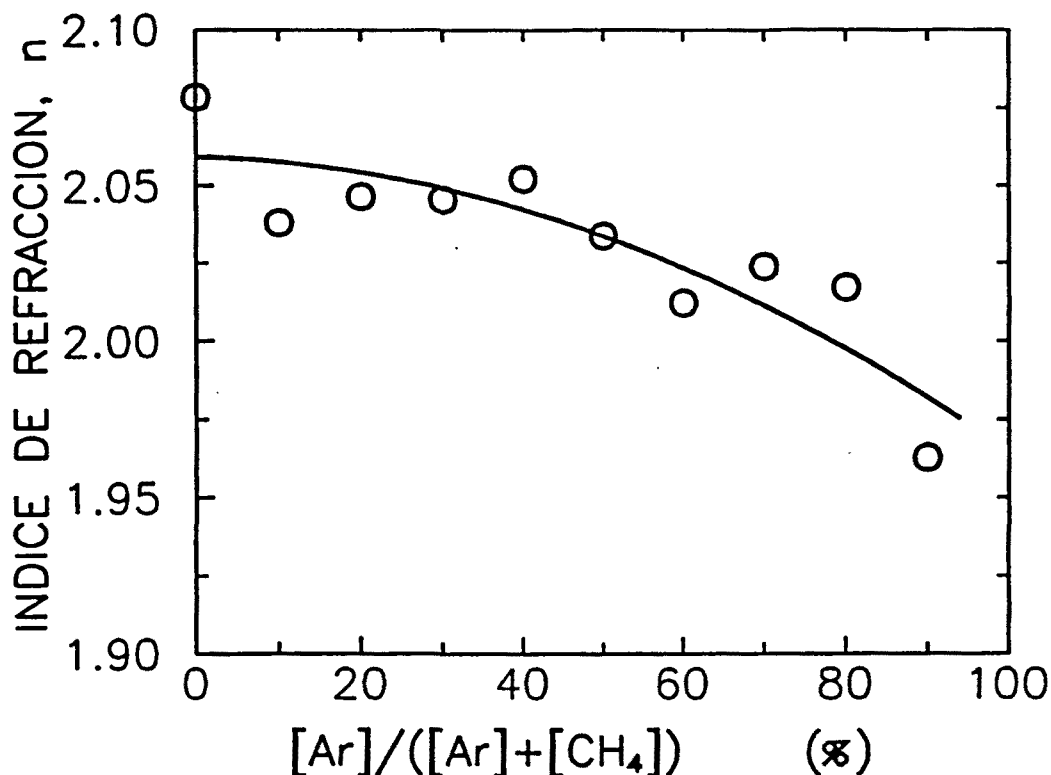


Figura IV.4.1- Índice de refracción, n , de las capas de a-C:H, medido a 3.1 eV, en función del porcentaje de Ar en la descarga. Las capas fueron crecidas sobre substratos de c-Si y con las condiciones de depósito de la Tabla IV.VIII.

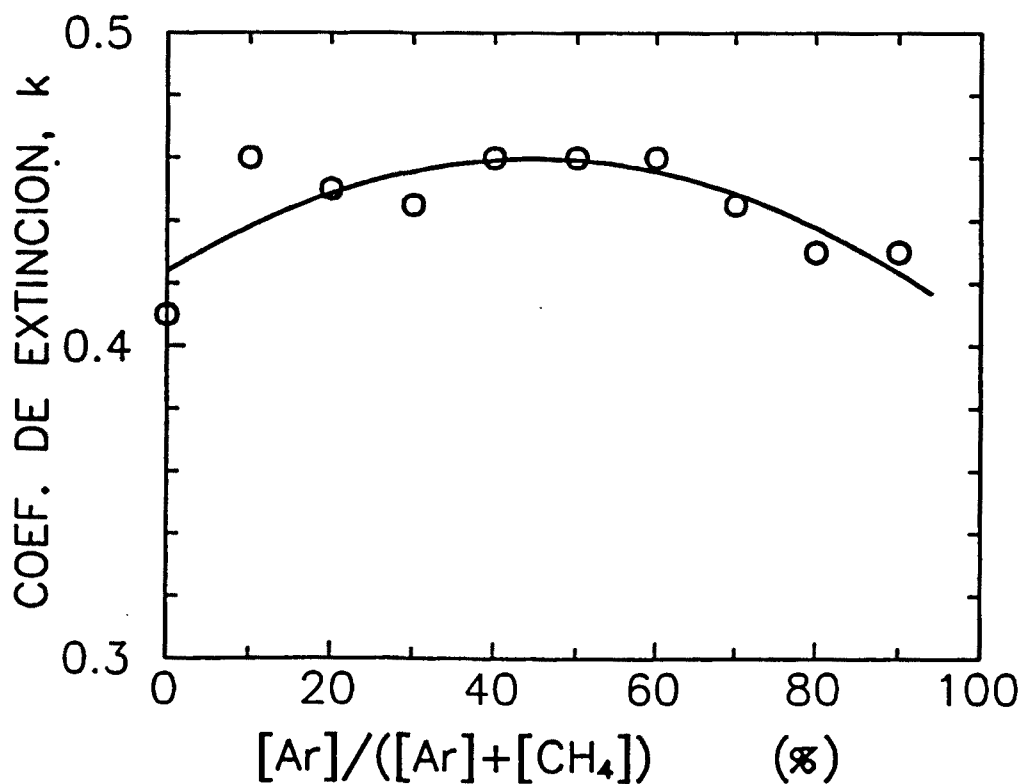


Figura IV.4.2- Coeficiente de extinción, k , en función del grado de dilución con Ar en la descarga. Las capas fueron obtenidas sobre substratos de c-Si y con las condiciones de depósito de la Tabla IV.VIII.

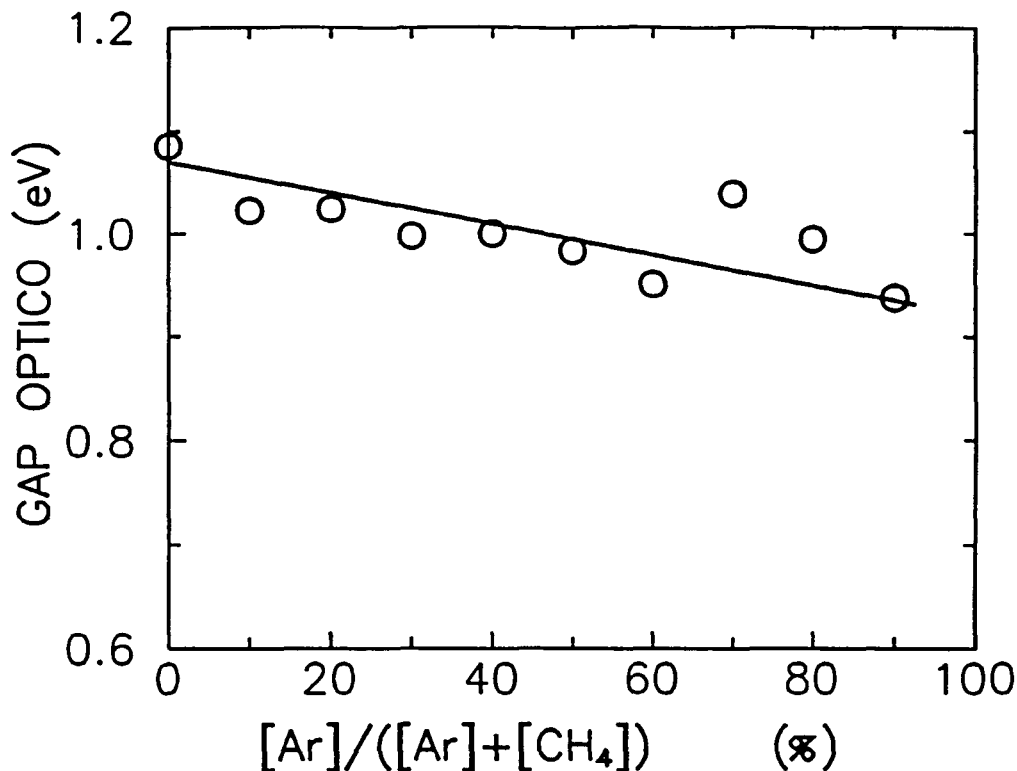


Figura IV.4.3- Dependencia de la energía del gap óptico, E_g , con la concentración de Ar en la descarga, de las capas de a-C:H crecidas sobre substratos de c-Si bajo las condiciones de depósito de la Tabla IV.VIII.

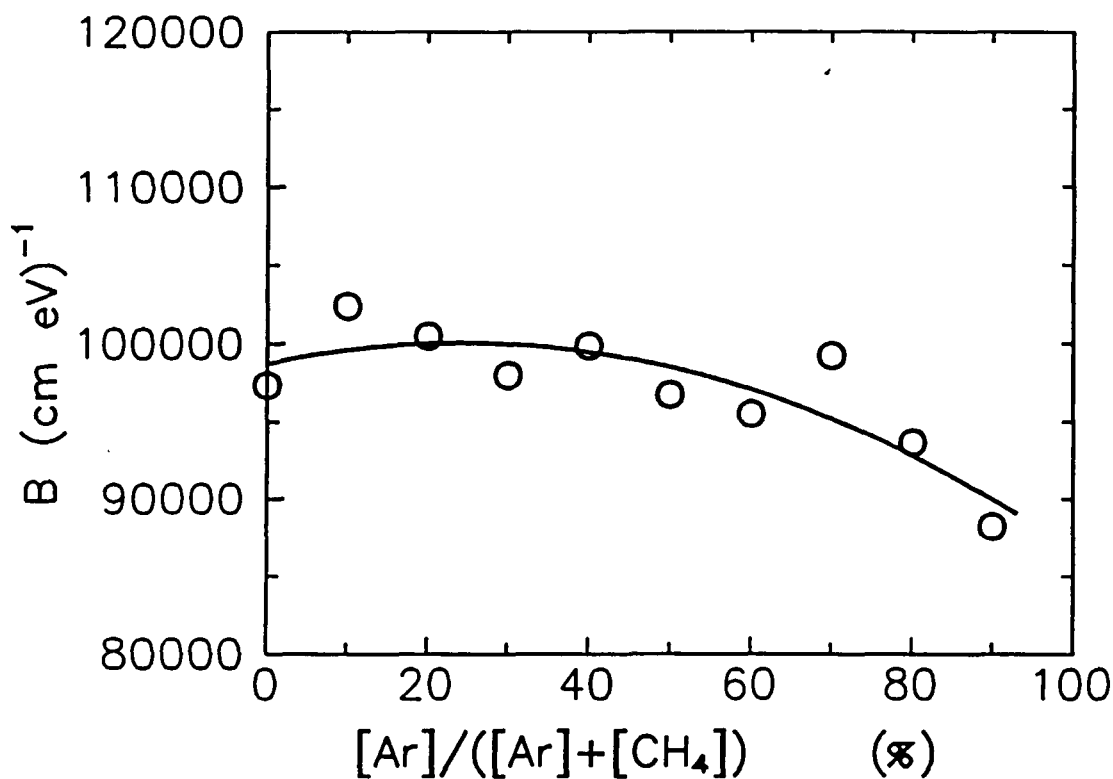


Figura IV.4.4- Dependencia de la pendiente de la expresión de Tauc, B , con el porcentaje de Ar en la descarga, para las capas de a-C:H crecidas sobre substrato de c-Si y con las condiciones de depósito de la Tabla IV.VIII.

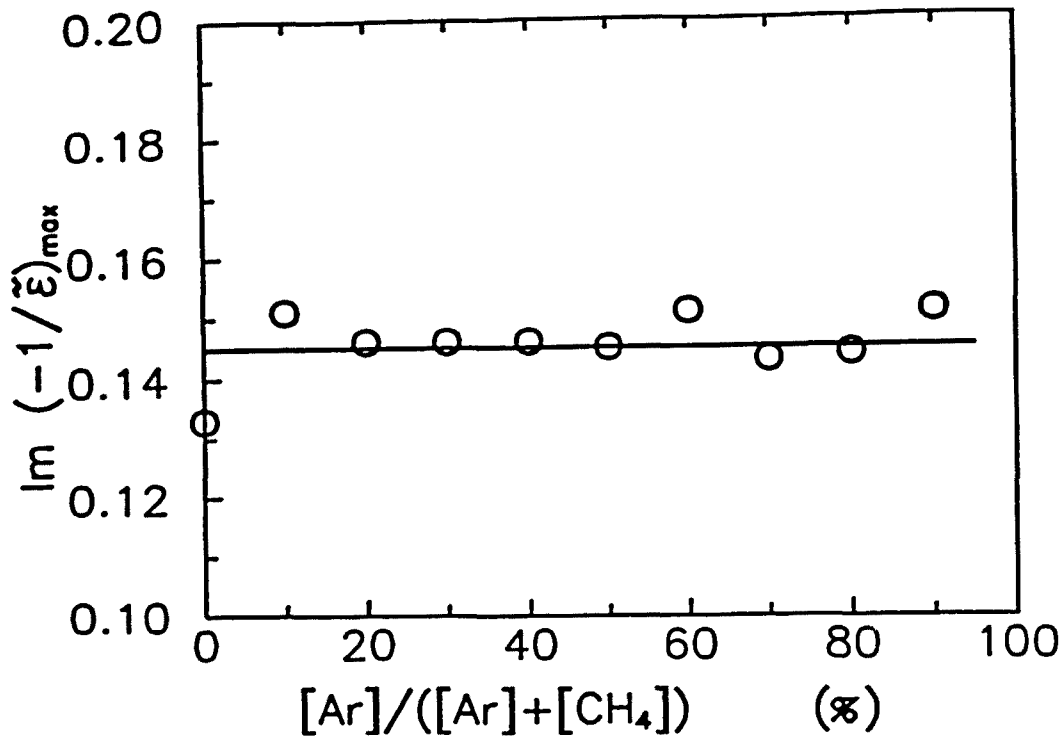


Figura IV.4.5- Máximo de la función de pérdidas de energía de las capas de a-C:H depositadas sobre c-Si en función del porcentaje de Ar en la descarga. Las restantes condiciones de depósito aparecen en la Tabla IV.VIII.

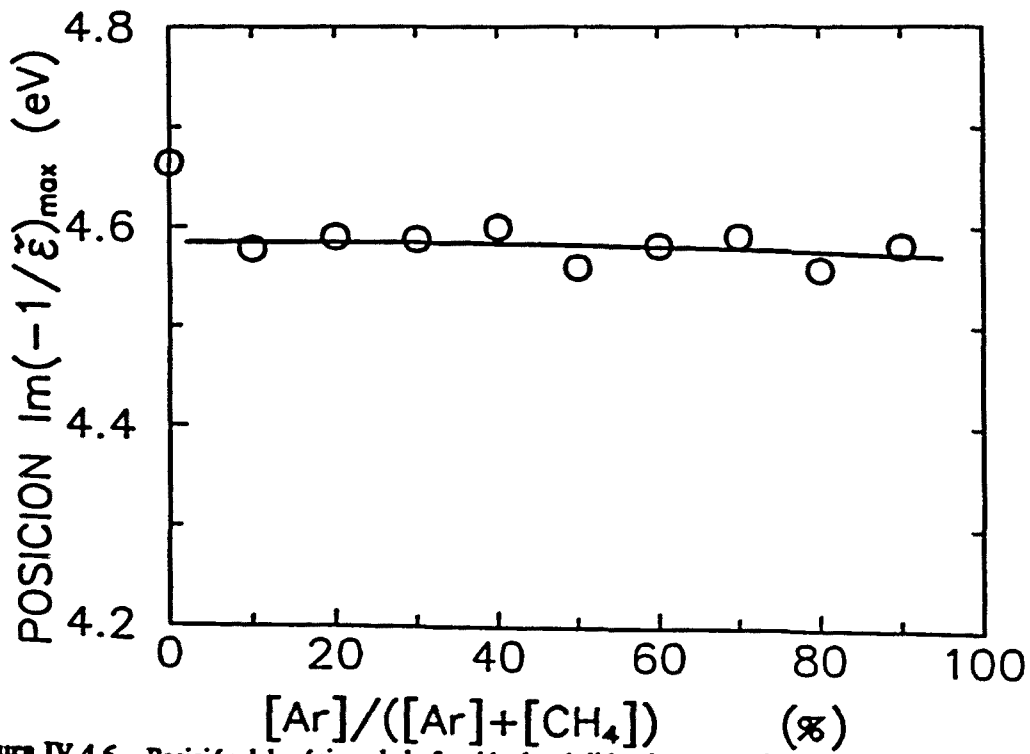


Figura IV.4.6- Posición del máximo de la función de pérdidas de energía de las capas de a-C:H depositadas sobre sustrato de c-Si en función la concentración Ar en la descarga. Las condiciones de depósito figuran en la Tabla IV.VIII.

IV.4.b. Aplicación del modelo de Robertson y O'Reilly

Se ha aplicado el modelo de Robertson-O'Reilly (§ III.2.c) para reproducir la forma del frente de absorción; en la Fig. IV.4.7 se muestra un ejemplo correspondiente a una capa obtenida con un 70% de argón en el gas de la descarga. El cálculo del tamaño de los agrupamientos grafíticos en las capas de a-C:H ha mostrado que el tamaño de los grupos mayores, N_L , es sensible al grado de dilución con Ar, como puede verse en la Fig. IV.4.8. Así, el tamaño de estos grupos aumenta desde 40 ciclos/grupo hasta más de 50 ciclos/grupo, cuando la dilución con Ar aumenta hasta el 20%, para descender gradualmente hasta 45 ciclos/grupo cuando el grado de dilución aumenta hasta el 90%. La introducción de una pequeña cantidad de Ar en la descarga (hasta el 20%) favorece la descomposición del metano lo que ocasiona una mayor producción de radicales condensables, que se traduce en un aumento del ritmo de depósito [Serra 1991]. Bajo las condiciones de depósito estudiadas, este aumento del ritmo de depósito favorece que prevalezcan en la capa los enlaces grafíticos. Para concentraciones más elevadas de Ar, predomina el fenómeno de ataque preferencial de las especies grafíticas, impidiendo la formación de agrupamientos grafíticos grandes (Fig. IV.4.8).

El gap óptico asociado a un ciclo hexagonal de carbono enlazado sp^2 , E_{go} , de estas capas presenta una ligera disminución desde valores muy próximos al valor teórico 5.8 eV [Robertson y O'Reilly 1987] hasta 5 eV cuando la proporción de Ar en el gas de descarga aumenta hasta el 60% (Fig. IV.4.9). La capa obtenida con el 90% de Ar, llega a un valor de 4.8 eV, siempre dentro del margen de variación que Compagnini *et al.* [1990] calcularon para las capas de a-C:H. Estos autores llegaron a hallar valores de E_{go} hasta de 3.2 eV, aunque señalaron que era un valor excesivamente bajo, proponiendo como más fiable 4.4 eV, hallado en otras muestras.

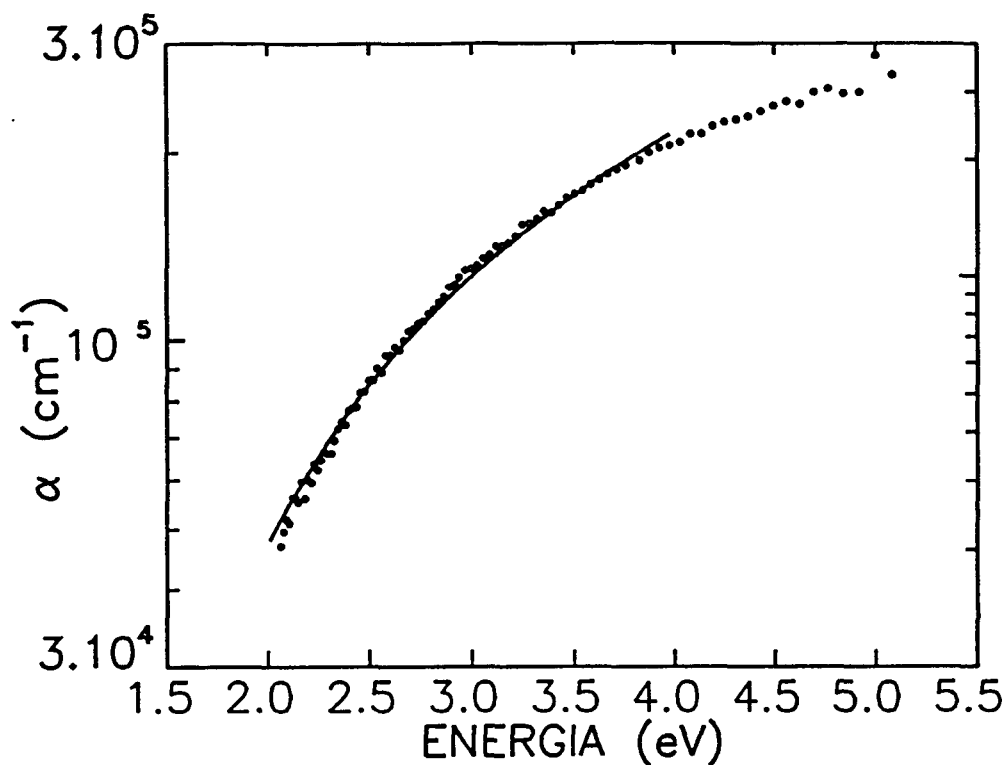


Figura IV.4.7- Espectro del coeficiente de absorción, α , ajustado de una capa de a-C:H obtenida sobre sustrato de c-Si, correspondiente al porcentaje de Ar en la descarga del 70% (muestra DILAR7). Las condiciones de depósito de esta capa aparecen en las Tablas IV.VIII y IV.IX.

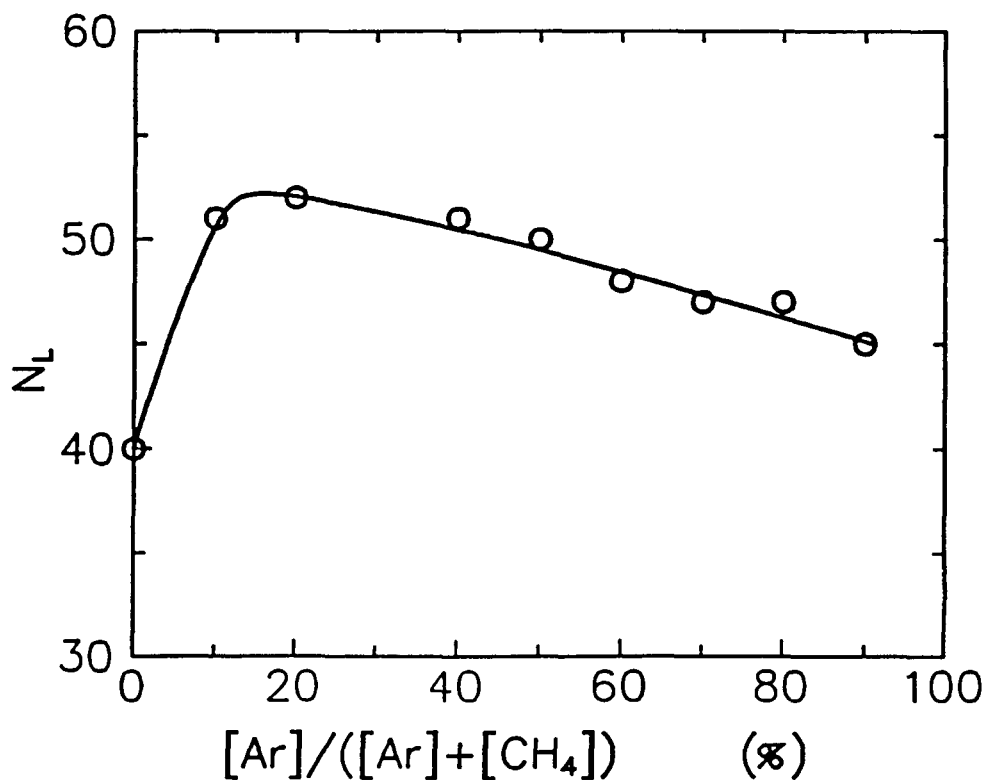


Figura IV.4.8- Número de ciclos aromáticos en los agrupamientos grafiticos de mayor tamaño, N_L , en función de la concentración de Ar en la descarga, presentes en las capas de a-C:H obtenidas sobre sustratos de c-Si y con las condiciones de depósito que aparecen en la Tabla IV.VIII.

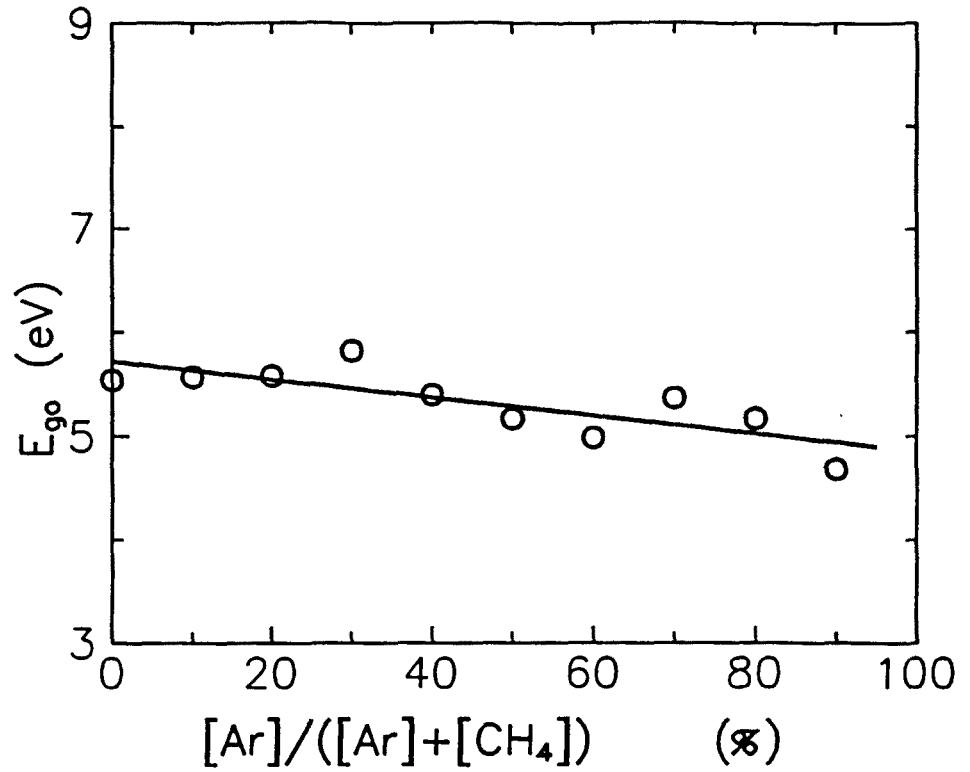


Figura IV.4.9- Dependencia del gap asociado a un agrupamiento con un solo ciclo hexagonal, E_{go} , en función del porcentaje de Ar en la descarga. Las capas de a-C:H fueron obtenidas sobre substratos de c-Si y con las condiciones de depósito de la Tabla IV.VIII.

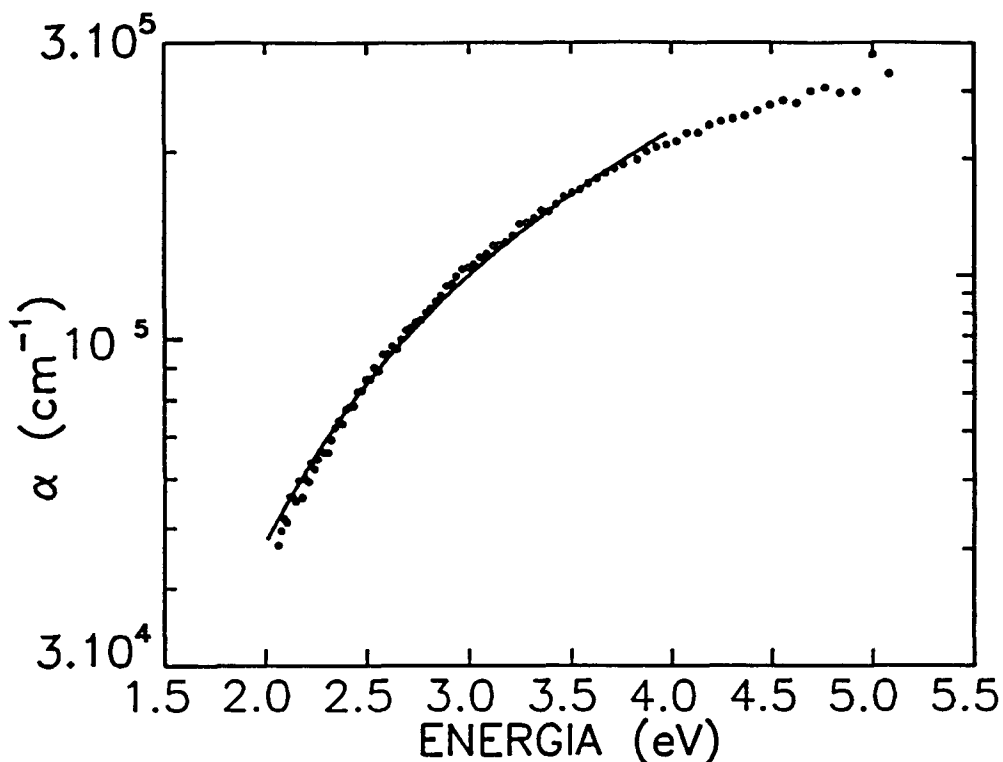


Figura IV.4.7- Espectro del coeficiente de absorción, α , ajustado de una capa de a-C:H obtenida sobre sustrato de c-Si, correspondiente al porcentaje de Ar en la descarga del 70% (muestra DILAR7). Las condiciones de depósito de esta capa aparecen en las Tablas IV.VIII y IV.IX.

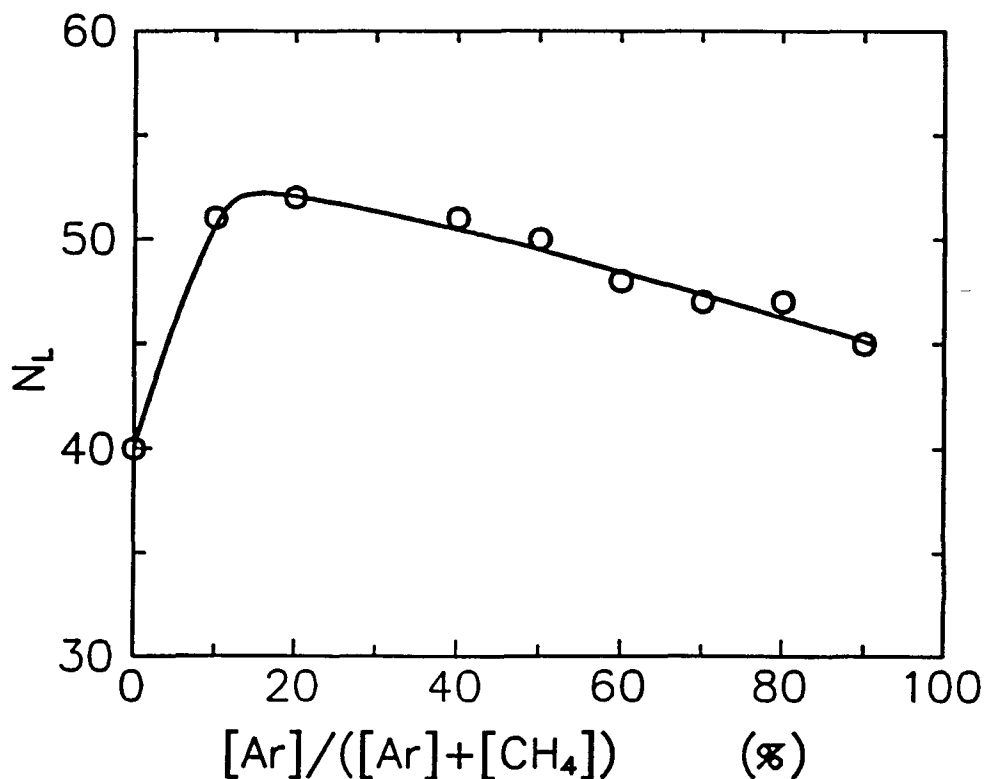


Figura IV.4.8- Número de ciclos aromáticos en los agrupamientos grafiticos de mayor tamaño, N_a , en función de la concentración de Ar en la descarga, presentes en las capas de a-C:H obtenidas sobre sustratos de c-Si y con las condiciones de depósito que aparecen en la Tabla IV.VIII.

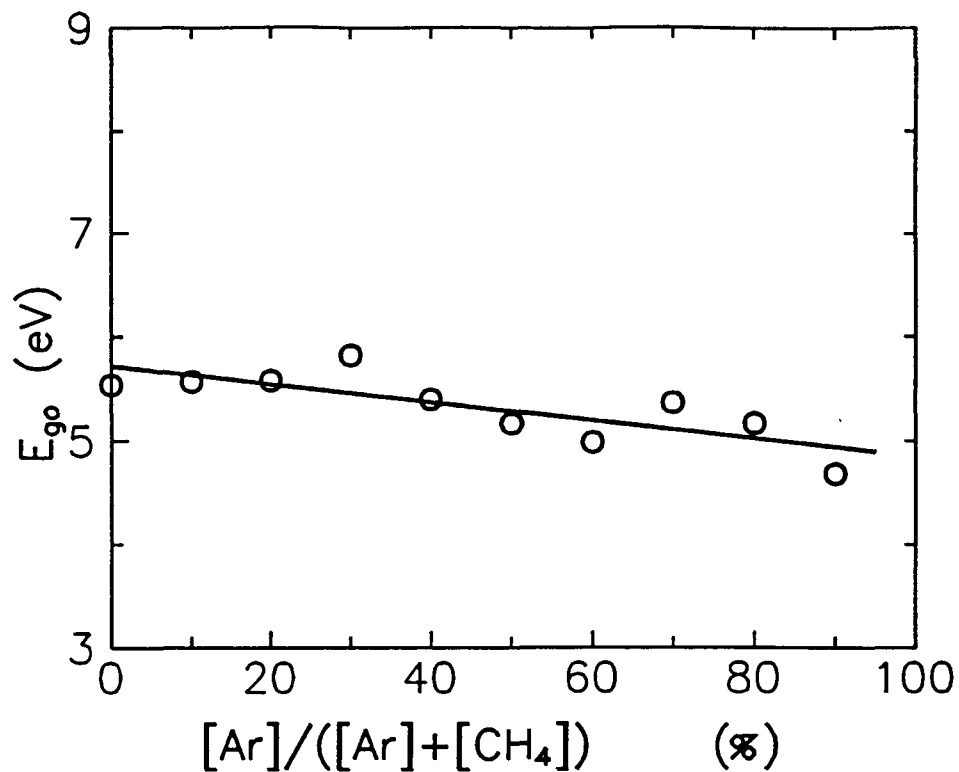


Figura IV.4.9- Dependencia del gap asociado a un agrupamiento con un solo ciclo hexagonal, E_{g0} , en función del porcentaje de Ar en la descarga. Las capas de a-C:H fueron obtenidas sobre sustratos de c-Si y con las condiciones de depósito de la Tabla IV. VIII.

IV.4.c. Influencia de la dilución metano/argón

Fijadas las condiciones de tensión de autopolarización, temperatura de sustrato, presión y flujo, el efecto de la dilución del gas de proceso, CH₄, con Ar sobre las propiedades ópticas de las capas de a-C:H es muy pequeño. La introducción de un gas inerte como el argón en el gas de la descarga favorece la disociación del metano y, a la vez, el bombardeo iónico de la superficie de la capas en formación por parte de especies que no son condensables. El balance entre estos dos factores ocasiona que, a bajos niveles de argón en el plasma, se favorezca el ritmo de depósito de componente gráfica (sp²) de las capas de a-C:H, como se muestra a partir del aumento del tamaño calculado de los agrupamientos gráficos (Fig. IV.4.8) lo que conduce a un aumento del coeficiente de extinción (Fig. IV.4.2) y a una disminución del gap óptico (Fig. IV.4.3).

La introducción de una cantidad mayor de argón en el plasma reduce la proporción de radicales basados en el carbono y potencia el bombardeo iónico por radicales no condensables. Ello produce la eliminación preferencial de hidrógeno débilmente enlazado y de los enlaces gráficos y, a la vez, induce defectos estructurales en la capas. Esto se plasma en un aumento de la rugosidad que se aprecia en la disminución del índice de refracción en el rango de diluciones estudiado (Fig. IV.4.1). La creación de defectos introduce estados en el gap, lo que produce una disminución del gap (Fig. IV.4.3).

El estudio de los efectos de la dilución con argón señala que se consigue el depósito de carbono amorfo fuertemente enlazado, puesto que los enlaces más débiles son eliminados de la capa por bombardeo iónico. Pero en contrapartida, las colisiones aumentan los defectos en la estructura y la rugosidad.

IV.5. PRESIÓN DE METANO

En una descarga rf, variando la presión, se pueden obtener capas de a-C:H de baja dureza (poliméricas) a alta presión, o capas de alta dureza a baja presión (carbono tipo diamante) [Kobayashi *et al.* 1990]. El aumento de presión favorece el crecimiento de capas de a-C:H más blandas debido, posiblemente, a un proceso de polimerización de la fase gaseosa. Pero, siguiendo los resultados de Zhang y Catherine [1991], la presión, P , en la cámara de reacción no influye en el grado de disociación del CH_4 , como se desprende de la siguiente expresión que relaciona el grado de disociación, dd , con la velocidad de disociación, k_1 , la presión, P , el flujo, F , y el volumen de plasma, V :

$$dd = \frac{k_1 PV}{k_1 PV + F} \quad (\text{V.5.1})$$

puesto que k_1 es inversamente proporcional a la P .

Pese a la gran importancia que puede tener este parámetro, los trabajos existentes presentan los resultados correspondientes al efecto conjunto de la tensión de autopolarización y la presión en las propiedades de las capas de a-C:H [Bubenzer *et al.* 1983, Enke 1985]. A fin de estudiar la influencia aislada de la presión, en este experimento se han obtenido capas de a-C:H variando exclusivamente la presión (desde 2.5 Pa hasta 40 Pa) y se han mantenido constantes todos los demás parámetros tecnológicos (Tabla IV.X).

Las propiedades ópticas de estas capas han sido medidas en el rango visible-UV desde 1.8 eV hasta 5 eV, con el elipsómetro colocado con un ángulo de incidencia de 70.36° . En este apartado se presentan los resultados de esta caracterización óptica de la serie de capas de a-C:H obtenidas sobre silicio cristalino. En la Tabla IV.XI se han recopilado los parámetros ópticos y estructurales determinados a partir de las medidas ópticas de las capas crecidas sobre Si cristalino, para cada presión de metano.

Tensión de autopolarización	-450 V
Gas	CH ₄ (pureza 99.95%)
Temperatura de substratos	170°C
Flujo de CH ₄	10 sccm
Frecuencia rf	13.56 MHz
Substrato	Si cristalino

Tabla IV.X.- Condiciones de depósito de la serie de capas de a-C:H MP obtenidas variando la presión de CH₄ en la descarga.

Muestra	Presión (Pa)	n (3.1 eV)	E _g (eV)	N _{max}	N _L	$Im\left(\frac{-1}{\tilde{\epsilon}}\right)$ máximo
MP5	2.5	2.064	1.07	19	45	0.139
MP4	6.6	2.065	0.99	18	49	0.139
MP3	9	2.068	1.00	16	47	0.140
MP2	18	2.050	0.92	20	47	0.150
MP1	40	2.018	0.83	16	53	0.161

Tabla IV.XI.- Resultados correspondientes a la caracterización elipsométrica de las capas finas de a-C:H de la serie MP obtenidas variando la presión de metano en la descarga. Se indica el índice de refracción a 3.1 eV, el gap óptico, E_g, los tamaños del agrupamiento grafitico mayoritario, N_{max}, y del mayor, N_L y el máximo de la función de pérdidas.

IV.5.a. Parámetros ópticos

En la Fig. IV.5.1 se ha representado el comportamiento del índice de refracción a una energía fija de 3.1 eV, con la presión de la descarga. Se observan valores elevados del índice de refracción propios de capas tipo diamante [Collins 1989] y, por otra parte, presentan una disminución de su valor desde 2.06 hasta 2.02 al aumentar la presión de CH₄ desde 2.5 hasta 40 Pa. Si el aumento de la presión favorece el desarrollo de estructuras poliméricas [Kobayashi *et al.* 1990], es de esperar que el índice de refracción disminuya. Bubenzer *et al.* [1983], presentan los valores del índice de refracción frente a la relación V_{SB}/P y muestran, si se considera una tensión de autopolarización fija, una disminución de n al aumentar la presión. Cabe señalar que, en el rango de variación de la presión estudiado, la variación del índice de refracción ha sido mínima y los valores del mismo están muy por encima de los valores de los típicos materiales poliméricos ($n < 1.8$).

El aumento de la presión en la descarga comporta un incremento de las colisiones entre los radicales presentes en el plasma, lo cual implica una pérdida de energía de las especies que llegan a la superficie de la capa en formación. Este hecho provoca que la efectividad del bombardeo iónico en la eliminación de especies débilmente enlazadas disminuya. En consecuencia, se desarrollan estructuras ricas en hidrógeno (poliméricas) y estructuras gráficas.

El desarrollo de la componente gráfica se aprecia en el aumento del coeficiente de extinción, como puede verse en la Fig. IV.5.2 que presenta los valores de las distintas capas a 3.1 eV en función de la presión en la descarga. Los valores similares entre las capas obtenidas a 18 y 40 Pa, podrían indicar una saturación.

El gap óptico de las capas obtenidas a la presión más baja, 2.5 Pa, presenta un valor de 1.07 eV. Como se aprecia en la Fig. IV.5.3, conforme aumenta la presión los valores del gap óptico decrecen.

En este rango de variación de la presión, el valor de la pendiente de la expresión

de Tauc, B (Ec. II.21), disminuye desde valores superiores a $10^5 \text{ cm}^{-1}\text{eV}^{-1}$, hasta menos de $9.5 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}\text{eV}^{-1}$, en el rango de variación de la presión estudiado (Fig. IV.5.4). Este cambio está asociado a un aumento de la densidad de estados en las bandas asociados a los enlaces sp^2 .

El máximo del espectro de la función de pérdidas, asociado a los electrones sp^2 en el rango espectral medido, se mantiene constante con un valor de 0.14 para las capas de a-C:H depositadas a presiones inferiores a 10 Pa. Al aumentar la presión hasta 40 Pa, este máximo aumenta hasta 0.16 (Fig. IV.5.5). La posición de esta máximo se mantiene a 4.6 eV.

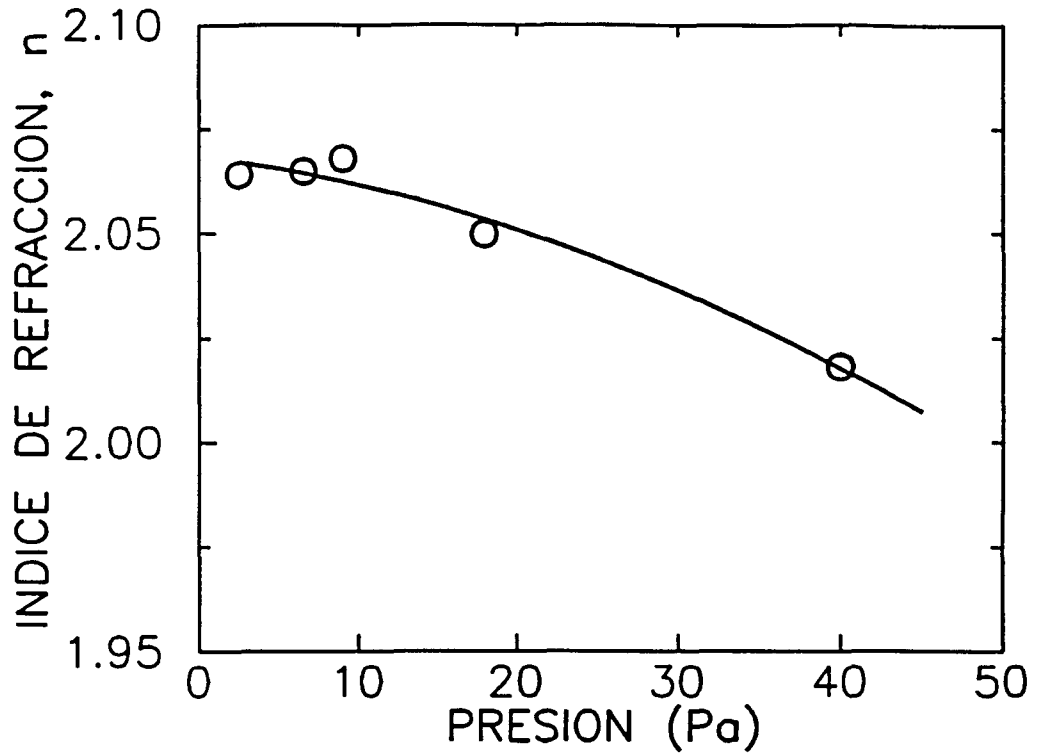


Figura IV.5.1- Dependencia del índice de refracción, n , de las capas de a-C:H, medido a 3.1 eV, en función de la presión en la descarga. Las capas se obtuvieron sobre sustratos de c-Si y con las condiciones de depósito que aparecen en la Tabla IV.X.

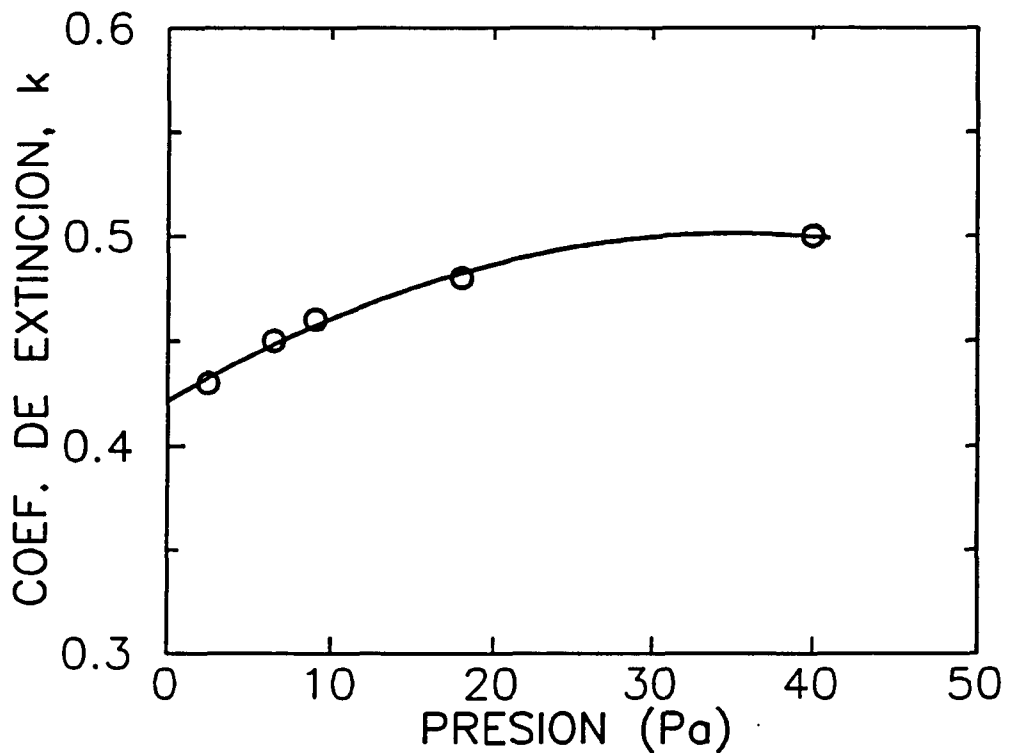


Figura IV.5.2- Representación de la dependencia del coeficiente de extinción, k , a 3.1 eV, con la presión en la descarga. Las capas se obtuvieron sobre sustratos de c-Si y con las condiciones de depósito de la Tabla IV.X.

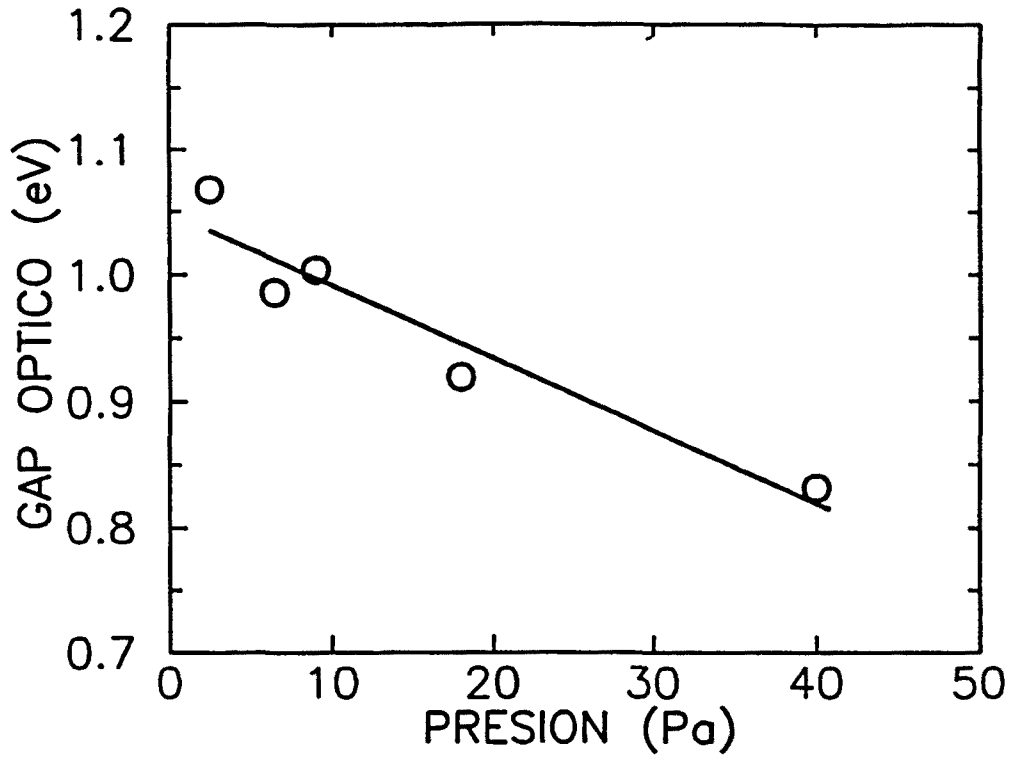


Figura IV.5.3- Dependencia de la energía del gap óptico, E_g , de las capas de a-C:H con la presión en la descarga. Las capas fueron crecidas sobre sustrato de c-Si y con las condiciones de depósito de la Tabla IV.X.

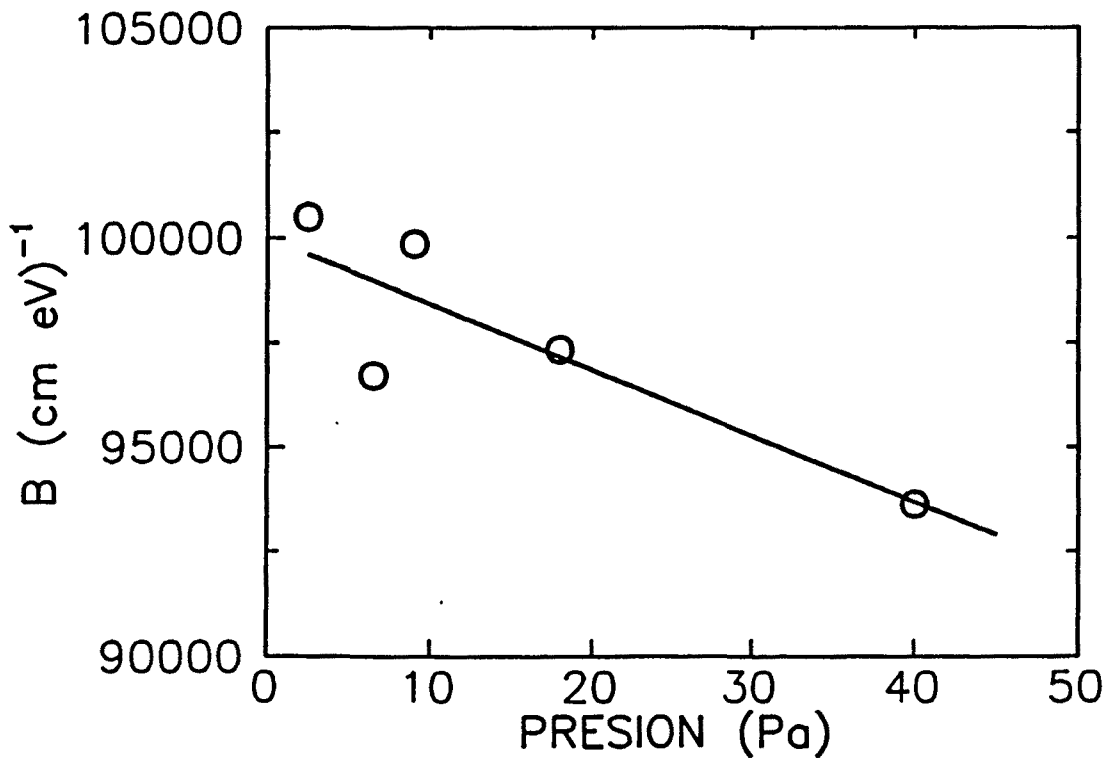


Figura IV.5.4- Dependencia de la pendiente de la expresión de Tauc, B , con la presión en la descarga, para las capas de a-C:H crecidas sobre sustratos de c-Si, y con las condiciones de depósito de la Tabla IV.X.

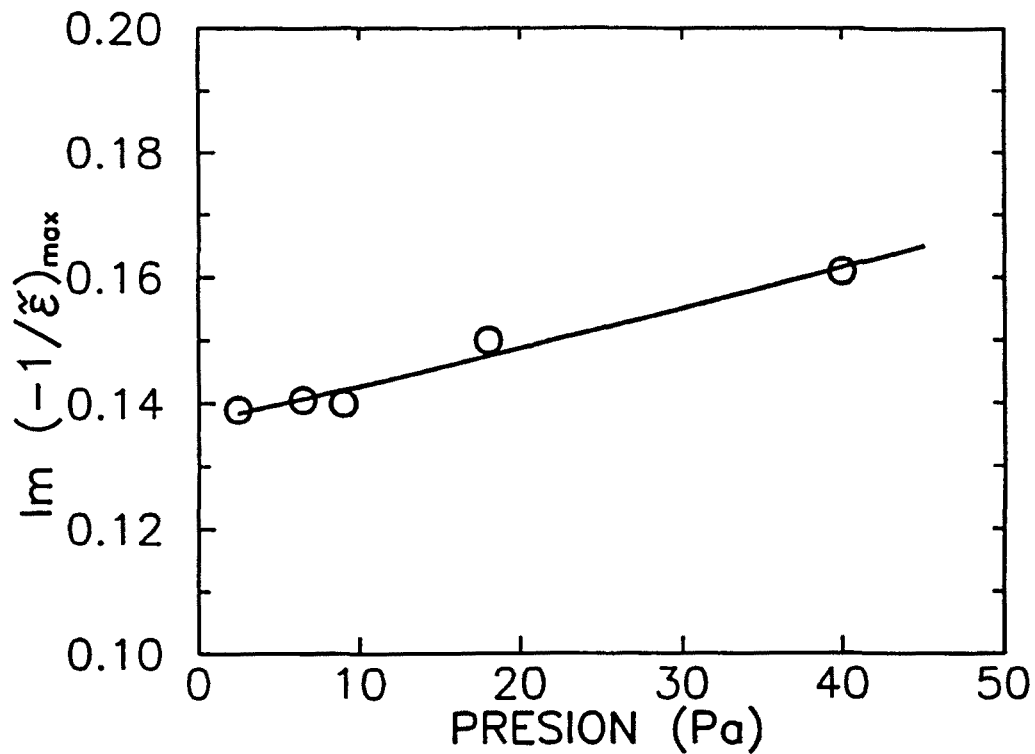


Figura IV.5.5- Máximo de la función de pérdidas de energía en función de la presión en la descarga, para las capas de a-C:H depositadas sobre sustrato de c-Si y con las condiciones de depósito que aparecen en la Tabla IV.X.

IV.5.b. Análisis mediante el modelo de Robertson y O'Reilly

La forma de los espectros del coeficiente de absorción ha mostrado muy poca dependencia con la presión de la descarga. La Fig. IV.5.6 muestra el ajuste de la forma del frente de absorción de una de las capas de esta serie. En la Fig. IV.5.7 puede verse el tamaño calculado de los agrupamientos grafiticos mayores presentes en las capas de a-C:H, en función de la presión en la descarga. Es de notar que estos grupos se desarrollan desde 45 ciclos/grupo, para la presión de 2.5 Pa hasta 53 ciclos/grupo, cuando ésta aumenta hasta 40 Pa. Calculado el tamaño de estos agrupamientos, suponiendo que son compactos y conociendo la distancia de los enlaces C=C, se aprecia que sólo varían entre 19 y 20 Å.

El valor de la energía del gap asociado a un agrupamiento grafitico con un solo ciclo hexagonal $E_g = 2 |\beta|$, disminuye al aumentar la presión en la descarga (Fig. IV.5.8), debido a que el aumento del tiempo de residencia de las especies del plasma en el reactor y los choques entre las mismas provocan una disminución de la energía con que inciden sobre la capa en formación, favoreciendo el desarrollo de los grupos tipo grafito.

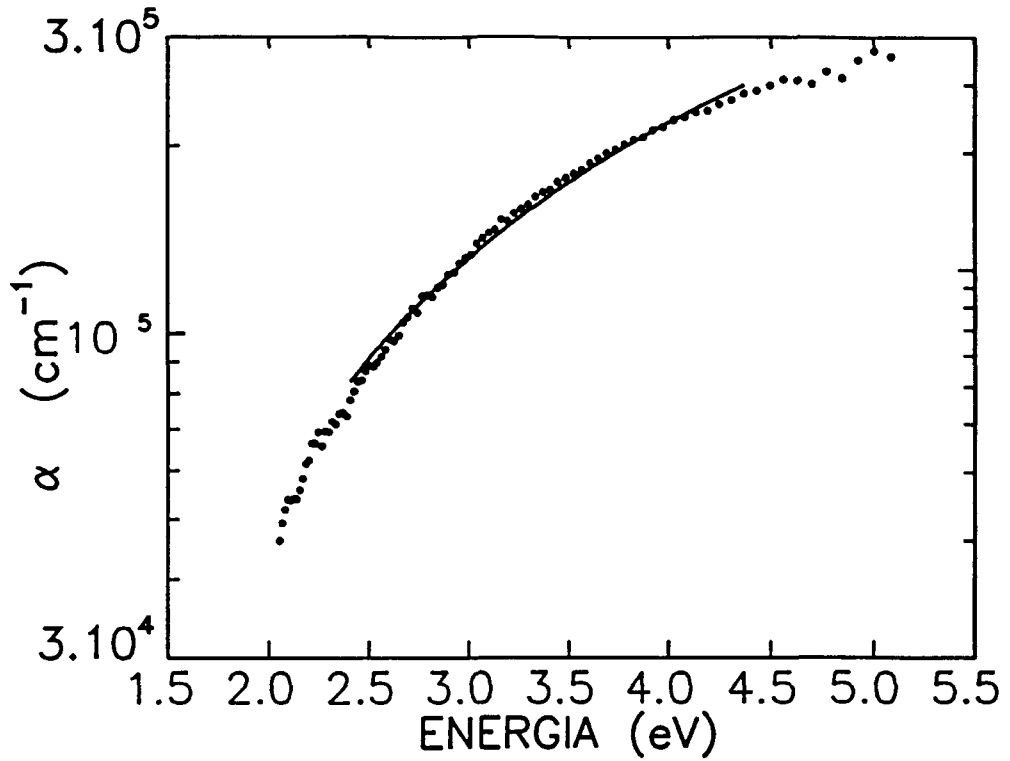


Figura IV.5.6- Espectro del coeficiente de absorción, α , ajustado de una capa de a-C:H obtenida sobre sustrato de c-Si, correspondiente a la presión en la descarga de 9 Pa (muestra MP3). Las condiciones de depósito de esta capa aparecen en las Tablas IV.X y IV.XI.

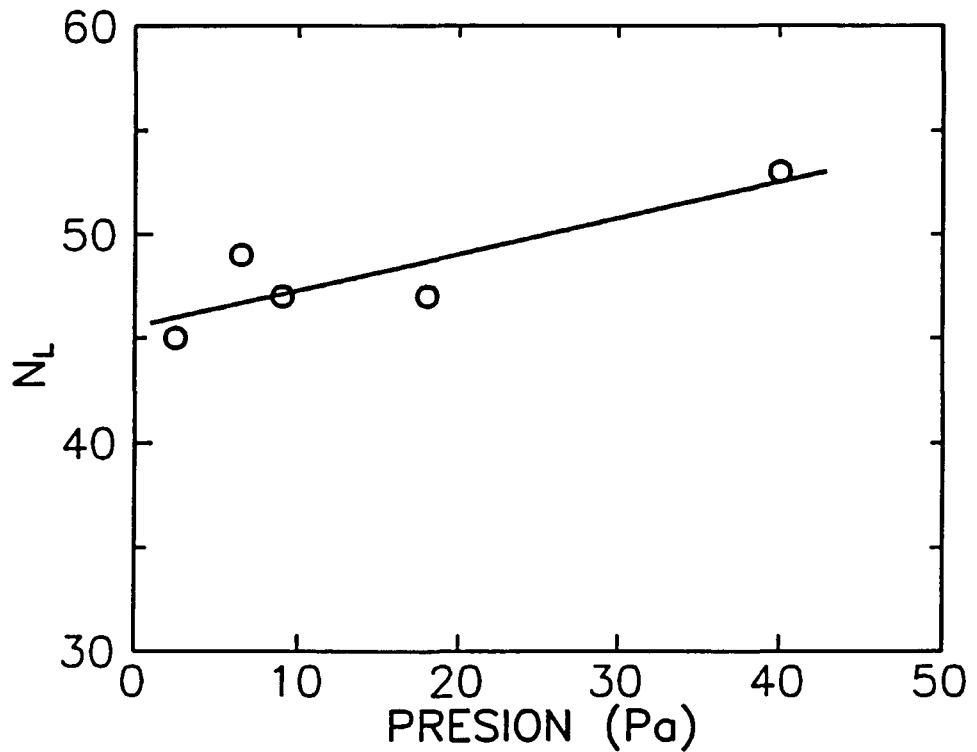


Figura IV.5.7- Número de ciclos aromáticos en los agrupamientos grafiticos de mayor tamaño, N_L , presentes en las capas de a-C:H obtenidas sobre sustratos de c-Si con las condiciones de depósito de la Tabla IV.X. En función de la presión en la descarga.

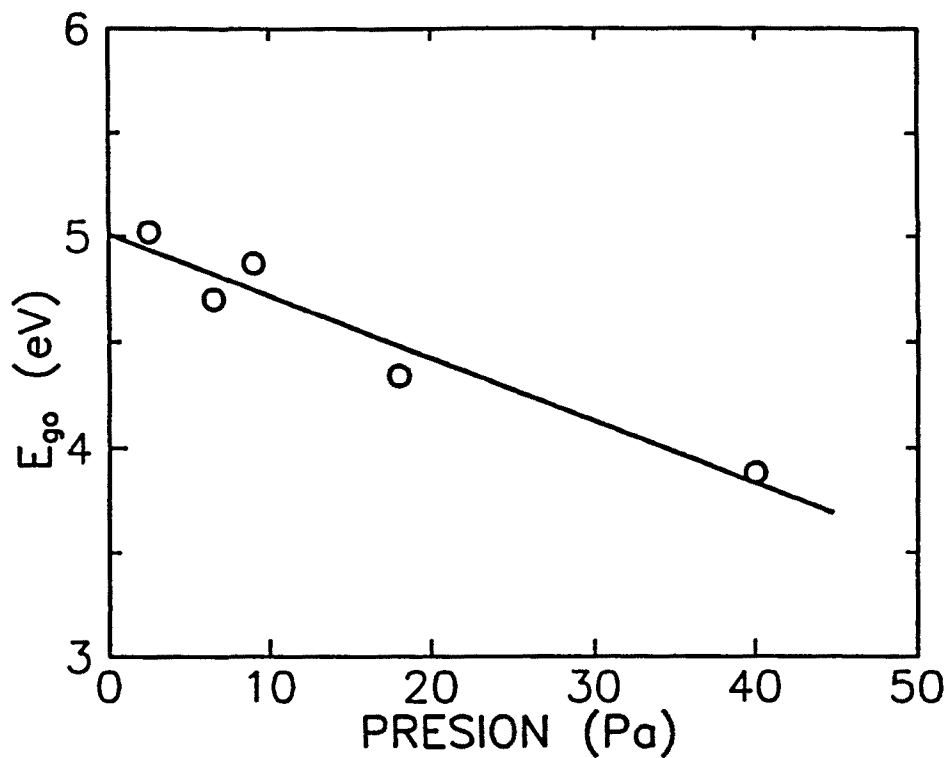


Figura IV.5.8- Gap asociado a un agrupamiento con un solo ciclo hexagonal, E_{g^o} , en función de la presión en la descarga, para las capas de a-C:H obtenidas sobre sustratos de c-Si y con las condiciones de depósito de esta capa aparecen en las Tablas IV.X y IV.XI.

IV.5.c. Influencia de la presión

El comportamiento que podría considerarse contradictorio del índice de refracción y del gap óptico, al aumentar la presión en la descarga, no lo es si tenemos en cuenta que el valor el índice de refracción está dominado por la estructura del material (densidad, contenido de hidrógeno...) y que el gap óptico del carbono amorfo hidrogenado viene dominado por la contribución de los enlaces sp^2 .

La componente sp^2 de estas capas aumenta como se ha visto en el comportamiento del coeficiente de extinción (Fig. IV.5.2), del gap óptico (Fig. IV.5.3), del máximo de la función de pérdidas (Fig. IV.5.5) y en el aumento de tamaño de los agrupamientos grafíticos (Fig. IV.5.7). Así un aumento de la presión en la descarga favorece el desarrollo de la componente polimérica (reflejado en un descenso de n) pero a la vez, a partir de 10 Pa, un aumento de la componente grafítica, a expensas de la componente tipo diamante. Puesto que la presión no influye en el grado de disociación [Zhang y Catherine 1991], para el valor fijado de la tensión de autopolarización, -450 V, las especies iónicas presentes en el plasma son prácticamente las mismas, y el aumento de las colisiones en el plasma reduce la energía de impacto de los iones sobre la capa en formación, no siendo suficiente para evitar el desarrollo de los componentes enlazados más débilmente.

IV.6. FLUJO DE METANO

El flujo de gas durante la descarga determina el tiempo de residencia de las especies ionizadas del plasma en el reactor, como se conoce de trabajos anteriores referentes a capas de a-Si:H [Andújar 1990], y este hecho afecta al ritmo de depósito de las capas de a-C:H que disminuye al aumentar el flujo de CH₄ [Serra 1991]. Esto lleva a estudiar cuál es la repercusión de este cambio en las propiedades de las capas de a-C:H que se depositan, a fin de determinar si el descenso del ritmo de depósito encuentra contrapartida en la obtención de un material de mayor calidad.

Se han caracterizado mediante elipsometría una serie de capas de a-C:H que fueron obtenidas sobre Si cristalino variando el flujo de CH₄ desde 2 sccm hasta 10 sccm. Los otros parámetros de depósito se han mantenido fijos en los valores señalados en la Tabla IV.XII.

Se han determinado las propiedades ópticas de estas capas en el rango visible-UV, desde 1.8 eV hasta 5 eV. El ángulo de incidencia del elipsómetro ha sido de 70.10°. Para cada punto se han integrado los datos correspondientes a 120 vueltas del analizador.

En este apartado presentamos los resultados correspondientes a las capas de a-C:H depositadas sobre c-Si. En la Tabla IV.XIII se han recopilado los parámetros ópticos y estructurales determinados a partir de las medidas ópticas de las capas crecidas sobre Si cristalino, para cada flujo de metano.

Tensión de autopolarización	-450 V
Gas	CH ₄ (99.95% pureza)
Temperatura de sustrato	170°C
Presión de CH ₄	2.5 Pa
Frecuencia rf	13.56 MHz
Sustrato	Si cristalino

Tabla IV.XII.- Condiciones de depósito de la serie de capas de a-C:H MF obtenidas variando el flujo de CH₄ en la descarga.

Muestra	Flujo (sccm)	n (3.1 eV)	E _g (eV)	N _{max}	N _L	$Im\left(\frac{-1}{\tilde{\epsilon}}\right)$ máximo
MF1	2	2.043	1.18	18	42	0.137
MF2	4	2.057	1.17	19	43	0.137
MF3	6	2.060	1.16	19	44	0.138
MF4	8	2.060	1.14	19	44	0.140
MF5	10	2.060	1.08	18	44	0.142

Tabla IV.XIII.- Resultados correspondientes a la caracterización elipsométrica de las capas finas de a-C:H de la serie MF obtenidas sobre sustrato de c-Si, variando el flujo de metano en la descarga. Se indica el índice de refracción a 3.1 eV, el gap óptico, E_g, los tamaños del agrupamiento gráfico mayoritario, N_{max}, y del mayor, N_L y el máximo de la función de pérdidas.

IV.6.a. Parámetros ópticos

Las variaciones observadas en el índice de refracción al variar el flujo de metano han sido mínimas. Así aumenta ligeramente al variar el flujo de CH₄ desde 2 sccm hasta 4 sccm, y para valores mayores del flujo se mantiene prácticamente constante. Esta dependencia pueden observarse en la Fig. IV.6.1 donde se ha representado el índice de refracción a 3.1 eV de todas las capas de la serie en función del flujo. Warner *et al.* [1985] hallaron un comportamiento similar al aumentar el flujo desde 30 a 90 sccm. Un aumento de flujo conduce a una disminución del tiempo de residencia de las especies iónicas en el plasma, este hecho comporta la disminución del grado de disociación del metano en la descarga rf observado por Zhang y Catherine [1991], cuando el tiempo de escisión es mayor que el de tránsito por el plasma. El resultado obtenido señala que se produce una variación hacia un material más compacto al aumentar el flujo hasta 4 sccm, pero se produce una saturación y, aunque se aumente más el flujo, el índice de refracción se mantiene prácticamente constante.

Si tenemos presente que un aumento de especies neutras en el plasma se traduce en una disminución del bombardeo iónico sobre la capa en formación, se produce el desarrollo de especies gráficas que no llegan a ser eliminadas. Esto se aprecia en la Figura IV.6.2 donde están representados los valores del coeficiente de extinción a 3.1 eV de las capas de a-C:H obtenidas con distintos valores el flujo desde 2.5 a 40 sccm.

De la misma manera, el gap óptico de estas capas de a-C:H disminuye ligeramente desde 1.18 eV hasta 1.08 eV al aumentar el flujo de CH₄ desde 2 sccm hasta 10 sccm (Fig. IV.6.3) mientras la pendiente de la representación de Tauc se mantiene constante, con valores alrededor de $9 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1} \text{ eV}^{-1}$.

El máximo de la función de pérdidas aumenta ligeramente al aumentar el flujo de CH₄ (Fig. IV.6.4) y su posición se mantiene en valores de energía alrededor 4.6 eV. Este ligero incremento indica un mínimo aumento de los electrones sp², que contribuyen a la absorción en el rango de energías estudiado.

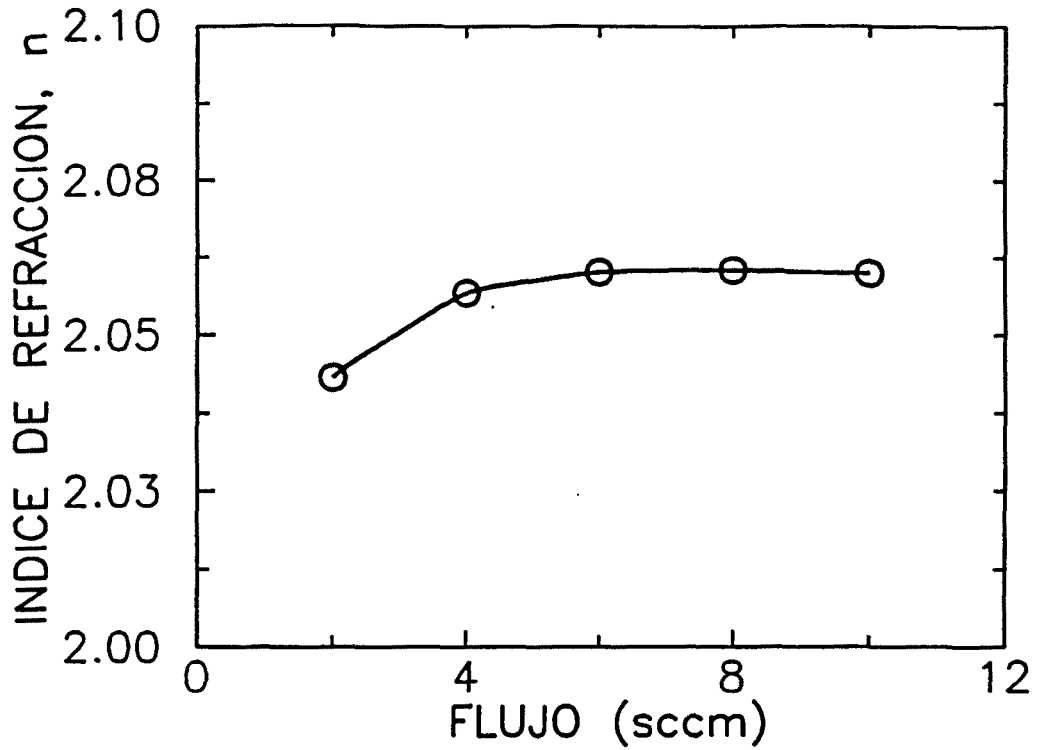


Figura IV.6.1- Índice de refracción, n , a 3.1 eV de las capas de a-C:H en función del flujo de metano en durante la descarga. Las capas se depositaron sobre sustratos de c-Si y con las condiciones de depósito de la Tabla IV.XII.

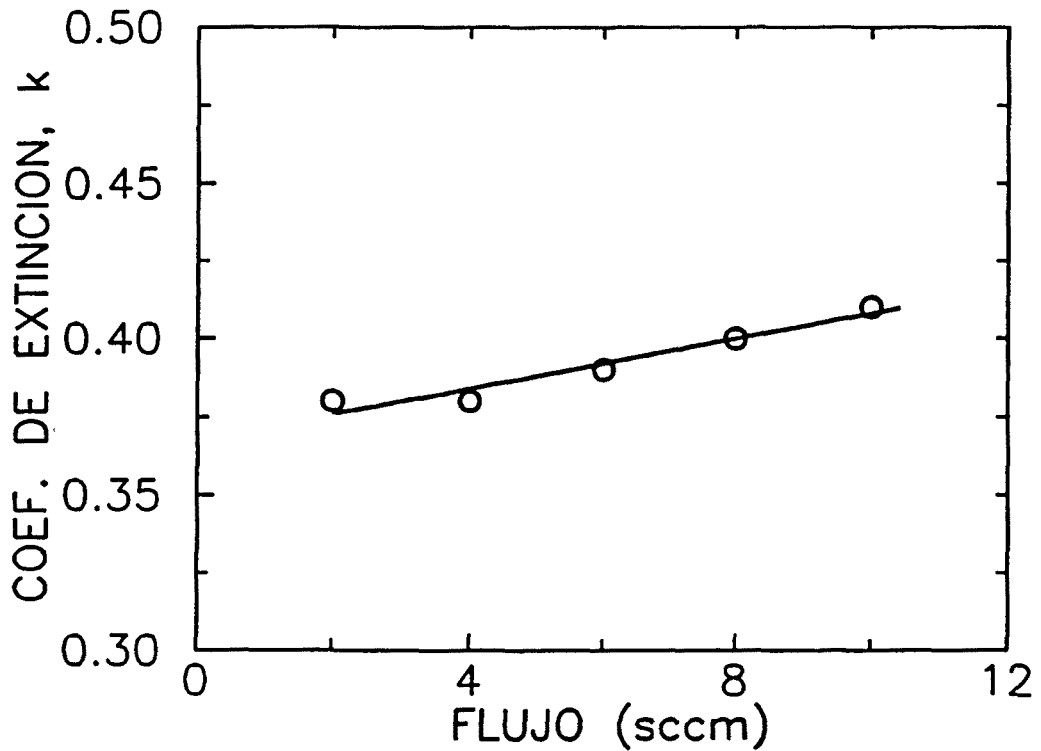


Figura IV.6.2- Coeficiente de extinción, k , a 3.1 eV en función del flujo de metano durante la descarga. Las capas fueron crecidas sobre c-Si y con las condiciones de depósito que aparecen en la Tabla IV.XII.

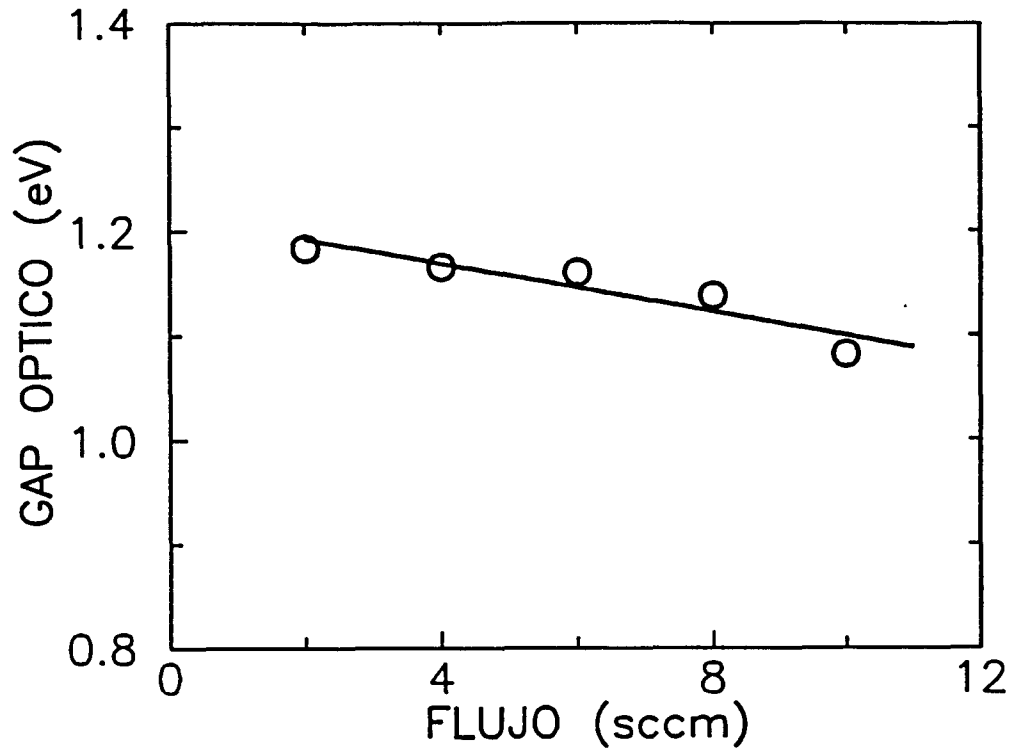


Figura IV.6.3- Dependencia de la energía del gap óptico de las capas de a-C:H con el flujo de metano en la descarga. Los resultados corresponden a las capas crecidas sobre substratos de c-Si y con las condiciones de obtención indicadas en la Tabla IV.XII.

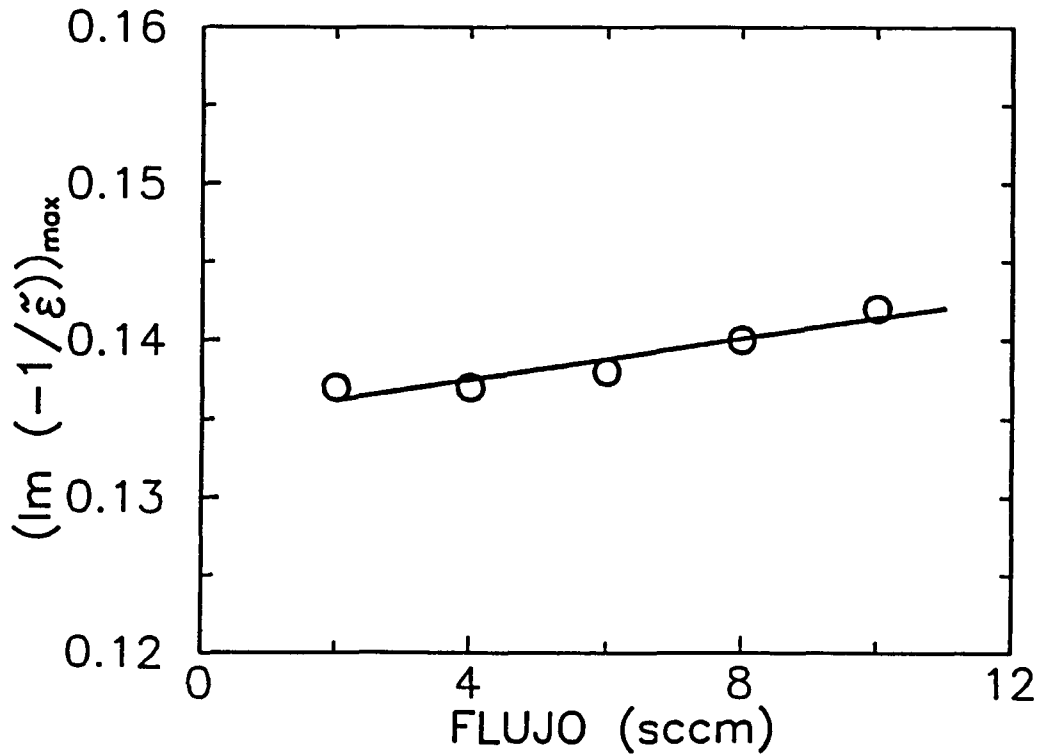


Figura IV.6.4- Máximo de la función de pérdidas de energía de las capas de a-C:H depositadas sobre c-Si, en función del flujo de metano en la descarga. Las condiciones de depósito aparecen en la Tabla IV.XII.

IV.6.b. Aplicación del modelo de Robertson y O'Reilly

La forma del frente de absorción de las capas de a-C:H de esta serie presenta muy poca dependencia con el flujo de metano, en la Fig. IV.6.5 se muestra un espectro característico del coeficiente de absorción de estas capas. Ello conduce a que el cálculo del tamaño de los agrupamientos de ciclos de carbono grafiticos (enlazados sp^2) mayores presentes en las capas de a-C:H sólo presente un ligero incremento al aumentar el flujo de CH_4 en la descarga rf, desde 42 ciclos/grupo hasta 45 ciclos/grupo (Fig. IV.6.6). Esta variación resulta prácticamente despreciable si suponemos que los agrupamientos son compactos con forma circular, y calculamos el diámetro. Así hallamos que varía sólo ente 18 y 19 Å. Del mismo modo el gap asociado a aun ciclo, E_{g0} , se mantiene alrededor del valor teórico de 5.8 eV deducido por Robertson y O'Reilly [1987] (Fig. IV.6.7).

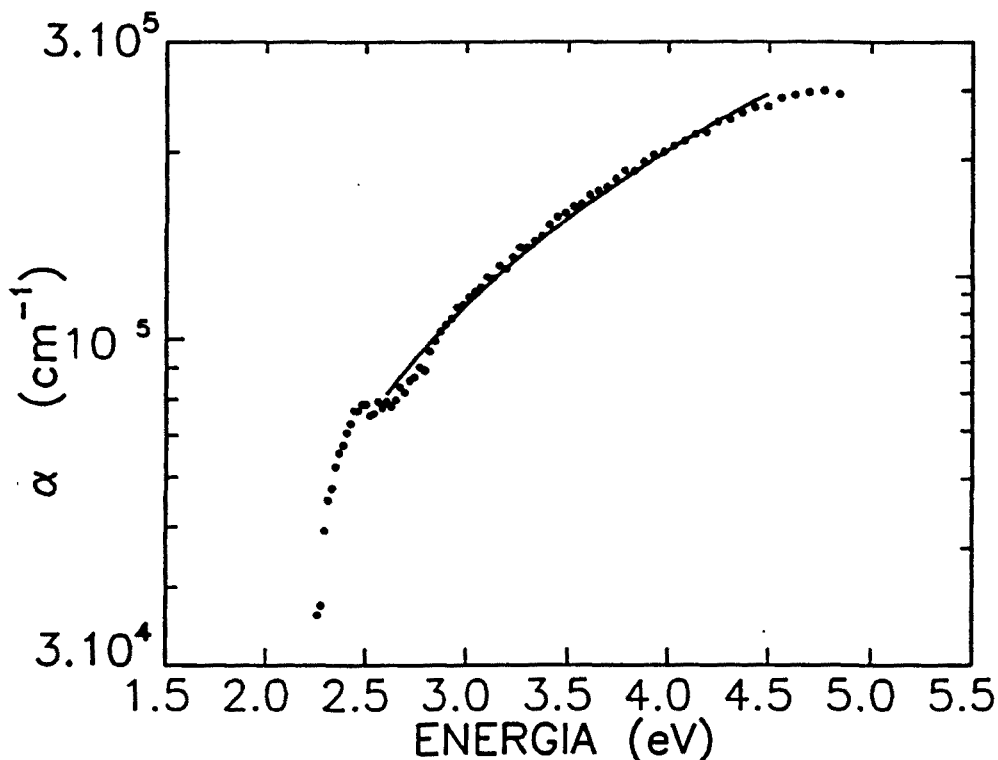


Figura IV.6.5- Espectro del coeficiente de absorción, α , ajustado de una capa de a-C:H obtenida sobre sustrato de c-Si, correspondiente al flujo en la descarga de 8 sccm (muestra MF4). Las condiciones de depósito de esta capa aparecen en las Tablas IV.XII y IV.XIII.

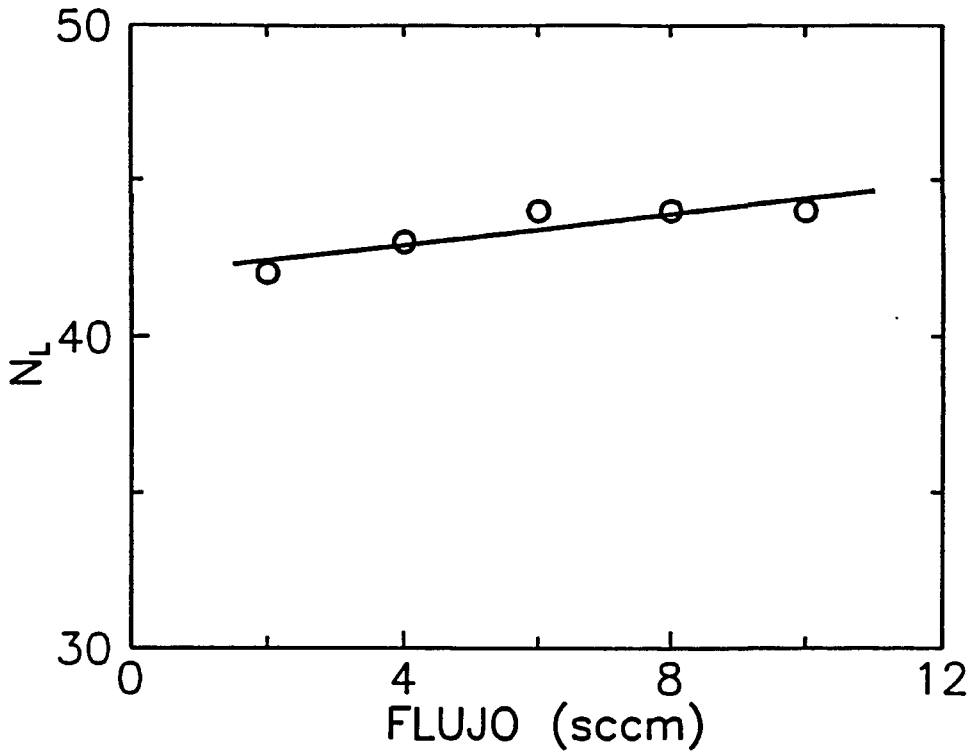


Figura IV.6.6- Número de ciclos aromáticos en los agrupamientos grafiticos de mayor tamaño presentes en las capas de a-C:H obtenidas sobre c-Si bajo las condiciones de obtención de la Tabla IV.XII. En función del flujo de metano en la descarga.

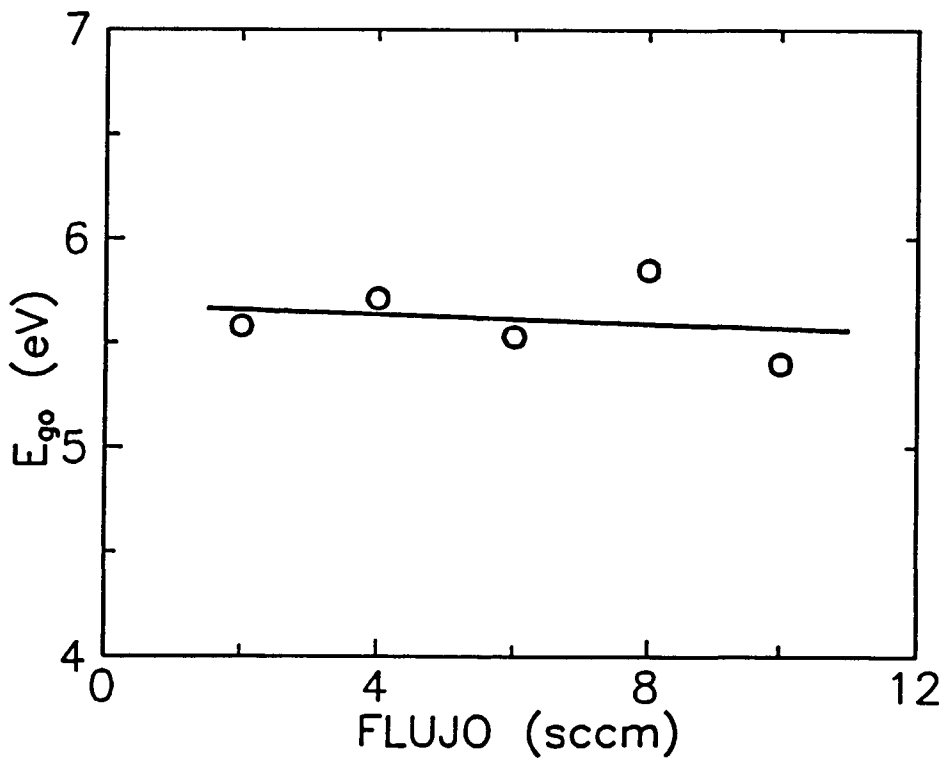


Figura IV.6.7- Gap asociado a un agrupamiento con un solo ciclo hexagonal, E_{go} , en función del flujo de metano durante la descarga. Los resultados corresponden a capas de a-C:H depositadas sobre sustratos de c-Si y con las condiciones de obtención que aparecen en la Tabla IV.XII.

IV.6.c. Influencia del flujo de metano

El flujo de CH_4 parece influir muy ligeramente en las propiedades ópticas de las capas de a-C:H analizadas. Posiblemente debido al hecho que el rango de variación estudiado es muy pequeño, de 2 a 10 sccm, las propiedades ópticas de estas capas están suficiente determinadas por el efecto de los otros parámetros de depósito que sí han mostrado, en los apartados anteriores, un marcado efecto, principalmente la tensión de autopolarización y la temperatura de sustrato. Así, el leve desarrollo de la componente grafitica observado es prácticamente despreciable frente a los cambios que pueden inducir los citados parámetros.

El flujo de metano durante la descarga de rf determina el tiempo de residencia de las radicales iónicos y neutros, producto de la descomposición del metano, en la cámara de reacción. Si el tiempo necesario para una descomposición efectiva es menor que el de permanencia en el reactor, disminuye el grado de disociación de las especies presentes en el plasma y que contribuyen al crecimiento de la capa. De igual manera aumenta la proporción de especies neutras, lo que provoca la disminución del bombardeo iónico sobre la superficie de la capa en formación y permite el desarrollo de los enlaces grafiticos. Esto se traduce en un leve aumento del coeficiente de extinción y del máximo de la función de pérdidas (Figs. IV.6.2 y IV.6.4), y en la disminución de la energía del gap óptico (Fig. IV.6.3) como consecuencia del leve desarrollo de los agrupamientos grafiticos (Fig. IV.6.6).

**V. ESTUDIO DE OTROS MATERIALES MEDIANTE
ELIPSOMETRÍA ESPECTROSCÓPICA**

INTRODUCCIÓN

La elipsometría permite dos modos de funcionamiento: espectroscópico y en tiempo real, como se ha visto en el Capítulo I. La utilización de cada uno de ellos depende del estudio concreto que se pretende realizar. En este capítulo se recogen dos trabajos realizados con el elipsómetro de analizador rotativo, en los que se han requerido los dos modos de funcionamiento.

En el primer apartado se describe un estudio espectral de las propiedades ópticas espectrales de las capas finas de Zn_3P_2 policristalino, que se han comparado con las del Zn_3P_2 cristalino. A partir de estos espectros se ha obtenido información de la estructura de las capas, que ha revelado la presencia de una capa superficial no estequiométrica que puede ser eliminada mediante un ataque químico superficial. Con el fin de discernir la cinética del proceso de degradación, con vistas a las posibles aplicaciones de estas capas en dispositivos optoelectrónicos, se han realizado medidas en tiempo real de la evolución de la superficie de estas capas en diferentes atmósferas.

El segundo apartado recoge la caracterización óptica mediante elipsometría espectroscópica de capas de TiN. Este material se caracteriza por su elevada dureza y, además, por sus propiedades ópticas similares a las del oro. En este trabajo, se determinaron los espectros de la reflectancia de capas finas de TiN a partir de las medidas elipsométricas, y se compararon con los del oro evaporado y del oro cristalino.

V.1. ESTUDIO DE LA EVOLUCIÓN SUPERFICIAL DE CAPAS DE Zn_3P_2

Introducción

El Zn_3P_2 es un semiconductor II-V que ha sido estudiado como material absorbente de luz en heterouniones fotovoltaicas de alta eficiencia y en fotodetectores. Entre sus aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos encontramos: células solares [Fagen 1979, Bhushan *et al.* 1980, Pawlikowski 1982, 1988], sensores de IR y UV [Pawlikowski *et al.* 1978, Bendett *et al.* 1981], y láseres [Kurbatov *et al.* 1976]. Hasta el momento, las propiedades ópticas del Zn_3P_2 han sido extensamente estudiadas en las regiones del espectro visible e IR [Pawlikowski 1982, Muñoz *et al.* 1986], pero no lo suficiente en la región UV. En la literatura sólo aparecen medidas de reflectancia de capas de Zn_3P_2 [Fagen 1979] y, para el material monocristalino, la función dieléctrica compleja deducida de medidas de reflectancia y análisis de Kramers-Kronig [Misiewicz *et al.* 1984].

Las capas delgadas de Zn_3P_2 , estudiadas en este trabajo, se obtuvieron mediante co-evaporación de los dos elementos en alto vacío sobre sustratos de vidrio, preparados con gérmenes de indio, y con la temperatura de sustrato de 260°C [Lousa *et al.* 1985, 1990]. El espesor de estas capas es 1.56 μm y la composición es de un 63% de Zn y un 37% de P. Todas las muestras presentan una orientación preferencial en la dirección (220,004) de la fase tetragonal, conductividad eléctrica tipo p y un gap directo de 1.45 eV [Lousa *et al.* 1985]

Las capas de Zn_3P_2 se oxidan rápidamente formando ZnO [Wang *et al.* 1982] y pierden fósforo cuando son sometidas a tratamientos térmicos en ambientes gaseosos o en vacío [Casey *et al.* 1987]. Esto conduce a la degradación de las características eléctricas de los diodos en que son utilizadas. La caracterización de estos procesos de degradación es importante de cara a la obtención de capas finas policristalinas de alta calidad. En este tipo de estudio, la elipsometría aparece como una técnica apropiada, puesto que los cambios experimentados por las capas se reflejan en sus propiedades ópticas.

En este trabajo hemos estudiado la degradación de capas finas de Zn_3P_2 policristalino expuestas a distintas atmósferas, a través de los cambios producidos en la estructura del material [Pascual *et al.* 1990a, 1991d]. Para ello se ha utilizado la elipsometría espectroscópica, y se ha seguido la cinética del proceso mediante elipsometría en tiempo real a energía fija.

Se ha escogido un grupo de muestras idénticas que han estado expuestas al aire después de su depósito por evaporación, y se han analizado espectroscópicamente en el rango de energías de 1.7-4.4 eV. Posteriormente se han atacado químicamente con una solución diluida de bromo en metanol (0.1%) durante 10 segundos, para eliminar la sobrecapa superficial y obtener una nueva superficie pulida especularmente. Una de las muestras se ha mantenido sin degradación en una atmósfera inerte de N_2 seco y se ha medido su espectro óptico. Por otra parte, se ha realizado un seguimiento mediante elipsometría en tiempo real de la evolución de los parámetros ópticos de las muestras al ser sometidas a tres atmósferas distintas (aire, aire saturado de vapor de agua y una atmósfera oxidante de O_2). Finalmente, se han medido los espectros correspondientes después de la degradación.

V.1.a. Estudio espectroscópico

La Figura V.1.1 muestra la dependencia espectral de las partes real e imaginaria de la función pseudo-dieléctrica compleja, $\langle \tilde{\epsilon} \rangle$, de las capas finas de Zn_3P_2 policristalino ($p-Zn_3P_2$), comparadas con las partes real e imaginaria de la función dieléctrica del Zn_3P_2 cristalino ($c-Zn_3P_2$). Los espectros $\langle \tilde{\epsilon} \rangle$ de las capas de $p-Zn_3P_2$ presentan una forma suave debido, posiblemente, a su carácter policristalino y a la existencia de rugosidad superficial asociada a la oxidación de la superficie [Wang *et al.* 1982], o a faltas de estequiometría en la superficie provocadas por pérdidas de fósforo [Casey *et al.* 1987]. En el caso particular de $\langle \epsilon_2 \rangle$, el espectro presenta dos picos en las energías de 2.7 eV y 4.0 eV, que corresponden a los picos principales del Zn_3P_2 cristalino [Misiewicz *et al.* 1984].

La Figura V.1.2 muestra los espectros de la parte real e imaginaria de la constante dieléctrica, $\langle \epsilon_1 \rangle$ y $\langle \epsilon_2 \rangle$, medidos inmediatamente después del tratamiento superficial con la solución diluida de bromo en metanol (espectros a), y tras 7 días de exposición al aire tras el ataque (espectros b). Los espectros a son más parecidos a los del Zn_3P_2 cristalino debido al aumento de los picos de $\langle \epsilon_2 \rangle$ como consecuencia del ataque. Así, el pico a 2.7 eV aumentó desde 9.5 hasta 12.5 y el pico a 4.0 eV desde 7.5 hasta 16.1.

A fin de representar teóricamente la estructura de las muestras de $p-Zn_3P_2$, se ha aplicado un modelo de multicapas plano-paralelas y la aproximación del medio efectivo de Bruggeman (EMA) [1935], que se ha descrito en el apartado II.3, para cada una de las mismas.

Han sido empleadas varias estructuras de capas, a partir de los espectros del Zn_3P_2 cristalino, del ZnO [Freeouf *et al.* 1973], y del Zn [Yarovaya *et al.* 1974], para intentar reproducir la dependencia espectral de $\langle \tilde{\epsilon} \rangle$, obtenida experimentalmente, de la capa inmediatamente después del ataque químico de la superficie. A pesar del parecido cualitativo entre los espectros del material policristalino y del monocristalino, no es posible obtener una estructura simple que reproduzca la forma del espectro del

material policristalino. Esto puede ser debido a la contribución de las fronteras de grano, a las faltas de estequiometría en el volumen del material, o a sobrecapas residuales en la superficie.

Los espectros $\langle \epsilon_1 \rangle$ y $\langle \epsilon_2 \rangle$ de la muestra b, en la Figura V.1.2, han sido tratados mediante un análisis de regresión lineal considerando una estructura simple de $ZnO/p-Zn_3P_2$ (Figura V.1.3) caracterizada por dos parámetros que son el espesor de la sobrecapa y la fracción volúmica de huecos, tomando el espectro de Zn_3P_2 policristalino (muestra a) como material de referencia. El mejor ajuste obtenido (líneas continuas en la Figura V.1.2) corresponde a una sobrecapa de ZnO de espesor 1.4 ± 0.05 nm y una fracción volúmica de huecos $f_v = 25 \pm 9\%$ en la misma, siendo la desviación cuadrática media del ajuste $\sigma = 0.005$.

Los resultados indican el crecimiento de una sobrecapa porosa de ZnO como consecuencia de la exposición al aire de la muestra. Este hecho no sólo produce una pérdida de estequiometría en la superficie, sino que esta sobrecapa parece impedir la penetración de O_2 dentro de la capa, de tal forma que el material en volumen permanece inalterado.

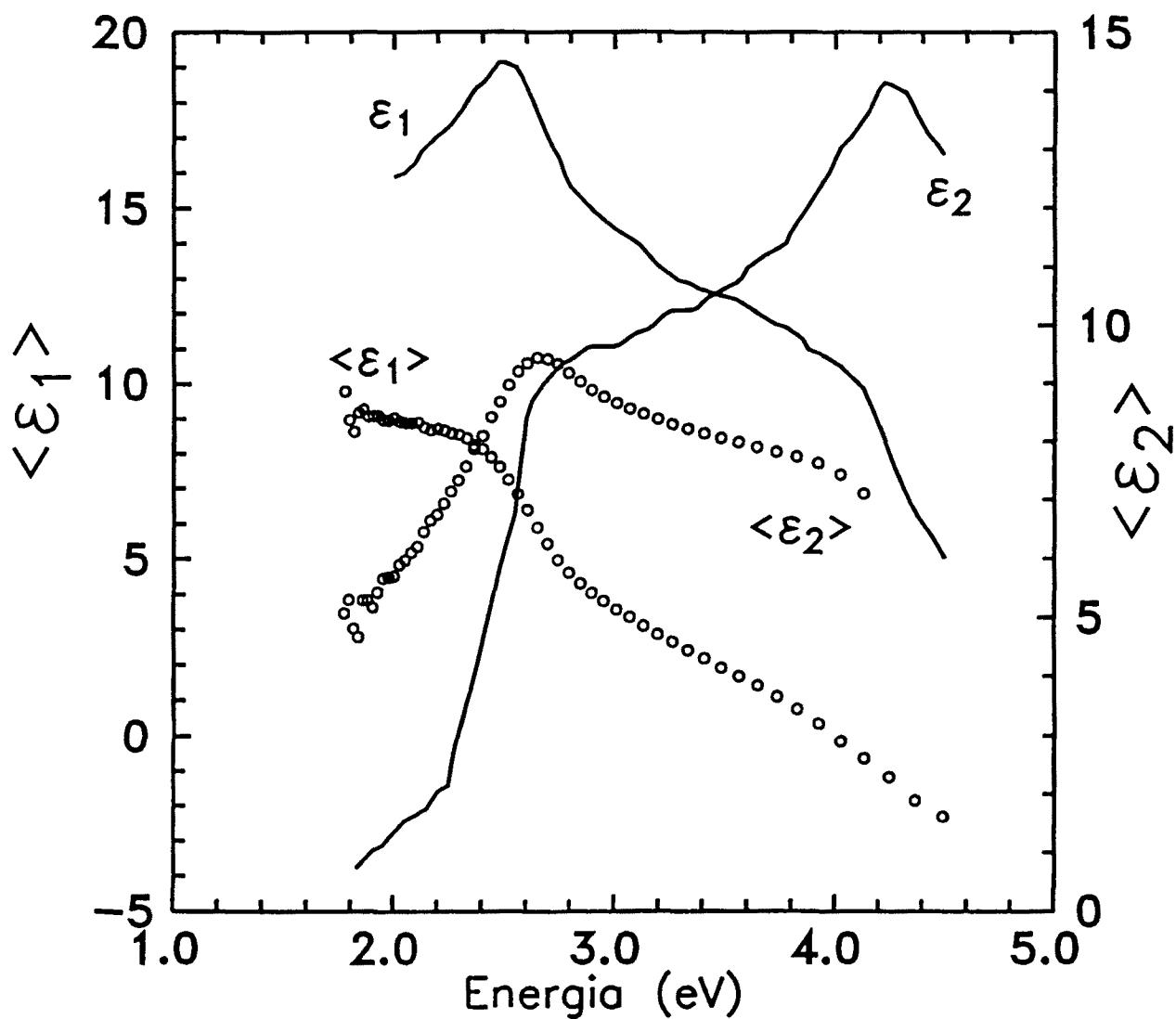


Figura V.1.1- Espectros de $\langle \epsilon_1 \rangle$ y de $\langle \epsilon_2 \rangle$ de las capas de Zn_3P_2 (\circ), comparadas con las funciones dieléctricas del Zn_3P_2 monocristalino (líneas).

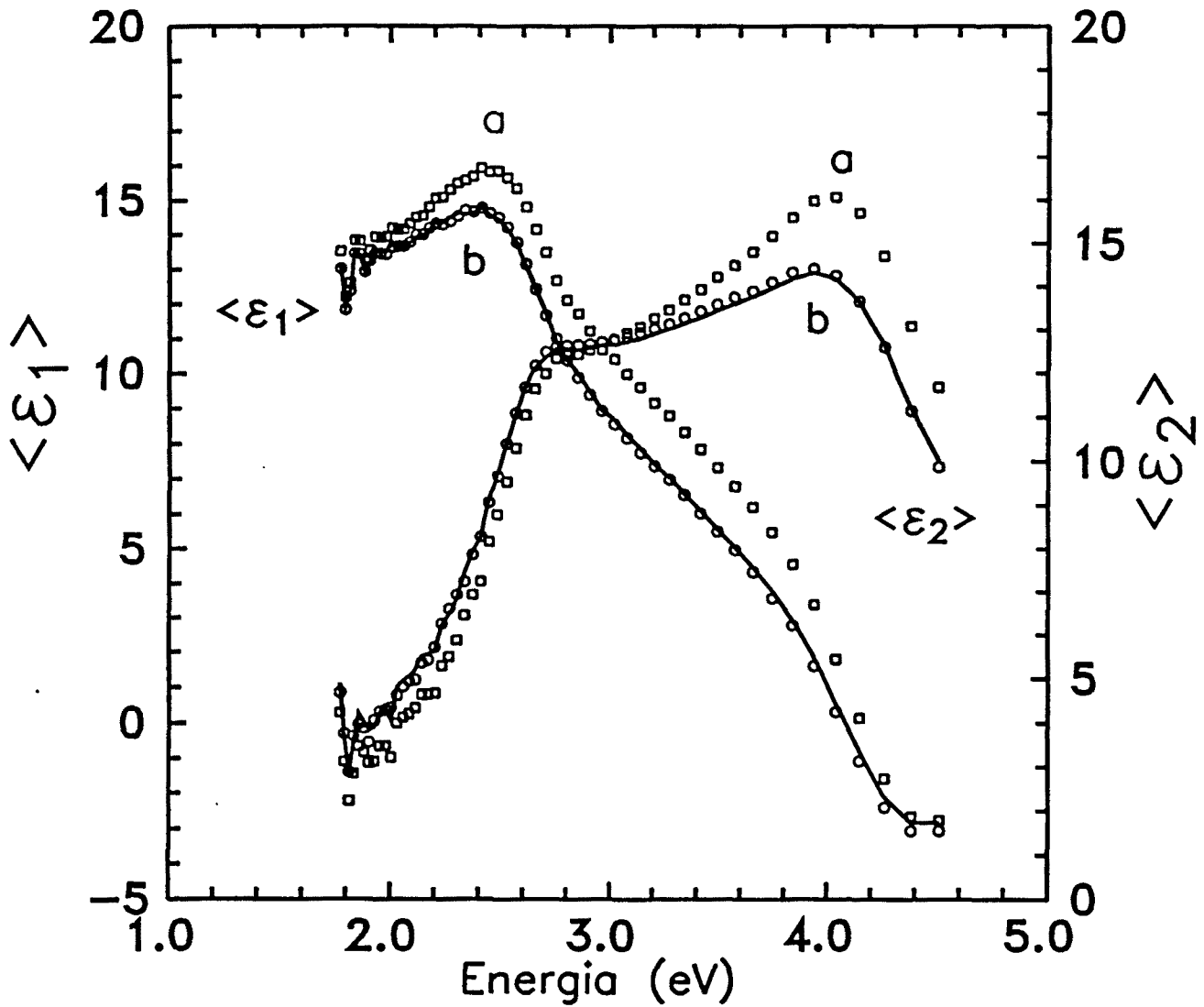


Figura V.1.2- Espectros de $\langle \epsilon_1 \rangle$ y de $\langle \epsilon_2 \rangle$ de las capas de Zn_3P_2 : (a) tras el ataque superficial, (b) la misma muestra tras 7 días de exposición al aire, (líneas) ajuste de los datos experimentales de la muestra b, considerando la muestra a más una sobrecapa porosa de ZnO .

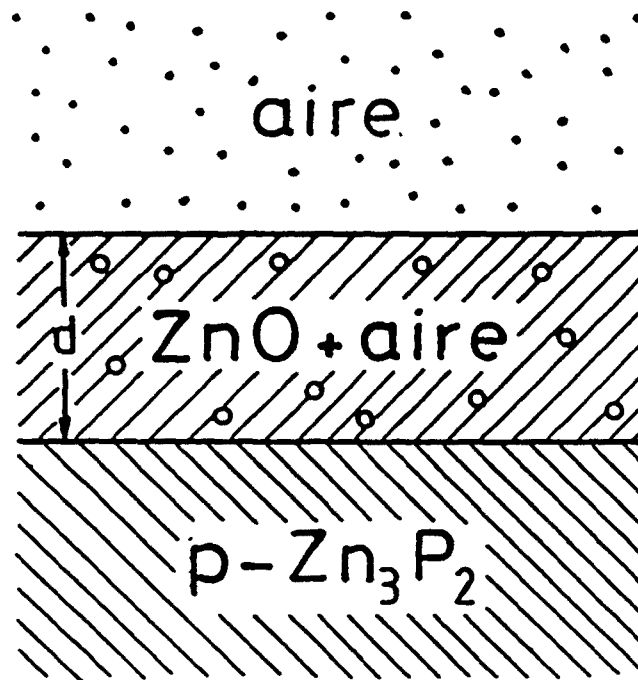


Figura V.1.2- Modelo de la estructura considerada para el cálculo del espectro de la constante dieléctrica de la muestra b, a partir del espectro de la muestra a (p-Zn₃P₂) más una sobrecapa porosa de ZnO (ZnO+aire) de espesor d.

V.1.b. Estudio en tiempo real

El estudio elipsométrico en tiempo real de la evolución de la superficie de las capas tras el ataque en aire se ha realizado a una energía fija de 3.875 eV, que corresponde a una posición del espectro próxima al pico principal de $\langle \epsilon_2 \rangle$. Se ha escogido esta posición debido a que, en esta energía, la absorción de las muestras es alta y, bajo estas condiciones, el análisis elipsométrico es especialmente sensible a los cambios en la superficie. Así, estas muestras se pueden estudiar como un medio semiinfinito sobre el que está creciendo una sobrecapa.

El estudio de la evolución durante 6800 s tras el ataque químico superficial ha revelado un descenso gradual del ángulo Δ desde 124° hasta 121.5° , y una ligera variación del ángulo Ψ desde 21.2° hasta 21.5° , con una dispersión de los valores de $\pm 0.1^\circ$ (Figuras V.1.4 y V.1.5). Ni Δ ni Ψ alcanzaron los valores originales que presentaba la capa antes del ataque, ni siquiera largo tiempo después, probablemente debido a que la complejidad de la estructura inicial del material antes de cualquier tratamiento, desaparece tras el ataque superficial.

La evolución temporal ha sido modelizada considerando el crecimiento de una sobrecapa encima de la estructura policristalina con una velocidad de crecimiento, r , que decrece exponencialmente con el tiempo:

$$r = r_0 e^{-t/\tau} \quad (V.1)$$

donde r_0 representa la velocidad inicial, t el tiempo transcurrido tras el ataque, y τ la constante de tiempo característica del proceso.

El estudio de la evolución en aire de una muestra tras el ataque indica el crecimiento de una sobrecapa con índice de refracción complejo $n=1.59-i0.12$, y una variación de la velocidad de crecimiento caracterizada por los valores $r_0=3.65 \cdot 10^{-4}$ nm/s y $\tau=3482$ s, alcanzando un espesor, al cabo de 6800 s, de 1.1 nm. Este espesor es menor que el hallado a partir del análisis espectroscópico (1.4 nm) debido probablemente a que ha estado menos tiempo expuesta al aire. Por otra parte, el índice

de refracción complejo de la capa en crecimiento no corresponde al valor obtenido por el análisis espectroscópico después de 7 días. Esto puede atribuirse a un proceso de oxidación incompleto de la sobrecapa, con un tiempo característico de oxidación mayor que el correspondiente al proceso de crecimiento.

El análisis de la formación de sobrecapas en las diferentes atmósferas utilizadas (aire, aire saturado de vapor de agua, y O_2) indica una clara influencia de las mismas en la constante de tiempo característica del proceso (Fig. V.1.6). Así, mientras que la muestra en aire presenta el valor mayor, $\tau=3482$ s, el proceso más rápido corresponde a la muestra que evoluciona en O_2 ($\tau=585$ s), y la muestra en aire saturado de vapor de agua presenta un tiempo característico de 810 s. La influencia del O_2 se refleja únicamente en un incremento de la velocidad de crecimiento de la sobrecapa, conduciendo a los mismos parámetros finales. La atmósfera saturada de vapor de agua, además de inducir a una mayor velocidad de crecimiento de la sobrecapa, provoca a una evolución más pronunciada.

El efecto del aire, O_2 y aire saturado de vapor de agua no es suficiente para degradar la superficie atacada con bromo en metanol al estado original de la capa después del depósito. Por otra parte, la pérdida de estequiometría producida por la oxidación en estas atmósferas difiere de la pérdida de estequiometría en superficie que se produce cuando la capa se enfría lentamente en vacío, una vez realizado el depósito de la misma. Además, los espectros ópticos de las capas atacadas siguen siendo similares a los del Zn_3P_2 cristalino, incluso largo tiempo después del ataque, a diferencia de los de las capas sin atacar.

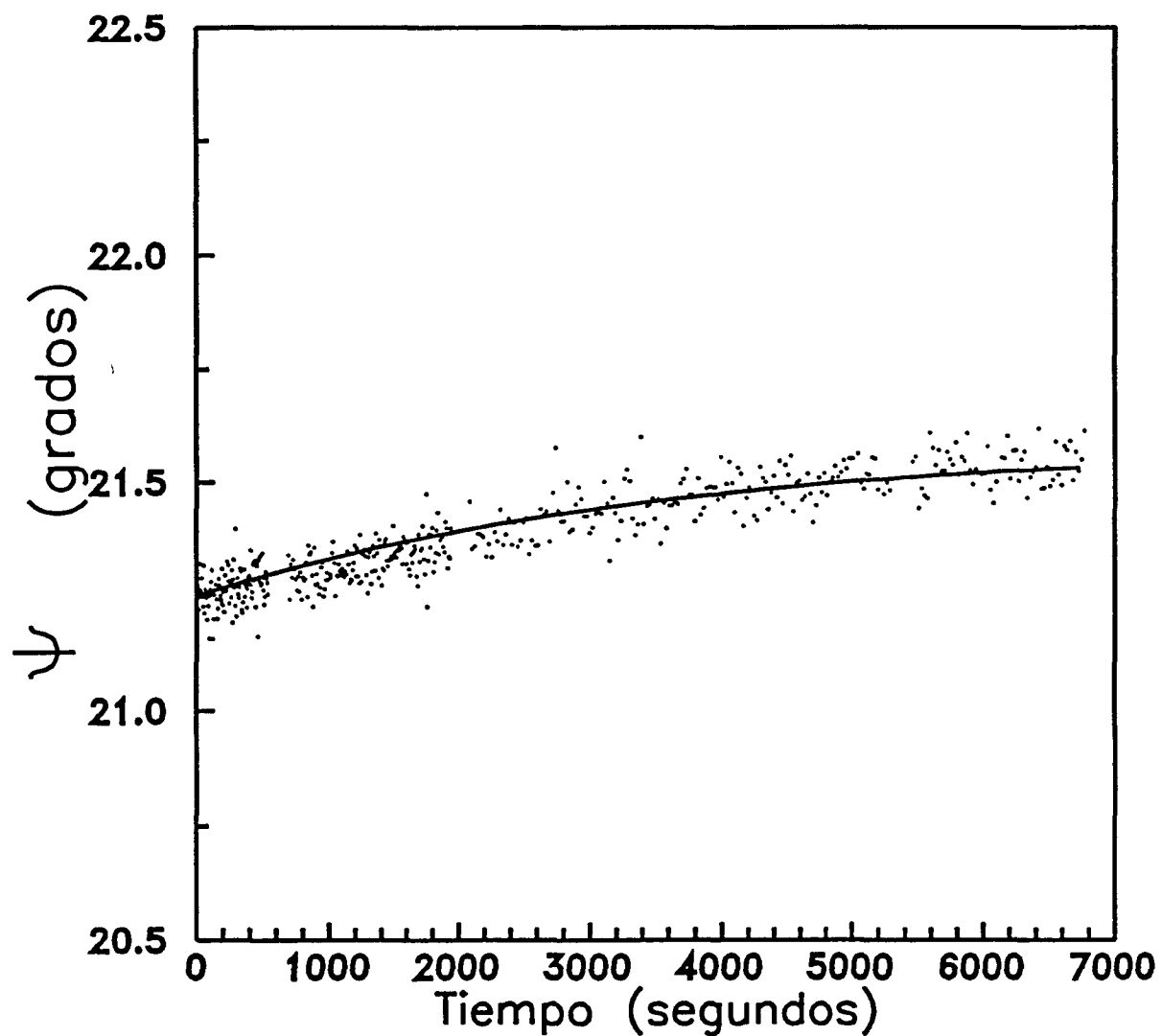


Figura V.1.4- Dependencia temporal, de la evolución en aire, del ángulo Ψ de la muestra de $p\text{-Zn}_3\text{P}_2$ tras el ataque químico de la superficie con una solución diluida de bromo en metanol. La línea corresponde al análisis en tiempo real del crecimiento de una sobrecapa con velocidad de crecimiento que disminuye exponencialmente con el tiempo.

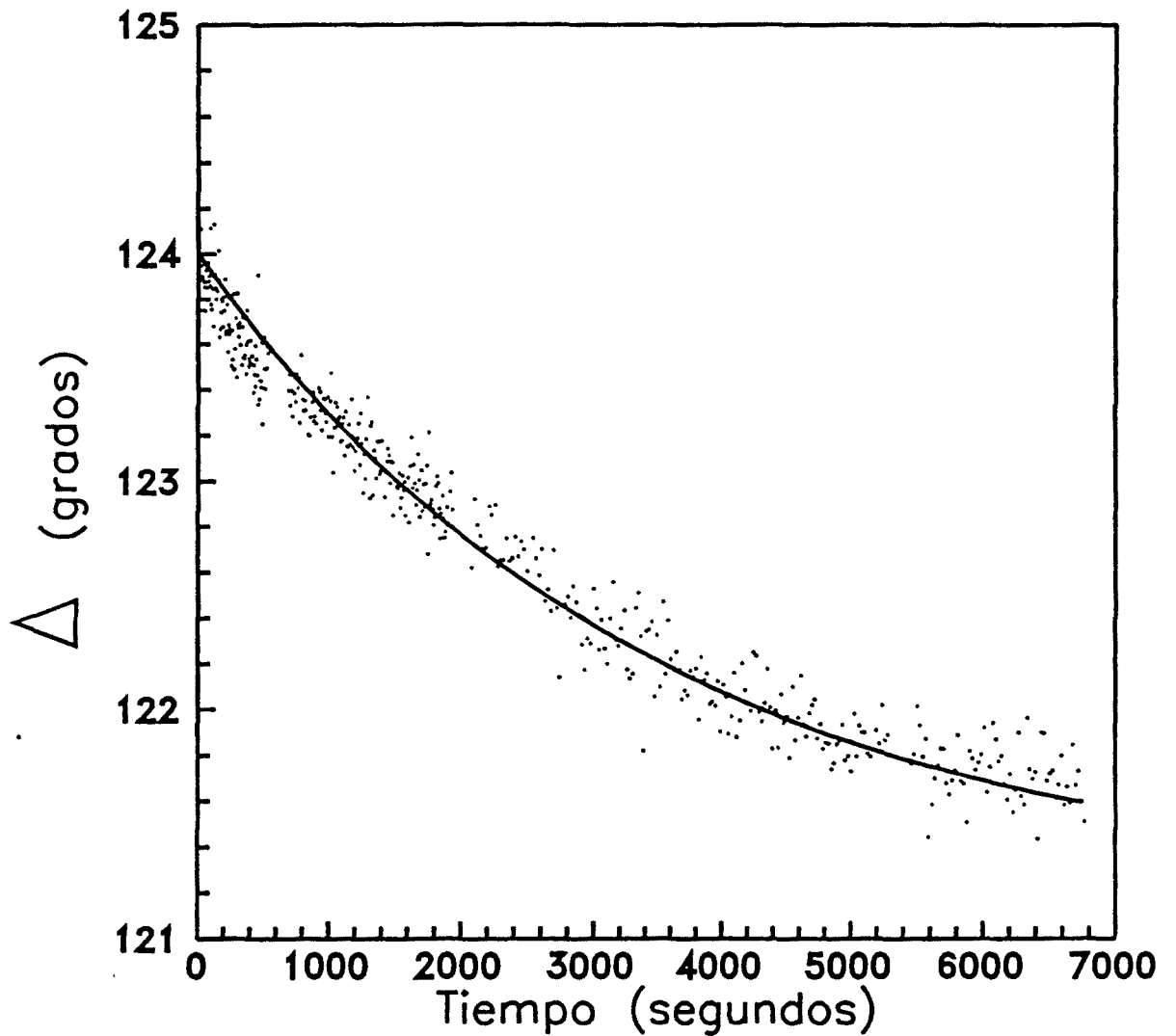


Figura V.1.5- Dependencia temporal, de la evolución en aire, del ángulo Δ de la muestra de $p\text{-Zn}_3\text{P}_2$, tras el ataque químico de la superficie con una solución diluida de bromo en metanol. La línea corresponde al análisis en tiempo real del crecimiento de una sobrecapa con velocidad de crecimiento que disminuye exponencialmente con el tiempo.

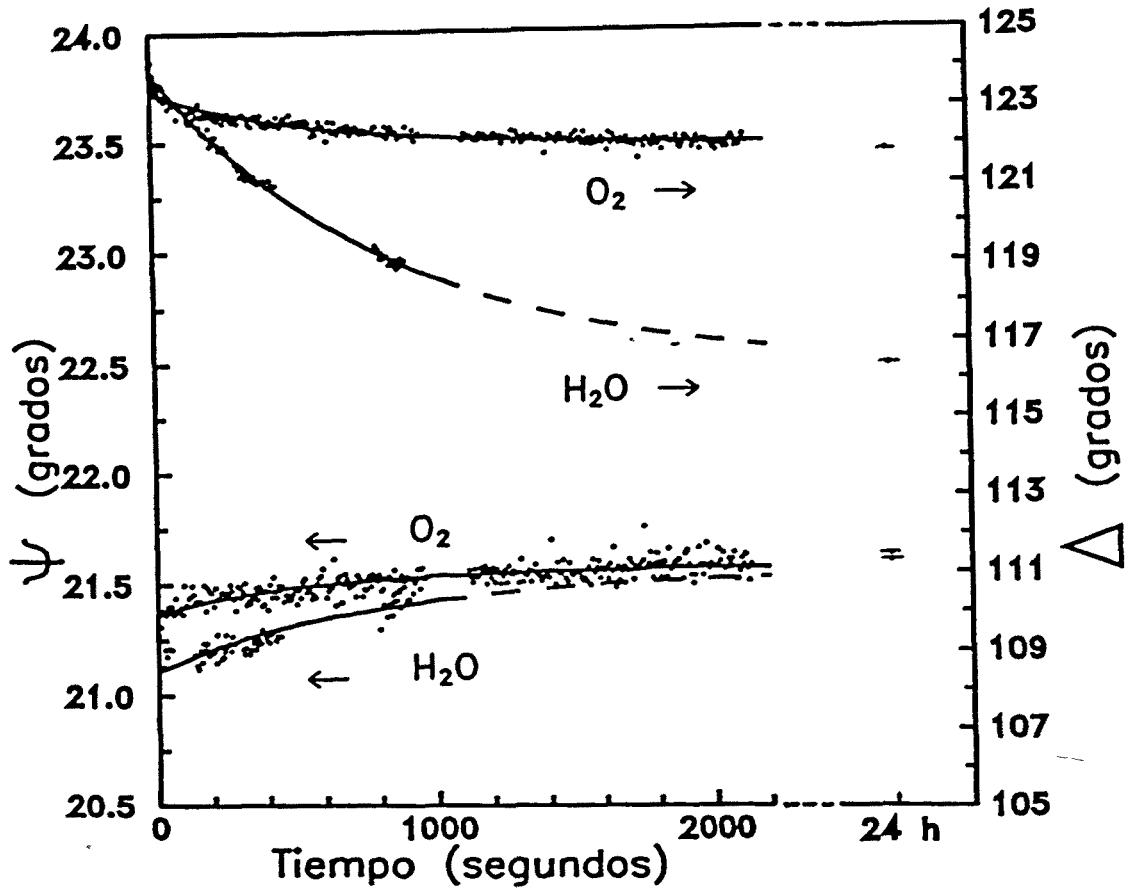


Figura V.1.6- Evolución de los ángulos elipsométricos Ψ y Δ de las capas de $p-Zn_3P_2$ sometidas a la acción de una atmósfera saturada de vapor de agua y otra de O_2 , tras el ataque químico de la superficie con una solución diluida de bromo en metanol.

V.1.c. Conclusiones

La elipsometría espectroscópica ha permitido el estudio de los cambios inducidos en las propiedades ópticas de las capas Zn_3P_2 policristalino, por un ataque químico superficial con una solución de bromo en metanol. Las medidas realizadas en una atmósfera inerte (N_2 seco) tras el ataque químico han permitido determinar las propiedades ópticas del material en volumen, separadas de la contribución de la capa superficial. Los espectros de la función dieléctrica medidos inmediatamente tras este ataque son similares a los del Zn_3P_2 monocristalino, y muestran los mismos picos de absorción característicos. Las diferencias que se han observado entre ellos podrían revelar la contribución de las fronteras de grano y/o una posible falta de estequiometría del material.

Tras largo tiempo de exposición al aire de la capa atacada, el análisis mediante elipsometría espectroscópica ha indicado la existencia de una sobrecapa muy fina de ZnO de 1.4 nm de espesor y una fracción volúmica de huecos del 25%, sobre el material inalterado. Además, esta sobrecapa impide la subsiguiente degradación del material en volumen.

El seguimiento, mediante elipsometría en tiempo real, de la evolución superficial de las capas tras el ataque químico ha mostrado que la sobrecapa crece con una velocidad que disminuye exponencialmente con el tiempo. Los tiempos característicos de este proceso son bastante largos y dependen de las condiciones ambientales. El efecto del aire húmedo sobre las capas es más marcado que el de una atmósfera de O_2 .

El largo tiempo característico del proceso de oxidación, junto con el bloqueo de la oxidación hacia el interior del material, aconsejan la realización de un ataque químico superficial a fin de obtener capas de Zn_3P_2 de elevada calidad.

V.2.b. Resultados

Los parámetros ópticos espectrales (ϵ , N y α) y las reflectancias en el plano paralelo y perpendicular al plano de incidencia (R_p , R_s) de las capas finas de TiN, obtenidas mediante PACVD, han sido determinadas utilizando elipsometría espectral en el rango de 300 a 800 nm y con un ángulo de incidencia de 69.8° . Se ha comparado los resultados de las capas de TiN con los de capas de oro evaporado sobre sustratos de vidrio, en el mismo rango espectral, y con los valores del oro cristalino para un ángulo de incidencia de 69.8° .

En la Figura V.2.1 puede verse la dependencia espectral de las partes real e imaginaria de la función dieléctrica compleja característica de estas capas de TiN. El máximo de ϵ_1 se obtiene a una longitud de onda $\lambda \sim 400$ nm y presenta una disminución gradual hacia valores inferiores a -3 para $\lambda > 750$ nm. En el mismo rango de longitudes de onda, ϵ_2 presenta valores entre 1.0 y 2.0 con un mínimo a $\lambda \sim 475$ nm.

Como puede verse en la Figura V.2.2, los valores espectrales obtenidos de las reflectancias paralela y perpendicular, R_p y R_s , a $\varphi_0 = 69.8^\circ$ en el oro evaporado sobre vidrio son muy parecidas a las del oro cristalino al mismo ángulo de incidencia, calculado a partir de los datos existentes del índice de refracción y del coeficiente de extinción, n y k [CRC Handbook 1988].

El espectro de la reflectancia paralela (R_p), para $\varphi_0 = 69.8^\circ$, de las capas de TiN obtenidas con distinta potencia de la descarga rf, se muestra en la Figura V.2.3. Los valores son inferiores a los de la reflectancia del oro (Fig. V.2.2) pero la forma del espectro es similar, y presenta el frente de absorción en la misma zona del espectro visible. Los valores mínimos varían en el rango de 0.085 a 0.13 y están entre 370 y 410 nm, dependiendo de las condiciones de preparación de la muestra. Probablemente, estas variaciones pueden ser atribuidas a diferencias en la estequiometría de la capa y morfología superficial [Sundgren 1985].

En la Figura V.2.4 se han representado los espectros de la reflectancia

perpendicular (R_s), de tres capas de TiN depositadas con distintos valores de la potencia rf. Se observa que la forma de los espectros es similar, con ligeras variaciones provocadas por los distintos valores de la potencia rf. Todos estos espectros tienen un mínimo de 0.4 en $\lambda \sim 410$ nm y R_s aumenta hasta valores superiores a 0.8 para longitudes de onda superiores a 700 nm. Igualmente al caso de R_p , la reflectancia espectral R_s de las capas de TiN presenta una forma similar a la del oro (Fig. V.2.2).

Comparando los espectros de las reflectancias espectrales R_p y R_s de las Figuras V.2.3 y V.2.4, puede verse que la forma de R_s para longitudes de onda $\lambda < 450$ nm es más sensible a las condiciones de depósito, en particular a la potencia rf, que la forma de los espectros de R_p .

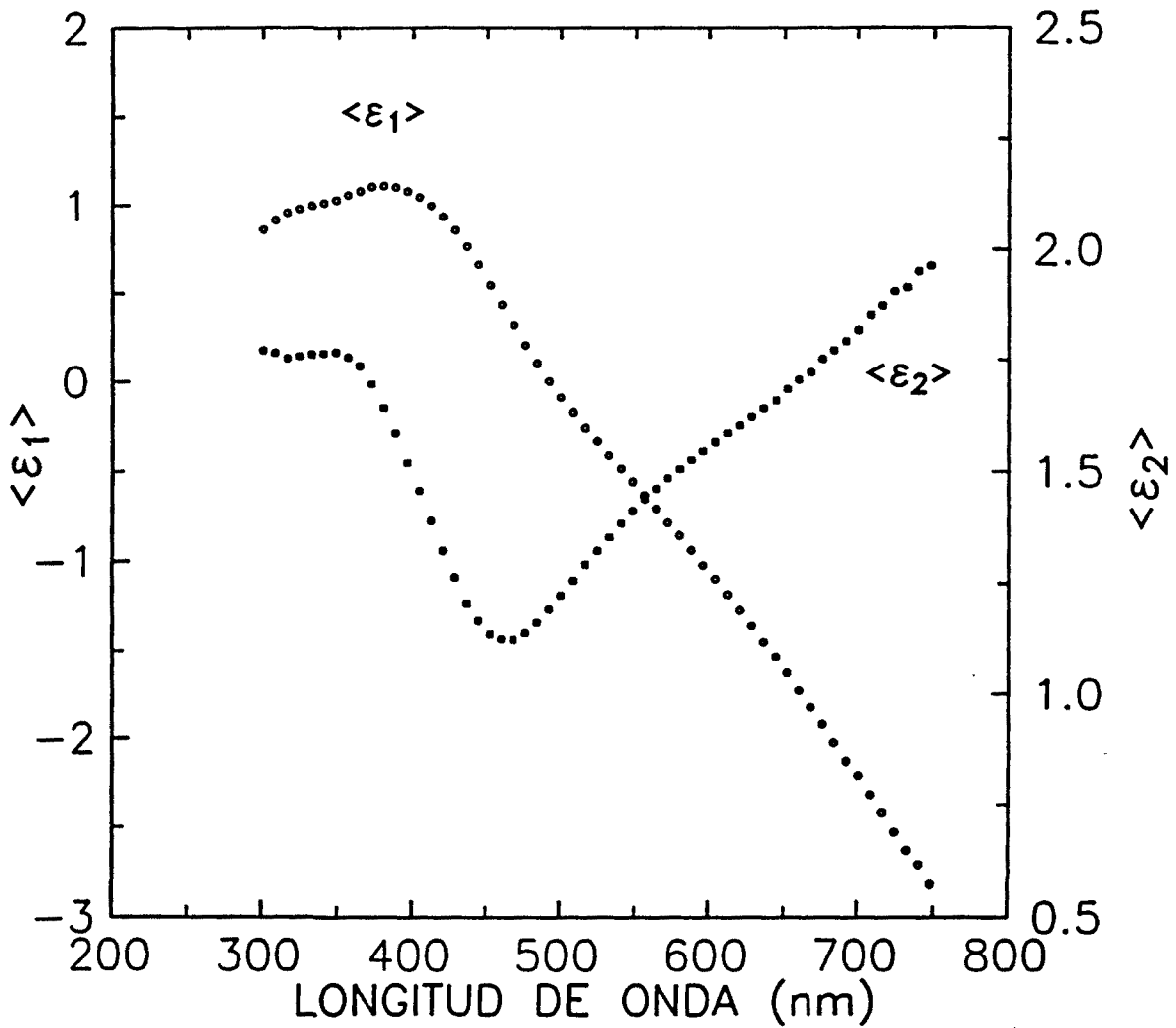


Figura V.2.1- Dependencia espectral de la función dieléctrica compleja, $\langle \epsilon \rangle$ característica de las capas de TiN. (○) ϵ_1 y (□) ϵ_2 . Este caso concreto corresponde a una capa obtenida por plasma PACVD con una potencia rf de 300 W y con las condiciones de depósito de la Tabla V.2.I.

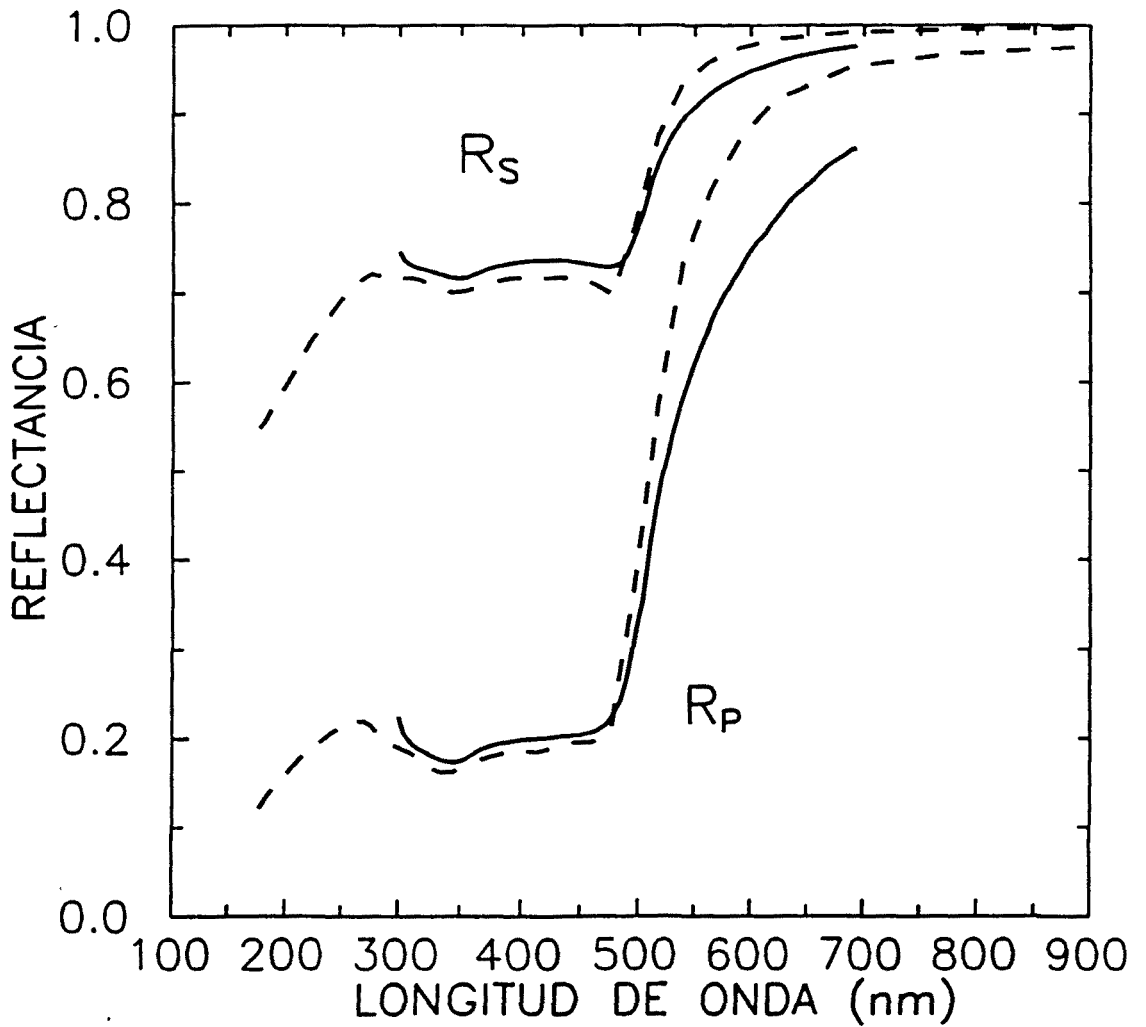


Figura V.2.2- Reflectancias espectrales, R_p y R_s , a 68.8° de ángulo de incidencia de las capas de oro evaporado sobre vidrio (líneas continuas) comparadas con las del oro cristalino (líneas discontinuas).

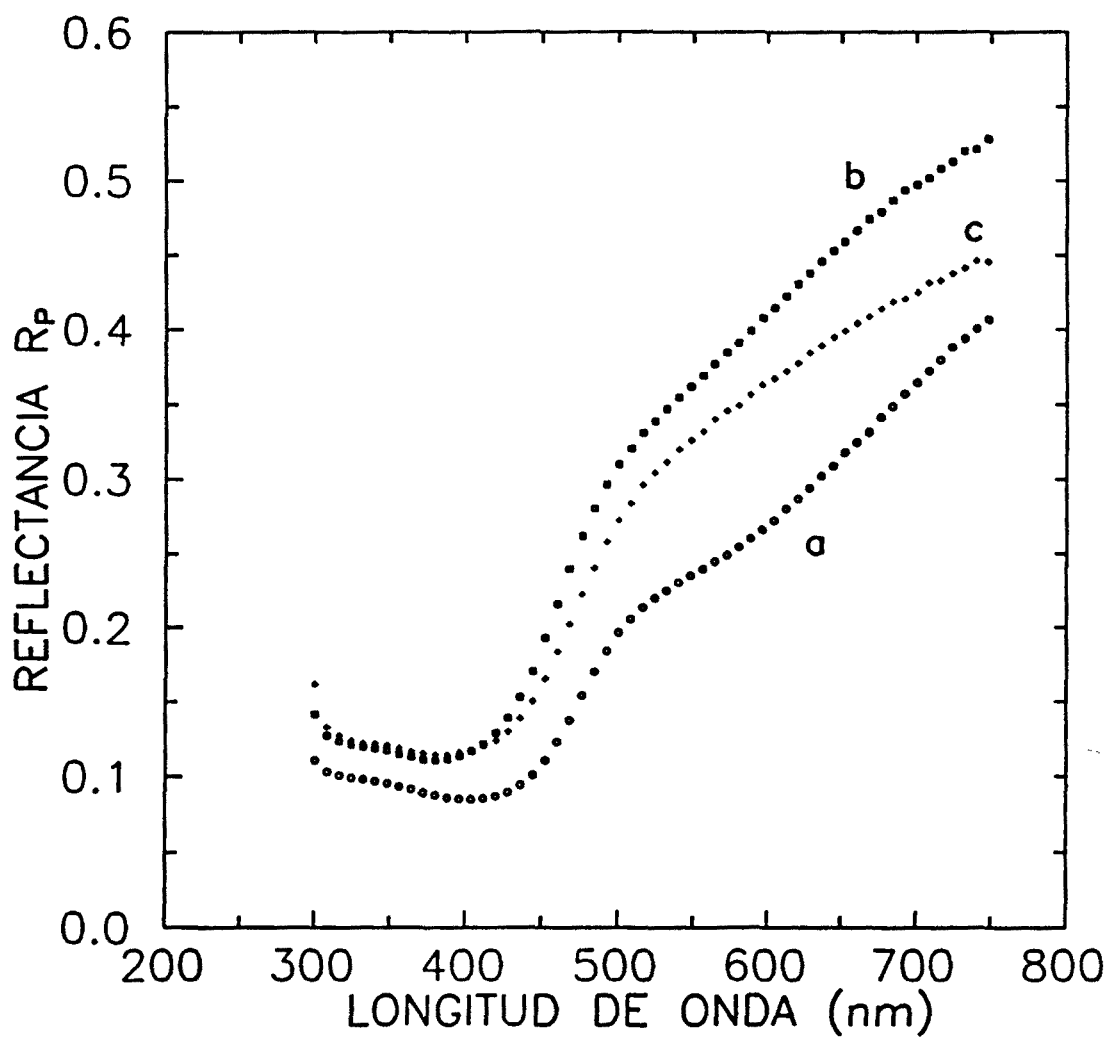


Figura V.2.3- Espectros de la reflectancia paralela, R_p , a 69.8° de incidencia, de capas finas de TiN obtenidas a diferentes valores de la potencia rf: (a) 400 W, (b) 300 W y (c) 200 W.

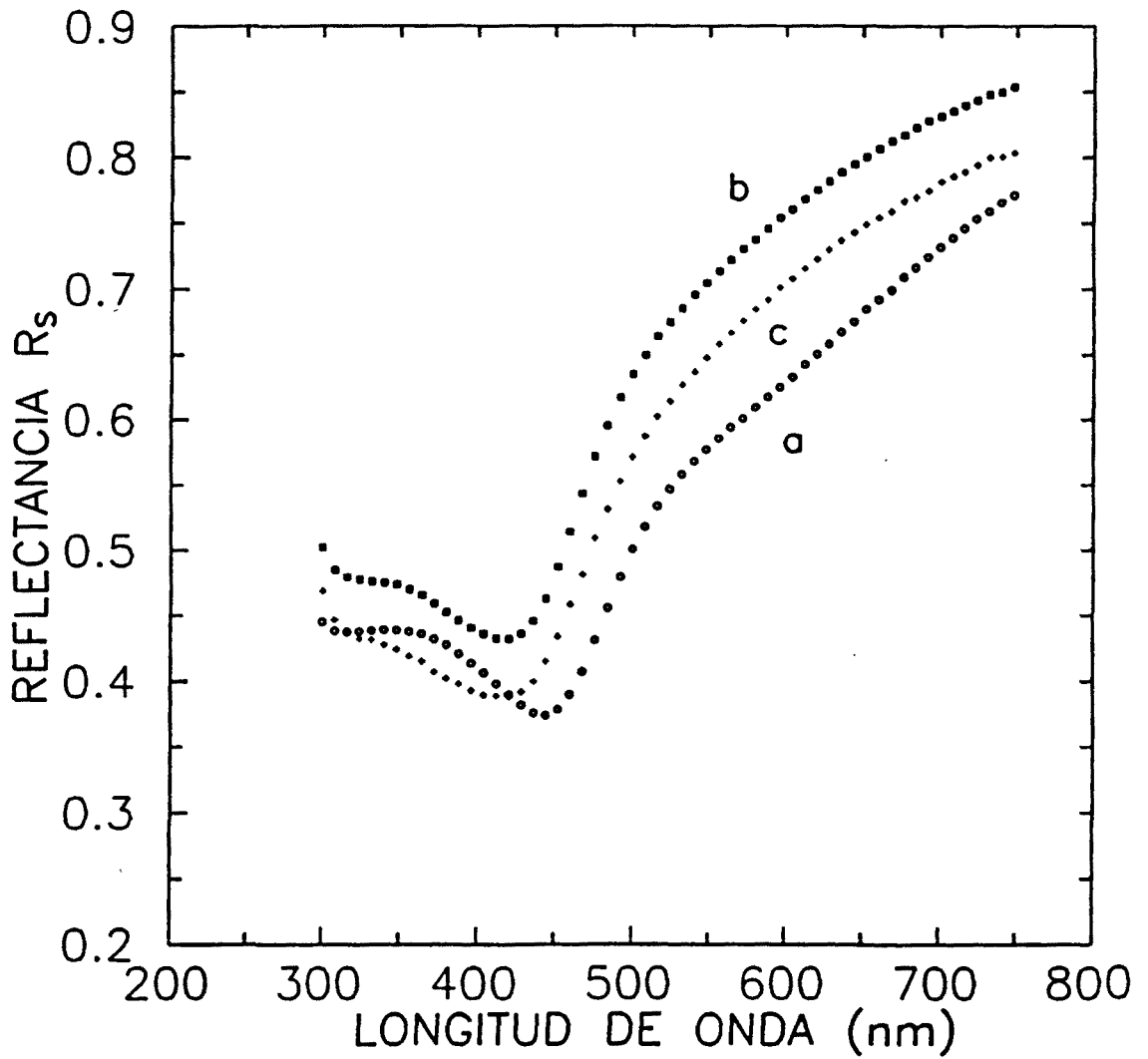


Figura V.2.4- Espectros de la reflectancia perpendicular, R_s , a 69.8° de incidencia, de capas finas de TiN obtenidas a diferentes valores de la potencia rf: (a) 400 W, (b) 300 W y (c) 100 W.

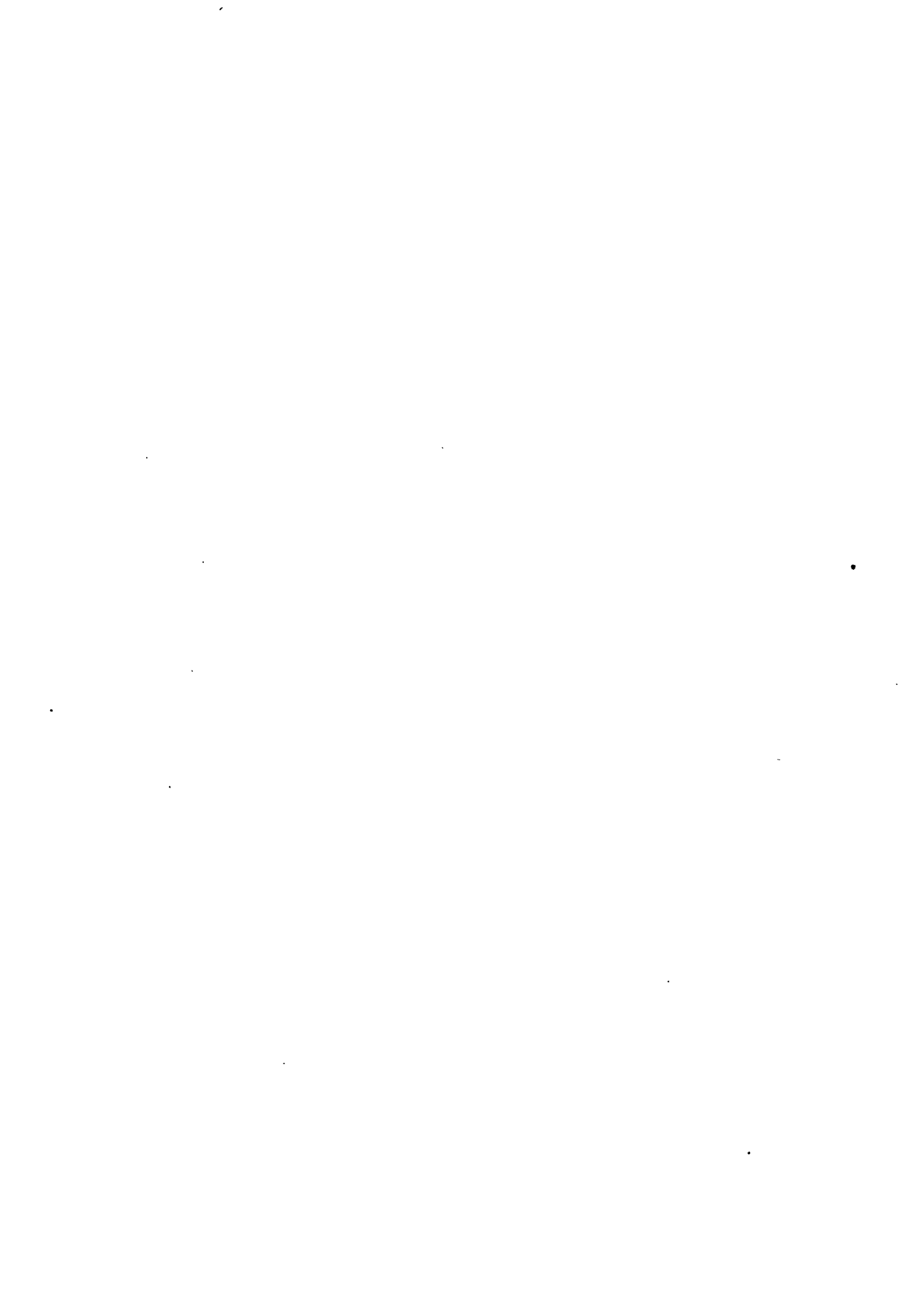
V.2.c. Conclusiones

La elipsometría permite una caracterización óptica completa de las capas de TiN, lo que es interesante cuando van a ser utilizadas para aplicaciones decorativas o espejos de infrarrojo. Para estas aplicaciones, su calidad viene medida por la reflectancia espectral.

Se ha hallado que las reflectancias de las capas de TiN obtenidas por PACVD asistido por plasma de rf, con potencias entre 100 y 400 W, son cualitativamente similares a las del oro en un amplio rango espectral, pero sus valores son menores que los del oro bien sea en forma de oro evaporado o cristalino. El espectro de estas capas presenta un frente en la región visible (~ 500 nm) que es también característico del espectro del oro.

El presente análisis óptico puede ser extendido al estudio de la influencia de otras condiciones de crecimiento en las propiedades superficiales de las capas de TiN, y también al estudio de otros materiales interesantes por sus aplicaciones ópticas.

CONCLUSIONES



Se ha diseñado, construido y puesto a punto un elipsómetro automático espectral de rango visible-UV para el análisis de materiales en volumen o en forma de capa fina. Los criterios para la alineación y calibración de este elipsómetro de analizador rotativo han sido establecidos y se han elaborado los programas informáticos de control y análisis de datos.

Este elipsómetro presenta dos modos de aplicación en el caso de capas finas ya depositadas: espectroscópico y en tiempo real. La elipsometría espectroscópica permite el análisis de las propiedades ópticas, de la superficie y de la presencia de sobrecapas. De igual modo, es muy sensible para detectar pequeñas variaciones inducidas por las condiciones de depósito de los materiales en forma de capa fina. Mediante la utilización de la elipsometría en tiempo real puede realizarse el seguimiento de evoluciones temporales.

Las capas finas de a-C:H obtenidas mediante plasma de rf presentan un estado superficial adecuado para los análisis mediante elipsometría. Ello ha permitido realizar la caracterización exhaustiva de varias series de capas de a-C:H obtenidas por plasma de rf sobre sustratos de Si cristalino y de vidrio. Las propiedades ópticas de estas capas se pueden controlar mediante los parámetros tecnológicos de depósito analizados: tensión de autopolarización, temperatura de sustrato, dilución del metano con hidrógeno y argón, presión y flujo.

Las capas de a-C:H analizadas en este trabajo presentan índices de refracción con valores alrededor de 2, excepto para las capas depositadas a temperaturas de sustrato elevadas. Estas capas son absorbentes en el visible, y se han determinado valores del gap óptico variando en un amplio margen de energías desde 1.6 eV hasta prácticamente cero. La tensión de autopolarización y la temperatura de sustrato, han resultado ser los parámetros más determinantes en las propiedades ópticas de las capas.

Se han interpretado las propiedades ópticas del a-C:H mediante la presencia de una distribución de agrupamientos gráficos de distinto tamaño. Se ha reproducido teóricamente el frente de absorción de las capas de a-C:H, lo cual ha proporcionado

información sobre su propiedades estructurales.

Las variaciones observadas al aumentar la temperatura de sustrato desde 20°C hasta 370°C, se han interpretado como el resultado de un cambio en la estructura del material, con un aumento del tamaño de los agrupamientos grafiticos, en las condiciones de depósito utilizadas. Se ha mostrado que las capas obtenidas sobre sustratos refrigerados a temperaturas cercanas a la ambiente presentan propiedades ópticas interesantes para las aplicaciones en el visible e infrarrojo.

El aumento del bombardeo iónico de las capas de a-C:H en un plasma de metano puro, representado por la variación de la tensión de autopolarización de la descarga rf desde -200 hasta -1200 V, determina tres tipos de material: a bajos valores de la tensión de autopolarización se obtienen capas blandas con mayor contenido de hidrógeno y de componente polimérica, a valores moderados de unos -500 V, para nuestras condiciones de depósito, las capas son duras con predominio de la componente tipo diamante y, para valores elevados, las capas que se depositan tienen predominio de la componente tipo grafito.

Se ha estudiado la influencia sobre las propiedades ópticas de la utilización de hidrógeno o argón como gases diluyentes del metano en la descarga rf. En las condiciones de depósito utilizadas, la dilución con hidrógeno (desde 0% hasta 90%) provoca, para concentraciones pequeñas, un desarrollo de la componente grafitica de las capas de a-C:H. A partir del 30%, el efecto selectivo del bombardeo iónico sobre los enlaces sp^2 , provoca la disminución del tamaño de los agrupamientos grafiticos.

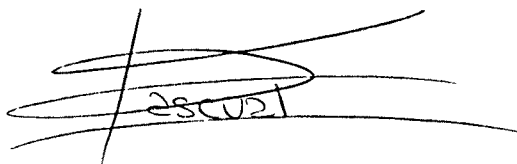
La utilización de una mezcla de metano con argón como gas de la descarga influye en menor medida sobre las propiedades ópticas de las capas que la dilución con hidrógeno. El mecanismo de ataque debido al bombardeo iónico de la capa en formación pasa a ser dominante y comporta una disminución del gap óptico debido a un aumento de la contribución de enlaces sp^2 .

La presión de la descarga induce pequeños cambios en las propiedades ópticas

de las capas de a-C:H, al aumentar en el rango de 2 a 40 Pa. La disminución de la energía con que los iones inciden sobre la capa en formación, debido a pérdidas de energía en los choques previos, reduce la efectividad en la eliminación de los enlaces sp^2 .

El estudio de la influencia del flujo de gas metano en la descarga rf, en el rango de 2 a 10 sccm y con las condiciones de depósito estudiadas, ha mostrado muy ligeras variaciones en las propiedades ópticas del a-C:H.

Se han estudiado otros materiales en forma de capa fina, tales como capas de Zn_3P_2 policristalino, oro evaporado y TiN. El estudio espectral ha llevado a la determinación de los parámetros ópticos y al análisis de la superficie de las muestras. Así mismo, las evoluciones en el tiempo de las capas de Zn_3P_2 se han seguido mediante elipsometría en tiempo real y se ha determinado la cinética de la oxidación de la capa superficial.

A handwritten signature or scribble consisting of several overlapping horizontal and diagonal lines. The word "ESCUELA" is faintly visible in the center of the scribble.



REFERENCIAS

- F. Abelès en *Advanced optical techniques*, Ed. A.C.S. Van Hell, North-Holland, Amsterdam (1967), Cap. 5.
- V.P. Ageev, N.I. Chapliev, T.N. Glushko, T.V. Kononeneko, A.V. Kuzmichov, A.A. Smolin, V.E. Strelnitsky, V.F. Dorfman y B.N. Pypkin, *Surf. Coat. Technol.*, **47** (1991) 269.
- V. Amornkitbamrung y N. Suttisiri, *Surf. Coat. Technol.*, **47** (1991) 533.
- D.A. Anderson, *Philos. Mag.*, **35** (1977) 17.
- J.L. Andújar, *Tesis Doctoral*, Universidad de Barcelona (1990).
- J.C. Angus, P. Koidl y S. Domitz, en *Plasma deposited thin films*, Ed. J. Mort y F. Jansen, CRC Press, Boca Raton, Florida (1986), Cap. 4.
- J.C. Angus y F. Jansen, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **6**(3) (1988) 1778.
- R.J. Archer, *Manual on Ellipsometry*, Gaertner Scientific Corp., (1968).
- D.E. Aspnes, *Opt. Commun.*, **8** (1973) 222.
- D.E. Aspnes, *J.O.S.A.*, **64**(6) (1974) 812.
- D.E. Aspnes y A.A. Studna, *Appl. Opt.*, **10**(5) (1971) 1024.
- D.E. Aspnes y A.A. Studna, *Appl. Opt.*, **14**(1) (1975) 220.
- D.E. Aspnes y J.B. Theeten, *Phys. Rev. B*, **20**(8) (1979) 3292.
- R.M.A. Azzam, *Surf. Sci.*, **56** (1976) 6.
- R.M.A. Azzam y N.M. Bashara, *J.O.S.A.*, **64**(11) (1974) 1459.
- R.M.A. Azzam y N.M. Bashara, *Ellipsometry and polarized light*, North Holland, Amsterdam, (1979).
- V. Barbarossa, F. Galluzzi, S. Mercuri, R. Tomaciello y F. Grillo, *International Conference on New Diamond Science and Technology*, Ed. R. Messier, J. Glass, J.E. Butler y R. Roy, Materials Research Society, Washington, DC (1990) 1007.
- D. Beeman, J. Silverman, R. Lynds y M.R. Anderson, *Phys. Rev. B*, **30**(2) (1984) 870.
- J.W. Beeman, A.R. Nyaiesh, E.E. Haller, W.L. Hansen y E.L. Garvin, *Amorphous Hydrogenated Carbon Films: Proceedings of European MRS*, Eds. P. Koidl y P. Oelhafen, Les Editions de Physique, ULIS-Cedex, Francia, 1987, Vol.17, p.371.
- M.P. Bendett y R.G. Hunsperger, *J. Electron. Mater.*, **10** (1981) 559.
- R. Benferhart, B. Drévillon y P. Robin, *Thin Solid Films*, **156** (1988) 295.
- M. Bhushan y A. Catalano, *Appl. Phys. Lett.*, **38** (1980) 39.

- N. Blayo y B. Drévilion, *Proc. of the 14th International Conference on Amorphous Semiconductors Science and Technology*, Ed. G.H. Bauer, W. Fuhs y L. Ley, (1991).
- E.B.D. Bourdon y R.H. Prince, *Appl. Surf. Sci.*, **48/49** (1991) 50.
- J.L. Brédas y G.B. Street, *J. Phys. C*, **18** (1985) L651.
- D.A.G. Bruggeman, *Ann. Phys. (Leipzig)*, **24** (1935) 636.
- G. Bu-Abbud, J.A. Woollam y J.D. Lamb, *Bull. Am. Phys. Soc.*, **30** (1985) 211.
- A. Bubenzer, B. Dischler, G. Brandt y P. Koidl, *J. Appl. Phys.*, **54**(8) (1983) 4590.
- B.D. Cahan y R.F. Spanier, *Surf. Sci.*, **16** (1969) 166.
- D. Campi y C. Coriasso, *J. Appl. Phys.*, **64**(8) (1988) 4128.
- A. Canillas, E. Bertran, J.L. Andújar y B. Drévilion, *J. Appl. Phys.*, **68**(6) (1990) 2752.
- M.S. Casey, A.L. Fahrenbruch y R.H. Bube, *J. Appl. Phys.*, **61**(8) (1987) 2941.
- R.W. Collins, *Appl. Phys. Lett.*, **52**(24) (1988) 2025.
- R.W. Collins, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **7**(3) (1989) 1378.
- R.W. Collins, *Rev. Sci. Instrum.*, **61**(8) (1990) 2029.
- R.W. Collins, Y. Cong, Y.-T. Kim, K. Vedam, Y. Liou, A. Inspektor y R. Messier, *Thin Solid Films*, **181** (1989) 565.
- G. Compagnini, G. Foti y R. Reitano, *Appl. Phys. Lett.*, **57**(24) (1990) 2546.
- Y. Cong, I. An, K. Vedam y R.W. Collins, *Appl. Opt.*, **30**(19) (1991) 2692.
- S. Craig y G.L. Harding, *Thin Solid Films*, **97** (1982) 345.
- Ratón, Florida, (1988-1989).
- C.-A. Chang, *J. Electrochem. Soc. Solid-State Sci. and Technol.*, **123**(8) (1976) 1245.
- T. Datta, J.A. Woollam y W. Notohamiprodjo, *Phys. Rev. B*, **40**(9) (1989) 5956.
- F. Demichelis, M. Fanciulli, G. Kaniadakis, A. Tagilaferró, E. Tresso, P. Rava y E. Giamello, *J. Non-Cryst. Solids*, **101** (1988) 179.
- B.V. Derjaguin y D.B. Fedoseev, *Sci. Am.*, **233** (Noviembre 1975) 102.
- M.J. Dignam y M. Moskovits, *Appl. Opt.*, **9**(8) (1970) 1868.
- B. Dischler, A. Bubenzer y P. Koidl, *Appl. Phys. Lett.*, **42** (1983a) 636.
- B. Dischler, A. Bubenzer y P. Koidl, *Solid State Commun.*, **48**(2) (1983b) 105.
- B. Drévilion, *Thin Solid Films*, **163** (1988) 157.

- F.M. El-Hossary, D.J. Fabian y C.J. Sofield, *Thin Solid Films*, **157** (1988) 29.
- F.M. El-Hossary, D.J. Fabian y A.P. Webb, *Thin Solid Films*, **192** (1990) 201.
- K. Enke, *Appl. Opt.*, **24**(4) (1985) 508.
- K. Enke, *Amorphous Hydrogenated Carbon Films: Proceedings of European MRS*, Eds. P.Koidl y P.Oelhafen, Les Editions de Physique, ULIS-Cedex, Francia, 1987, Vol.17, p.189.
- A.C. Evans, J. Franks y P.J. Revell, *Surf. Coat. Technol.*, **47** (1991) 662.
- K. Fabisiak, S. Orzeszko, F. Rozploch y J. Szatkowski, *J. Non-Cryst. Solids*, **99** (1988) 12.
- E.A. Fagen, *J.Appl.Phys.*, **50** (1979) 6505.
- J. Fink, T. Müller-Heinseling, J. Pflüger, A. Bubenzer, P. Koidl y G. Grecelius, *Solid State. Commun.*, **47** (1983) 687.
- J. Fink, Th. Muller-Heizerling, J. Pflugger, B. Scheerer, B. Dischler, P. Koidl, A. Bubenzer y R.E. Sah, *Phys. Rev. B*, **30** (1984) 4713.
- J.L. Freeouf, *Phys. Rev. B* **7**(8) (1973) 3810.
- H. Fritzche en *Physical Properties of Amorphous Materials*, E. D. Adler, B.B. Schwartz y M.C. Steele, Plenum Prss, N.Y., (1985) p.313.
- K.H. Gustin, *Appl. Opt.*, **26**(18) (1987) 3796.
- P.S. Hauge y F.H. Dill, *IBM J. Res. Devel.*, **17** (1973) 472.
- M.M. Ibrahim y N.M. Bashara, *J.O.S.A.*, **61** (1971) 1622.
- D.C. Ingram, J.A. Woollam y G. Bu-Abbud, *Thin Solid Films*, **137** (1986) 225.
- D.H. Jang, J.S. Chun y J.G. Kim, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **7**(1) (1989) 31.
- F. Jansen, M. Machonkin, S. Kaplan y S. Hark, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **3**(3) (1985) 605.
- D.I. Jones y A.D. Stewart, *Philos. Mag.*, **46**(5) (1982) 423.
- R.L. Johnson, J. Barth, M. Cardona, D. Fuchs y A.M. Bradshaw, *Rev. Sci. Instrum.*, **60** (1989) 2209.
- S. Kaplan, F. Jansen y M. Machonkin, *Appl. Phys. Lett.*, **47**(7) (1985) 750.
- S. Kawabata, *J.O.S.A.*, **A**(1) (1984) 706.
- H. Kersten y G.M.W. Kroesen, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **8**(1) (1990) 38.
- A.A. Khan, D. Mathine, J.A. Woollam y Y. Chung, *Phys. Rev. B*, **28**(12) (1983) 7229.
- K. Kobayashi, N. Mutsukura y Y. Machi, *J. Appl. Phys.*, **59**(3) (1986) 910.

- K. Kobayashi, N. Mutsukura y Y. Machi, *Thin Solid Films*, **158** (1988) 233.
- K. Kobayashi, K. Yamamoto, N. Mutsukura y Y. Machi, *Thin Solid Films*, **185** (1990) 71.
- H. Kokai, Y. Sakamoto, K. Kashiwagi, T. Morikawa y Y. Murayama, *Amorphous Hydrogenated Carbon Films: Proceedings of European MRS*, Eds. P.Koidl y P.Oelhafen, Les Editions de Physique, ULIS-Cedex, Francia, 1987, Vol.17, p.389.
- S. Kumar, *Appl. Phys. Lett.*, **58**(17) (1991) 1836.
- L.N. Kurbatov, A.I. Dirochka, E.V. Sinitsyn, V.B. Lazarev, V.Ya. Shevchenko y S.E. Kozlov, *Sov. J. Quantum Electron.*, **6** (1976) 166.
- S.R. Kurtz y R.G. Gordon, *Thin Solid Films*, **140** (1986) 277.
- G.S. Lándsberg, *Optica*, Vol.1, Ed. Mir, Moscú (1983).
- D. Latev, V. Dorfman y B. Pypkin, *Surf. Coat. Technol.*, **47** (1991) 308.
- A.H. Lettington, *Amorphous Hydrogenated Carbon Films: Proceedings of European MRS*; Eds. P.Koidl y P.Oelhafen, Les Editions de Physique, ULIS-Cedex, Francia, (1987), Vol.17, p.359.
- S.Lin y S. Chen, *J. Mater. Res.*, **2**(5) (1987) 645.
- A.Y. Liu, M.L. Cohen, K.C. Hass y M.A. Tamor, *Phys. Rev. B*, **43** (1991) 6742.
- D.H. Loescher, *Appl. Opt.*, **10**(5) (1971) 1031.
- A. Lousa, E. Bertran, M. Varela y J.L. Morenza, *Sol. Energy Mater.*, **12** (1985) 51.
- A. Lousa, M.V. García-Cuenca, C. Ferrater y J.L. Morenza, *Thin Solid Films*, **186** (1990) 99.
- F. Maass, *Tesis Doctoral*, Universidad de Barcelona (1991).
- A. Madan y M.P. Shaw, *The Physics and Applications of Amorphous Semiconductors*, Academic Press Inc., San Diego (USA) 1988.
- I.H. Malitson, *J.O.S.A.*, **55**(10) (1965) 1205.
- D. Mathine, R.O. Dillon, A.A. Khan, G. Bu-Abbud, J.A. Woollam, D.C. Liu, B. Banks y S. Domitz, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **2**(2) (1984) 365.
- O. Matsumoto, H. Toshima y Y. Kanzaki, *Thin Solid Films*, **128** (1985) 341.
- O. Matsumoto y T. Katagiri, *Thin Solid Films*, **146** (1987) 283.
- F.L. McCrackin, *J.O.S.A.*, **60**(1) (1970) 57.
- D.R. McKenzie y L.M. Briggs, *Solar Energy Mater.*, **6** (1981) 97.

- D.R. McKenzie, R.C. McPhedran, N. Savvides y L.C. Botten, *Philos. Mag. B*, **48** (1983) 341.
- D.R. McKenzie, P.J. Martin, S.B. White, Z. Liu, W.G. Sainy, D.J.H. Cockayne y D.M. Dwart, *Amorphous Hydrogenated Carbon Films: Proceedings of European MRS*, Eds. P.Koidl y P.Oelhafen, Les Editions de Physique, ULIS-Cedex, Francia, 1987, Vol.17, p.203.
- P.J. McMarr, K. Vedam y J. Narayan, *J. Appl. Phys.*, **59**(3) (1986) 694.
- R. Messier, A.R. Badzian, T. Badzian, K.E. Spear, P. Bachmann y R. Roy, *Thin Solid Films*, **153** (1987) 1.
- B.S. Meyerson, *MRS Symposia Proceedings*, Vol.63, Material Research Society, Pittsburgh, PA 1986, p.191.
- H. Minagawa, I. Fujita, T. Hino y T. Yamashina, *Surf. Coat. Technol.*, **43/44** (1990) 813.
- J. Misiewicz, J. Wrobel y K. Jezierski, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **17** (1984) 3091.
- T.J. Moravec y J.C. Lee, *J. Vac. Sci. Technol.*, **20**(3) (1982) 338.
- N.F. Mott y E.A. Davis, *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*, 2^a ed. Oxford University, New York, (1979).
- R.H. Muller y J.C. Farmer, *Rev. Sci. Instrum.* **55** (1984) 371.
- V. Muñoz, D. Decroix, A. Chevi y J.M. Besson, *J. Appl. Phys.*, **60** (1986) 3282.
- V. Natarajan, J.D. Lamb, J.A. Woollam, D.C. Liu y D.A. Gulino, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **3**(3) (1985) 681.
- J.M.M. de Nijs y A. van Silfhout, *J.O.S.A.*, **A5**(6) (1988) 773.
- J.M.M. de Nijs y A.H.M. Holtslag, A. Hoeksta y A. van Silfhout, *J.O.S.A.*, **A5**(9) (1988) 1466.
- S. Nitta, S. Nonomura, R. Takigi, N. Kojima y A. Yasuda, *J. Non-Cryst. Solids*, **97/98** (1987) 1451.
- E.P. O'Reilly, J. Robertson y D. Beeman, *J. Non-Cryst. Solids*, **77-78** (1985) 83.
- S. Orzeszko, J.A. Woollam, D.C. Ingram y A.W. McCormick, *J. Appl. Phys.*, **64**(5) (1988a) 2611.
- S. Orzeszko, B.N. De, J.A. Woollam, J.J. Pouch, S.A. Alterovitz y D.C. Ingram, *J. Appl. Phys.*, **64**(8) (1988b) 4175.
- E.D. Palik (Ed.) *Handbook of Optical Constants of Solids*, Academic Press Inc. (1985).

- J.I. Pankove, *Optical Processes in Semiconductors*, Dover Publications Inc., New York, 1971.
- E. Pascual, A. Lousa y E. Bertran, *11th European Conference on Surface Science, Europhysics Conference Abstracts*, Ed. J.L. de Segovia and F. Flores, Madrid, Vol. 14 G, (1990a) p. 31.
- E. Pascual, M.C. Polo, J. Esteve y E. Bertran, *11th European Conference on Surface Science, Europhysics Conference Abstracts*, Ed. J.L. de Segovia and F. Flores Madrid, Vol. 14 G, (1990b), p. 31.
- E. Pascual, C. Serra, J. Esteve y E. Bertran, *Surf. Coat. Technol.*, **47** (1991a) 263.
- E. Pascual, C. Serra y E. Bertran, *J. Appl. Phys.*, noviembre (1991b).
- E. Pascual, M.C. Polo, J. Esteve y E. Bertran, *Surf. Sci.*, **251/252** (1991c) 200.
- E. Pascual, A. Lousa y E. Bertran, *Thin Solid Films*, aceptado (1991d).
- J.M. Pawlikowski, *J. Appl. Phys.*, **53** (1982) 3639.
- J.M. Pawlikowski, *Rev. Solid State Sci.*, **2** (1988) 581.
- J.M. Pawlikowski, N. Mirowska y F. Krolicki, *Infrared Phys.*, **18** (1978) 343.
- F.L. Pedrotti y L.S. Pedrotti, *Introduction to Optics*, Prentice-Hall International Editions, New Jersey, (1987).
- J. Perrin, I. Salomon, B. Bourdon, J. Fontenille y E. Ligeon, *Thin Solid Films*, **62** (1979) 327.
- J.C. Phillips, *Phys. Rev. Lett.*, **42** (1979) 153.
- K. Pirker, R. Schallauer, W. Fallmann, O. Olcaytug, G. Urban, A. Jachimowicz, F. Kohl y O. Prohaska, *Thin Solid Films*, **138** (1986) 121.
- M.C. Polo, J. Esteve y J.L. Morenza, *Surf. Coat. Tech.*, **45** (1991) 67.
- P. Pontzil, I. Ohlídal y J. Janca, *Thin Solid Films*, **190** (1990) 73.
- J.J. Pouch, S.A. Alterovitz, J.D. Warner, D.C. Liu y W.A. Landford, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, Vol.47 (1985) 201.
- M. Ramsteiner y J. Wagner, *Appl. Phys. Lett.*, **51(17)** (1987) 1355.
- K. Riedling, *Thin Solid Films*, **155** (1987) 151.
- K. Riedling, *Ellipsometry for Industrial Applications*, Springer-Verlag, Wien, (1988).
- R.A. Roberts y W.C. Walker, *Phys. Rev.*, **161** (1967) 730.
- J. Robertson, *Adv. Phys.*, **32** (1983) 361.
- J. Robertson, *Adv. Phys.*, **35** (1986) 317.

- J. Robertson y E.P. O'Reilly, *Phys. Rev. B*, **67** (1987) 2946.
- J. Robertson, *J. Non-Cryst. Solids*, (1991) preprint.
- C.J. Robinson, R.N. Payne y A.E. Bell, *J. Appl. Phys.*, **64**(9) (1988) 4646.
- L. Roux, J. Hanus, J.C. François y M. Sigrist, *Solar Energy Mater.*, **7** (1982) 299.
- N. Savvides, *J. Appl. Phys.*, **58**(1) (1985) 518.
- N. Savvides, *J. Appl. Phys.*, **59**(12) (1986) 4133.
- N. Savvides *Amorphous Hydrogenated Carbon Films: Proceedings of European MRS*,
Eds. P.Koidl y P.Oelhafen, Les Editions de Physique, ULIS-Cedex, Francia,
1987, Vol.17, p.275.
- H. Schmellenmeier, *Z. Phys. Chem.*, **205** (1955-56) 349.
- I. Sela, M. Adel y R. Beserman, *J. Appl. Phys.*, **68**(1) (1990) 70.
- C. Serra, *Tesis Doctoral*, Universidad de Barcelona (1991).
- C. Serra, E. Pascual, F. Maass y J. Esteve, *Surf. Coat. Technol.*, **47** (1991a) 89.
- C. Serra, E. Pascual, F. Maass, E. Bertran y J. Esteve, *J. Vac. Sci. Technol. A*,
enviado (1991b).
- C. Serra, E. Pascual, F. Maass, E. Bertran y J. Esteve, *Diamond and Related
Materials*, aceptado (1991c).
- L. Shizhi, Z. Cheng, S. Yulong, H. Wu, X. Yan y Y. Hongshun,
Proc. Electrochem. Soc., (1987) p.1233.
- F.W. Smith, *J. Appl. Phys.*, **55** (1984) 764.
- R.W. Stobie, B. Rao y M.J. Dignam, *J.O.S.A.* **65**(1) (1975) 25.
- J.-E. Sundgren, *Thin Solid Films*, **128** (1985) 21.
- D. Sunil, V.D. Vankar y K.L. Chopra, *J. Appl. Phys.*, **69**(6) (1991) 3719.
- G. Szivessy y C. Munster, *Ann. Phys.*, **20** (1934) 703.
- M.A. Tamor, J.A. Haire, C.H. Wu y K.C. Hass, *Appl. Phys. Lett.*, **54**(2) (1989a) 123.
- M.A. Tamor y C. H. Wu, *Technological Update on Diamond Films*, M.R.S. Extended
abstract EA-19, Eds. R.P.H. Chang, D. Nelson y A. Hiraki, Pittsburg (USA)
(1989b), p.163.
- M.A. Tamor y C. H. Wu, *J. Appl. Phys.*, **67**(2) (1990) 1007.
- J.B. Theeten, *Surf. Sci.*, **96** (1980) 275.
- H. Tsai y D.B. Bogy, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **5**(6) (1987) 3287.
- Y.J. van der Meulen y N.C. Hien, *J.O.S.A.*, **64**(6) (1974) 804.

- K. Vedam, P.J. McMarr y J. Narayan, *Appl. Phys. Lett.*, **47(4)** (1985) 339.
- N. Vedovotto, J.M. Mackowski, R. Pignard, E. Cornil y P. Collardelle, *Amorphous Hydrogenated Carbon Films: Proceedings of European MRS*, Eds. P.Koidl y P.Oelhafen, Les Editions de Physique, ULIS-Cedex, Francia, 1987, Vol.17, p.153.
- J.L. Vossen y W. Kern, Eds., *Thin Film Processes II*, Academic Press Inc. San Diego (USA) (1991).
- F.W. Wang, A.L. Fahrenbruch y R.H. Rube, *J. Electron. Mater.*, **11** (1982) 75.
- Y. Wang, H. Chen y R.W. Hoffman, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **9(3)** (1991) 1153.
- J.D. Warner, J.J. Pouch, S.A. Alterovitz, D.C. Liu y W.A. Landford, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **3(3)** (1985) 900.
- C. Weissmantel, en *Thin Films from free Atoms and Particles*, Ed. K.J. Klabunde, Academic Press Inc., Orlando (USA), 1985, Cap.4.
- C. Weissmantel, K. Bewilogua, K. Breuer, D. Dietrich, U. Ebersbach, H.-J. Erler, B. Rau y G. Reisse, *Thin Solid Films*, **96** (1982) 31.
- J. Winter, H.G. Esser, F. Waelbroeck y P. Wienhold, *Amorphous Hydrogenated Carbon Films: Proceedings of European MRS*, Eds. P.Koidl y P.Oelhafen, Les Editions de Physique, ULIS-Cedex, Francia, 1987, Vol.17, p.405.
- R.G. Yarovaya, I.N. Shklyarevski y A.F.A. El-Shazly, *Sov. Phys.-JETP.*, **38(2)** (1974) 331.
- M. Yoshikawa, G. Katagiri, H. Ishida, A. Ishitani y T. Akamatsu, *Appl. Phys. Lett.* **52(19)** (1988) 1639.
- J.R. Zeidler, R.B. Kohles y N.M. Bashara, *Appl. Opt.*, **13(5)** (1974) 1115.
- W. Zhang y Y. Catherine *Surf. Coat. Technol.*, **47** (1991) 69.



UNIVERSITAT DE BARCELONA



Biblioteca de Física i Química
