



**I  
N  
A  
O  
E**

# **Instituto Nacional de Astrofísica, Óptica y Electrónica**

*Tesis*

## **“Obtención y Caracterización de Películas de Carbón Dopadas con Fósforo, Boro y Nitrógeno”**

Por:

***Erika Póndigo de los Ángeles***

*Tesis sometida como requisito parcial para obtener el grado de  
Maestría en Ciencias en la especialidad de Electrónica  
en el Instituto Nacional de Astrofísica, Óptica y Electrónica.*

Supervisada por:

**Dr. Carlos Zúñiga Islas**

**Dr. Pedro Rosales Quintero**

© INAOE 2009

Derechos Reservados

El autor otorga al INAOE el permiso de reproducir y  
distribuir copias de esta tesis en su totalidad o en partes.



# Resumen

---

El interés en las propiedades ópticas y eléctricas del carbón amorfo hidrogenado (a-C:H), se ha incrementado debido a sus importantes aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos.

El a-C:H es un material que carece de una periodicidad y conserva un arreglo tetraédrico, contiene entre el 10 y 60% de hidrogeno. Un punto interesante en éste material es que sus propiedades físicas y eléctricas pueden ser modificadas o modeladas a partir de las condiciones de la técnica de preparación.

Para obtener éste material existen diversas técnicas de preparación, dentro de las que destaca la técnica de *Depósito Químico en Fase Vapor asistido por Plasma* (PECVD). La principal ventaja de ésta técnica es su compatibilidad con la tecnología del silicio, ya que el a-C:H se obtiene a baja temperatura.

En este trabajo de tesis se presenta la investigación, obtención y caracterización óptica y eléctrica de las películas de a-C:H con fósforo, boro y nitrógeno incorporado. Éstas películas fueron depositadas por la técnica de PECVD a baja frecuencia y baja temperatura, usando como gas precursor el metano diluido con hidrogeno durante el depósito en una proporción de 0, 25, 50 y 75%. Las películas fueron caracterizadas con las técnicas de espectrofotometrías de infrarrojo (IR), transmitancia visible/UV, perfilometría, I-V y capacitancia. El análisis de los resultados obtenidos en busca del efecto en las propiedades ópticas y eléctricas, como es el ancho de la banda óptica ( $E_g$ ), la resistividad ( $\rho$ ) y la constante dieléctrica ( $k$ ) de las películas de a-C:H.

# Abstract

---

The interest in the optical and electrical properties of the amorphous hydrogenated carbon (a-C: H), has been increased due to its important applications in optoelectronic devices.

The a-C:H is a material that lacks a regularity and conserves a tetrahedral arrange, contains between 10 and 60% of hydrogen. An interesting point in this one material is that their physical and electrical properties can be modified or be modeled from the conditions of the preparation technique.

In order to obtain this material diverse preparation techniques exist, within major emphasizes the technique of Assisted Plasma Chemical Vapor Deposition (PECVD). The main advantage of this technique is its compatibility with the technology of silicon, since the obtaining of a-C: H is a low temperature.

In this thesis, appears the investigation, obtaining and optical and electrical characterization of the films of a-C: H with phosphorus, boron and nitrogen incorporated. These films were deposited by the technique of PECVD by low frequency and low temperature, using like precursory gas the methane diluted with hydrogen during the deposit in a proportion of 0, 25, 50 and 75%. The films were characterized with the techniques of spectrophotometry of infrared (IR), transmittance visible/UV, perfilometry, characteristic curves I-V and capacitance. The analysis of the results obtained in search of the effect in the optical and electrical properties, as it is the width of the optical band ( $E_g$ ), resistivity ( $\rho$ ) and the dielectric constant ( $k$ ) of the films of a-C: H.

# Agradecimientos

---

Estoy profundamente agradecida con Diosito por la vida tan hermosa que me ha dado y con mi familia, por la confianza, el apoyo incondicional y todo su amor.

Al CONACYT, por la beca otorgada para la realización de mis estudios de Maestría y al INAOE, por proporcionarme todas las facilidades en la realización de mi trabajo.

A mis asesores de tesis: Dr. Carlos Zúñiga Islas y el Dr. Pedro Rosales Quintero, por su confianza, apoyo y dedicación para lograr este trabajo.

A los miembros del jurado: Dr. Alfonso Torres Jácome, Dr. Javier de la Hidalga Wade y Dr. Wilfrido Calleja Arriaga, por sus valiosos comentarios y sugerencias a esta tesis.

Al personal técnico del Laboratorio de Microelectrónica y Laboratorio de Óptica del INAOE, por haberme compartido sus conocimientos y apoyarme en las actividades del laboratorio. Además quiero agradecer al personal técnico del Laboratorio de Ciencias Aplicadas de la BUAP.

A mis amigos: Lizbeth, Yadira, Liliana, Delia, Sergio, Gregorio, Andrés, Fernando, Ricardo, Ismael, Alberto y Guillermo, por todos y cada uno de los momentos compartidos en esta etapa de mi vida.

Finalmente, quiero agradecer a todos aquellos que sin querer he olvidado en este momento y que han estado durante todo este tiempo apoyándome.

**A todos sinceramente, gracias**

# Dedicatoria

---

Dedico este trabajo con mucho amor y cariño:

A mi amado esposo, **Adán García López** por todo su amor, apoyo y comprensión. Por ser mi aliciente de lucha y superación, gracias Mi Amor.

A mis hermanitos, **Gabriel y Jorge Alberto** por ser una bendición en mi vida y llenarla de dicha y alegría todos los días.

A mis padres, **Zenaida de los Ángeles y Jorge Póndigo** por su ejemplo, amor, impulso y motivación, por las enseñanzas y experiencias de vida, por todo lo que representan para mi, mil gracias por ser los mejores.

A la familia **García López** por abrirme las puertas de su corazón.

A la familia **Ángeles Floriano**, por toda la confianza, cariño y motivación.

**A todos...Los amo.**



2.1.1.2.7 Aislantes de baja constante dieléctrica (K) .....	10
2.1.1.2.8 Dispositivos electroluminiscentes .....	10
2.2 Importancia y aplicación de las películas de a-C:H dopado con Fósforo, Boro y Nitrógeno .....	11
2.2.1 Efectos del Fosforo en las películas de Carbón Amorfo Hidrogenado .....	12
2.2.2 Efectos del Boro en las películas de Carbón Amorfo Hidrogenado .....	13
2.2.3 Efectos del Nitrógeno en las películas de Carbón Amorfo Hidrogenado .....	13
2.3 Referencias .....	14
Capítulo III. Técnicas de obtención y caracterización de las películas de a-C:H.....	17
3.1 Técnicas de obtención del a-C:H .....	17
3.1.1 Pulverización Catódica (Sputtering).....	17
3.1.2 Laser Pulsado .....	18
3.1.3 Arco Catódico .....	19
3.1.4 Haz de Iones .....	20
3.1.5 Haz de iones con selector de masas .....	21
3.1.6 Depósito Químico en Fase Vapor (CVD).....	21
3.1.6.1 Deposito Químico en Fase Vapor Asistido por Plasma (PECVD) .....	22
3.1.6.1.1 Características del PECVD.....	23
3.1.6.1.2 Mecanismo de Depósito del PECVD .....	24
3.2 Perfilometría .....	25
3.3 Técnicas de caracterización óptica .....	26
3.3.1 Espectrometría de Transformada de Fourier en el Infrarrojo (FT-IR) .....	26
3.3.2 Transmitancia visible/ultravioleta (UV) .....	27

3.4	Técnicas de caracterización eléctrica .....	28
3.4.1	Caracterización eléctrica voltaje contra corriente (I-V) .....	28
3.4.2	Medición de la capacitancia .....	29
3.5	Referencias .....	30
Capítulo IV. Caracterización de las películas de a-C:H .....		31
4.1	Caracterización óptica .....	32
4.1.1	Resultados de la Perfilometría .....	32
4.1.2	Resultados de la Espectrometría de Transformada de Fourier en el Infrarrojo (FT-IR) .....	40
4.1.3	Resultados de Transmitancia visible/ultravioleta (UV) .....	58
4.2	Caracterización eléctrica .....	72
4.2.1	Resultados de la caracterización eléctrica voltaje contra corriente (I-V) .....	72
4.2.2	Resultados de la medición de capacitancia .....	75
4.3	Discusión de resultados .....	77
4.4	Referencias .....	80
Capítulo V. Conclusiones y trabajo futuro .....		82
5.1	Conclusiones .....	82
5.2	Trabajo futuro .....	84
Índice de tablas .....		85
Índice de figuras .....		87



# Capítulo I

---

## Introducción

### 1.1 Antecedentes y Justificación

La investigación de materiales amorfos es motivada por sus atractivas propiedades electrónicas, mecánicas, ópticas y químicas, entre otras. El a-C:H es un material que posee grandes ventajas en comparación con otros materiales de su tipo, dentro de las propiedades físicas y químicas destacan su alta dureza, bajo coeficiente de fricción, buena resistencia al desgaste, transparencia óptica sobre una amplia gama espectral y su inactividad química [1]. También se ha demostrado que usando el método de Deposito Químico en Fase Vapor Asistido por Plasma (PECVD), es posible variar las propiedades de este material, particularmente las propiedades ópticas y eléctricas, mediante la incorporación de fósforo, boro y nitrógeno [2].

### 1.2 Objetivo

El propósito de este trabajo es obtener y caracterizar películas de carbón amorfo hidrogenadas con incorporación de fósforo, boro y nitrógeno; depositadas por plasma, haciendo énfasis en la relación de las propiedades físicas y eléctricas.

### 1.3 Organización de capítulos

En el capítulo 2, se presenta una breve revisión sobre los materiales amorfos, particularmente el carbón amorfo hidrogenado (a-C:H), haciendo énfasis en sus propiedades ópticas y eléctricas y algunas de sus posibles

aplicaciones. Se incluyen también, algunos aspectos importantes sobre la incorporación de boro, fosforo y nitrógeno en las películas de a-C:H.

En el capítulo 3, se hace una descripción de las diferentes técnicas de obtención del a-C:H, en específico la técnica de Deposito Químico en Fase Vapor Asistida por Plasma (PECVD). También se presentan las técnicas de caracterización utilizadas en este trabajo, que son: Perfilometría, Espectrofotometría de IR, Transmitancia visible/UV, Caracterización I-V y Capacitancia.

A continuación en el capítulo 4, se presenta el análisis de los resultados experimentales, y una comparación entre los resultados obtenidos en este trabajo, haciendo énfasis en los cambios producidos en las propiedades ópticas y eléctricas de las películas de carbón amorfo hidrogenado, debido a la incorporación de fósforo, boro y nitrógeno.

Finalmente en el capítulo 5 se presentan las conclusiones y el trabajo a futuro.

## **1.4 Referencias**

- [1] Yong Seob Park, Byungyou Hong and Hyung-Jin Kim, "Journal of the Korean Physical Society", Vol. 45, December 2004, pp. S824-S828.
- [2] Zhang Fangqing, Ma Bailian and Chen Guanghua. "Materials Letters", Vol.12 (1991), pp. 63-66.

# Capítulo II

---

## Materiales Amorfos: Carbón amorfo hidrogenado (a-C:H)

### 2.1 Materiales Amorfos

Los materiales amorfos presentan una estructura como una acumulación desorganizada de subestructuras; las subestructuras están ordenadas al azar y el orden sólo existe a corta distancia, ejemplos de esta clase materiales amorfos son: el vidrio y algunos polímeros.

Los materiales amorfos difieren de los cristalinos por la manera en que se funden. Si controlamos la temperatura de un material cristalino cuando se funde, encontraremos que su estado de equilibrio metaestable permanece constante. Los materiales amorfos no tienen temperatura de fusión bien definida; se suavizan y funden en un rango de temperatura y no tienen “punto de fusión” característico. Los materiales amorfos, al igual que los líquidos y gases, son isotrópicos, es decir sus propiedades son iguales en todas las direcciones. Ésto se debe a la falta de periodicidad en el ordenamiento de las partículas en los materiales amorfos, lo cual determina que todas las direcciones sean equivalentes. La característica más notoria de estos materiales es la ausencia de **orden de rango largo**. Ésto significa que, al contrario de lo que ocurre en un cristal, el conocimiento de las posiciones atómicas de una región no nos permite predecir cuales serán las posiciones atómicas en otra región más o menos distante. El **orden de rango corto**, se conserva en los materiales amorfos; esto quiere decir, que algunos primeros vecinos de un átomo cualquiera ocuparan posiciones muy aproximadas en distancia y ángulo, es por eso que se consideran muy parecidos a los materiales cristalinos porque conservan su arreglo tetraédrico.

Actualmente existen una gran variedad de materiales amorfos, como es silicio amorfo (a-Si), oxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ), oxido de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), oxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ), oxido de tungsteno ( $\text{WO}_3$ ), nitruro de silicio ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ), carburo de boro ( $\text{B}_4\text{C}$ ), antimoniuro de galio (GaSb), carbón amorfo (a-C), por mencionar algunos; usados en la industria electrónica para la fabricación de transistores de película delgada (TFT), celdas solares, bolómetros, pantallas de cristal liquido (LCD), etc. [1,2]

Específicamente la investigación del carbón amorfo (a-C) es de gran importancia a nivel mundial porque contribuirá enormemente en el área de recubrimientos, en aplicaciones optoelectrónicas y en muchas otras aplicaciones pasivas. El uso de a-C como un material activo en dispositivos está cada vez más cerca de la industria y una vez que estos dispositivos sean fabricados, muchas otras aplicaciones específicas seguirán. Ya que la enorme versatilidad de las películas de carbón se basa en las diferentes propiedades obtenidas por los enlaces de hibridación disponibles.

### **2.1.1 Carbón Amorfo Hidrogenado**

El término “carbón como diamante”(DLC) fue fijado en 1971 por Aisenberg y Chabot [3] al obtener películas delgadas de carbón amorfo depositadas por haces de iones, estas películas mostraron propiedades parecidas a las del diamante y opuestas al grafito. Holland and Ojha [4] en 1976 usaron un sistema de deposito químico en fase vapor asistido por plasma (PECVD) de radiofrecuencia (RF) para obtener películas de carbón amorfo con hidrógeno, estas películas también mostraron excelentes características mecánicas y ópticas y aumentaron el interés en las películas de carbón amorfo.

### 2.1.1.1 Propiedades del Carbón Amorfo Hidrogenado

La mayoría de las propiedades del carbón amorfo hidrogenado (a-C:H) dependen de la energía del ion de hidrógeno incidente por cada átomo de carbón [5]. En la cámara de un PECVD convencional, la energía del ion incidente es cerca de 4 veces el voltaje de polarización ( $V_b$ ). La configuración de los enlaces en películas de a-C:H han sido estudiados a detalle por Tamor [6], estas películas fueron depositadas usando metano como gas reactante y caracterizadas por NMR (Resonancia Magnética Nuclear) para derivar las fracciones de las configuraciones de C-H como una función del  $V_b$ .

Los enlaces y propiedades de las películas de a-C:H caen en tres regímenes definidos por la energía del ion o el voltaje de polarización ( $V_b$ ) usado en el depósito. El cuál depende del gas precursor y de la presión de depósito [5]. A valores bajos de voltaje de polarización (100 V), las películas tienen un alto contenido de hidrógeno, alto contenido de enlaces con hibridación  $sp^3$  y baja densidad; estas películas son llamadas polímeros de a-C:H. El valor del ancho de la banda óptica es cercano a 2 eV y puede extenderse a 3.5 o 4.0 eV. Para energías de ion mayores a 100 V, el contenido de hidrogeno disminuye, el contenido de enlaces  $sp^3$  es mucho menor y las películas tienen una máxima densidad. En este régimen, la cantidad de enlaces C-C con hibridación  $sp^3$  alcanza su máximo y las películas tienen propiedades semejantes a las del diamante. El ancho de la banda óptica esta entre 1.2 a 1.7 eV. A valores altos de voltaje de polarización (kV), el contenido de hidrógeno es mucho menor y los enlaces empiezan a ser cada vez mas del tipo de hibridación  $sp^2$ ; el ancho de la banda óptica se reduce debido a que las propiedades de las películas son semejantes a las del grafito. Los enlaces de las películas de a-C:H pueden ser descritos de la siguiente manera: Los sitios de C con hibridación  $sp^3$  forman una red continua de

enlaces C-C, la mayoría de los sitios con hibridación  $sp^3$  son enlaces para uno o más hidrógenos. Una gran parte de los enlaces con hibridación  $sp^3$  en las películas de a-C:H es debido a la saturación de enlaces por hidrógenos. Los sitios con hibridación  $sp^2$  en las películas de a-C:H forman pequeños arreglos dentro de esta matriz, los tamaños de los arreglos o las distorsiones de los sitios  $sp^2$  se incrementan con el aumento de los valores de  $V_b$ , lo cual causa que el ancho de la banda óptica disminuya. En el caso de los polímeros de a-C:H, los arreglos tienden a ser tipo olefinicos y no proporcionan pico de Raman "D". En las películas a-C:H depositadas por alta energía de iones, los arreglos con hibridación  $sp^2$  comienzan a ser más grandes y del tipo aromático, esto incrementa el pico de Raman "D".

Las propiedades ópticas del a-C:H son determinadas por la microestructura y las hibridaciones del carbono ( $sp^3$ ,  $sp^2$  y  $sp^1$ ). También se ven afectadas por la presencia de hidrógeno, generalmente, incorporado en cantidades considerables (10 - 50%), enlazado en sitios  $sp^2$  y  $sp^3$  con enlaces rotos o sueltos [7,8]. El Hidrógeno puede también formar componentes poliméricos con carbono en la configuración  $sp^1$ , tal como en acetileno [9].

Como el hidrógeno es crucial para determinar las configuraciones de enlaces de la red del carbono y también controla las propiedades ópticas, las microestructuras y el grado de hidrogenación en a-C:H son fuertemente dependientes de las técnicas de depósito y las condiciones del proceso utilizado, de tal manera que pueden ser modificadas ampliamente para satisfacer aplicaciones específicas. Por ejemplo, al variar las condiciones de depósito en un proceso de depósito químico en fase vapor asistido por plasma (PECVD) en RF, el ancho de la banda óptica de las películas de a-C:H puede variar desde 1eV hasta a más de 4eV [10,11-13].

### **2.1.1.2 Aplicaciones**

Las películas de carbón amorfo hidrogenado (a-C:H) han sido investigadas intensamente durante los últimos veinticinco años debido a sus atractivas propiedades como: la dureza extrema, inercia química, alta resistividad eléctrica, alta rigidez dieléctrica y elevada conductividad térmica [10,14-18]. Además, también presentan atractivas propiedades físicas y químicas; tales como: bajo coeficiente de fricción, baja razón de desgaste, resistencia a la corrosión, resistencia a la oxidación y buena adherencia a una variedad de sustratos. En términos de propiedades ópticas, el a-C:H también es atractivo debido a su transparencia óptica en el infrarrojo y en el visible, ya que se puede ajustar el ancho de banda óptica y el índice de refracción. Además, las películas de a-C:H pueden ser depositadas uniformemente a bajas temperaturas y sobre un área grande, lo que ha dado como resultado su posible aplicación en recubrimientos ópticos [7,9,19-21].

#### **2.1.1.2.1 Máscaras de desplazamiento de fase en circuitos integrados (CI).**

Máscaras de desplazamiento de fase atenuadas (APSMs) en la región ultravioleta UV (365nm - 248nm) han sido fabricadas con películas de a-C:H depositadas en una placa de cuarzo, por medio de las técnicas de sputtering y PECVD con RF [22,23]. Esta aplicación es posible por la transparencia del a-C:H en estas longitudes de onda.

#### **2.1.1.2.2 Recubrimientos de protección de superficies en IR**

Debido a su alta transparencia en el infrarrojo, las películas de a-C:H han sido utilizadas como recubrimientos de protección en superficies multicapas ópticas para infrarrojo [21,24,25]. Se ha demostrado que, una vez que las

películas de a-C:H se depositan, la transparencia de las capas a la radiación de IR se mantiene. Las propiedades mecánicas de las capas también mejoraron significativamente, y no se han observado cambios en la transparencia cuando las capas están expuestas a mayor humedad, solventes orgánicos y radiación ultravioleta. Además, el índice de refracción de la capa superficial de a-C:H puede ajustarse para la optimización de las propiedades ópticas de los recubrimientos multicapas.

Asimismo, las películas de a-C:H también son utilizadas como recubrimiento antireflejante sobre germanio (Ge) [25]. Y por su transparencia en IR, dureza y resistencia química, el a-C:H se usa como capa exterior sobre el sulfuro de zinc en ventanas de IR, para proteger del daño que causa el impacto de la lluvia y en componentes ópticos de sistemas para imágenes térmicas [25].

### **2.1.1.2.3 Recubrimientos antireflejantes**

El a-C:H es particularmente atractivo por sus propiedades ópticas, tales como índice de refracción y el coeficiente de absorción, que pueden ser ampliamente ajustados para cumplir con los requerimientos. Además, también ofrece excelentes propiedades, como alta dureza mecánica, resistencia a la erosión, protección al desgaste y ataque químico; por lo tanto, permiten que las celdas solares operen en ambientes corrosivos y oxidantes sin daño alguno y por consiguiente permiten incrementar su tiempo de vida. Moravec y Lee [26], Alaluf [27] y recientemente Klyui [28] han hecho investigaciones de las películas de a-C:H en aplicaciones como recubrimientos antireflejantes en celdas solares, observando un incremento en su eficiencia.



#### **2.1.1.2.4 Recubrimientos Selectivos**

El titanio incorporado en las películas de a-C:H, depositadas utilizando una combinación de procesos de PVD/PECVD, se ha propuesto para obtener recubrimientos ópticos selectivos para colectores solares planos. Para esta aplicación se depositaron multicapas de Ti, Ti-C:H y a-C:H en sustratos de aluminio [29]. Logrando un coeficiente de absorción solar de 0.876 y una emisividad térmica de 0.061, dando como resultado una selectividad óptica de 14.4. Estos resultados son muy prometedores dado que la estructura no se ha optimizado. Las pruebas de envejecimiento acelerado revelaron también que estos recubrimientos pueden tener más de 25 años de vida útil.

#### **2.1.1.2.5 Recubrimientos de protección en espejos de cobre**

Las técnicas de ingeniería del láser (láser de CO<sub>2</sub>) se utilizan en la industria automotriz para permitir cortes precisos y soldar láminas de metal. Los espejos de cobre son ideales para los láseres de CO<sub>2</sub>; sin embargo, éstos pueden ser lacerados fácilmente y también desarrollar sedimentos de óxido. Una capa de carbón superduro, depositada a sólo 30°C y que tiene una dureza del 75% en relación al diamante, ha sido utilizado como un recubrimiento protector para superar la sensibilidad del cobre [30]. Una buena adherencia es alcanzada por la introducción de una capa intermedia de metal superfino. Lo más importante, es que las propiedades reflectantes de las películas de a-C:H en los recubrimientos de cobre no son disminuidas.

#### **2.1.1.2.6 Recubrimientos decorativos**

Además de los recubrimientos ópticos detallados anteriormente, las películas de a-C:H también han sido investigadas para recubrimientos duros y durables con fines decorativos. Recubrimientos de color basados en a-C:H

han sido depositados en diferentes sustratos para una variedad de aplicaciones, incluyendo la industria de la joyería [31]. Es posible depositar a-C:H en un sustrato de acero para producir una capa de cualquier color usando efectos de interferencia. Recubrimientos negros para propósitos decorativos, también han sido producidos mediante películas de a-C:H [32]. Con el fin de evitar la delaminación ó limitar su aplicación en recubrimientos negros se incorpora titanio (Ti) y oxígeno (O<sub>2</sub>) para disminuir la compresión en las películas de a-C:H. Esto, también, ayuda a mejorar la adherencia en sustratos y disminuye los niveles de contaminación en la cámara durante el crecimiento [32].

#### **2.1.1.2.7 Aislantes de baja constante dieléctrica (K)**

La estructura de interconexión de los CI en los últimos años se ha vuelto más importante, como resultado del incremento en el retardo de propagación (RC), el “crosstalk” y la disipación de potencia. Recientemente, las películas de a-C:H también han sido investigadas como materiales de baja constante dieléctrica (baja k) para aplicaciones en circuitos integrados (CI) en dimensiones submicrométricas [33]. Ya que sustituyendo el óxido de silicio con materiales dieléctricos con constantes dieléctricas  $k < 4$  es el método más prometedor para resolver el problema de interconexión. Entre muchos de los materiales investigados, película de a-C:H fluorinado es uno de los candidatos más prometedores.

#### **2.1.1.2.8 Dispositivos electroluminiscentes**

Las películas de a-C:H también han sido propuestas como un material electroluminiscente (EL), debido a su alta eficiencia cuántica de fotoluminiscencia (PL) a temperatura ambiente. Además es químicamente inerte, en comparación con el sulfuro de zinc (ZnS), un material estándar

utilizado en dispositivos de corriente alterna (AC) con películas delgadas electroluminiscentes (ACTFEL), que es sensible a la humedad. Otra importante ventaja de utilizar películas de a-C:H en un dispositivo EL radica en su ancho de banda óptica, que está en la región visible, puede ajustarse variando las condiciones de depósito. Por lo tanto, en principio, es posible obtener dispositivos EL basados en a-C:H con emisión multicolor. Kim y Wager [34] reportaron por primera vez un dispositivo ACTFEL usando el a-C:H como una capa intermedia entre las capas de  $\text{Si}_x\text{O}_y\text{N}_z$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Después del trabajo de Kim y Wager, Yoshimi [11] realizó amplios estudios acerca de las celdas EL a base de películas de a-C:H y debido a estas investigaciones se han fabricado, dispositivos ACTFEL y dispositivos EL tipo inyección. El brillo y la eficiencia de los dispositivos electroluminiscentes a base de a-C:H EL reportados, hasta ahora, es baja, pero deben ser mejorados antes de que puedan ser usados en cualquier aplicación práctica.

## **2.2 Importancia y aplicación de las películas de a-C:H dopado con Fósforo, Boro y Nitrógeno**

Un tema muy importante es el dopado de las películas de carbón amorfo hidrogenadas por medio de la incorporación de diferentes elementos en su estructura, con la finalidad de lograr la multifuncionalidad y un cambio en las propiedades físicas, químicas y eléctricas de las películas. Ya que mediante el control del tipo, contenido y distribución de los dopantes, se pueden obtener diferentes películas para aplicaciones específicas. Los dopantes más comúnmente usados son elementos ligeros (B, P, Si, N, O ó F), algunos metales y sus combinaciones; con el fin de modificar las propiedades tales como: dureza, tensión interna, adherencia, conductividad eléctrica, etc. Así, por ejemplo, con la incorporación de dopantes se puede modificar las propiedades eléctricas, ópticas y mecánicas [35-43].

Existen reportes de los efectos del dopado en las películas de carbón amorfo hidrogenado, tal es el caso de Jones y Stewart [44] que muestran los efectos del dopado con nitrógeno, fosfina y diborano en películas de carbón amorfo hidrogenado (a-C:H). Estas películas son consideradas como posibles materiales biomédicos por su destacada característica de compatibilidad con los sistemas biológicos, del mismo modo películas de carbón amorfo dopadas o aleadas con silicio, flúor, nitrógeno o fósforo pueden ser aplicadas por ser compatibles al contacto con la sangre [45-49]. Por ejemplo, Kwok [49] preparó películas de carbón amorfo dopadas con fósforo para reducir la adsorción de proteínas y la adhesión de plaquetas en las películas. Mientras que las películas de carbón amorfo dopadas con boro han tomado un gran interés por su uso como electrodos para aplicaciones ambientales y químicas [50].

### **2.2.1 Efectos del Fosforo en las películas de Carbón Amorfo Hidrogenado**

Veersamy [51] reportó que con la incorporación de fósforo (P) en las películas de carbón amorfo, la resistividad se reduce 6 a 7 órdenes de magnitud. Específicamente, la resistividad es fuertemente dependiente de la temperatura de depósito [44,52], así, por ejemplo, cuando las películas de carbón amorfo dopadas con fósforo son depositadas a temperatura ambiente, presentan un incremento en la conductividad cerca de 5 órdenes de magnitud.

Las películas a-C dopadas con P presentan susceptibilidad a la humedad, ya que estas películas pueden oxidarse después de pocas horas o días al exponerlas al ambiente. Ésto afecta las características superficiales significativamente ya que pueden afectar los valores de la resistencia de contacto [53].

### **2.2.2 Efectos del Boro en las películas de Carbón Amorfo Hidrogenado**

Cuando las películas de carbón amorfo son dopadas con boro, éste modifica las propiedades eléctricas del material incrementando la conductividad [54] y reduciendo el ancho de la banda óptica [55,56]. El dopado de boro también afecta la formación de las capas de grafito en carbón amorfo, así, incrementando el contenido de boro se incrementa la grafitización del material [57]; otro efecto reportado, es la resistencia a la oxidación [58] en las películas de a-C:H dopadas con B.

### **2.2.3 Efectos del Nitrógeno en las películas de Carbón Amorfo Hidrogenado**

Los átomos de nitrógeno se comportan como impurezas donadoras, que contribuyen a la formación de estados localizados en la banda prohibida. Los electrones donados por los átomos de nitrógeno producen una alta conductividad [59,60] y potencialmente una alta eficiencia en la emisión del campo característico debido a una afinidad electrónica pequeña [61,62].

En las películas de carbón amorfo hidrogenado dopadas con nitrógeno (a-C:N:H) se consideran tres tipos de enlaces estructurales para el nitrógeno, llamadas: 1) átomos de nitrógeno completados por átomos de hidrógeno, 2) átomos de nitrógeno enlazados a átomos de carbono en una estructura nitrilo, 3) átomos de nitrógeno insertados en la propia red de átomos de carbono como una estructura C-N-C.

## 2.3 Referencias

- [1] Trakhtenberg L., Lin S., Ilegbusi O. "Physico-Chemical Phenomena in Thin Films and at Solid Surfaces", vol.34, Academic Press, 2007.
- [2] Kiyotaka Wasa, Makoto Kitabatake, Hideaki Adachi. "Thin Film Materials Technology: Sputtering of Compound Materials". William Andrew, Inc. 2004.
- [3] S. Aisenberg, R. Chabot., "Journal of Applied Physics" (USA), vol.42, 1971, p.2953
- [4] L. Holland, S.M. Ojha. "Thin Solid Films" (Switzerland), vol.38, 1976 p.17
- [5] J. Robertson. "Materials Science and Engineering" (Switzerland), vol.37, 2002 p.129
- [6] M.A. Tamor, W.C. Vassell, K.R. Carduner. "Applied Physics Letter" (USA), vol.58, 1991, p.592
- [7] B. Dischler, A. Bubenzer, P. Koidl. "Applied Physics Letter" (USA), vol.42, 1983, p.636
- [8] B. Dischler, A. Bubenzer, P. Koidl. "Solid State Communications" (USA), vol.48, 1983, p.105
- [9] F.W. Smith. "Journal of Applied Physics", vol.55, 1984, p.764
- [10] Rusli, J. Robertson, G.A.J. Amaratunga., "Journal of Applied Physics" (USA), vol.80, 1996, p.2998
- [11] M. Yoshimi, H. Shimizu, K. Okamoto, Y. Hamakawa. "Optoelectronic Devices Technologies" (Japan), vol.7, 1992, p.69
- [12] J. Robertson., "Surface Coatings Technology" (Switzerland), vol.50, 1992, p.185
- [13] S. Xu, M. Hundhausen, J. Ristein, B. Yan, L. Ley., "Journal of Non-Crystalline Solids" (Netherlands), vol.166, 1993, p. 1127
- [14] J. Robertson. "Program Solid State Chemistry" (UK), vol.21, 1991, p.199
- [15] A. Grill. "Diamond and Related Materials" (Switzerland), vol.8, 1999, p.428
- [16] S.R.P. Silva, J.D. Carey, R.U.A. Khan, E.G. Gerstner, J.V. Anguita., "Volume 4: Handbook of Thin Film Materials", Ed. H.S. Nalwa (Academic Press, 2002), ch.9
- [17] P. Koidl, Ch. Wild, B. Dischler, J. Wagner, M. Ramsteiner. "Materials Science Forum" (Switzerland), vol.52-53, 1989, p.41
- [18] S.R.P. Silva, G.A.J. Amaratunga, CP. Constantinou., "Journal of Applied Physics" (USA), vol.72, 1992, p. 1149
- [19] N. Sawides., "Journal of Applied Physics" (USA), vol.58, 1985, p.518
- [20] H.C. Tsai, D.B. Bogy. "Journal of Vacuum Science and Technology A" (USA), vol.5, 1987, p.3287
- [21] Y. Tzeng, M. Yoshikawa, M. Murakawa, A. Feldman (Eds). "Materials Science Monographs" (Netherlands), No. 73, 1991
- [22] A. Callegari, A.T. Pomerene, HJ. Hovel, E.D. Babich, S. Purushothaman, J.M. Shaw., "Journal of Vacuum Science and Technology B" (USA), vol.11, 1993, p.2697
- [23] A. Callegari., "Microelectronic Engineering" (Netherlands), vol.41- 42, 1998, p. 107
- [24] O.M. Kutsay., "Diamond and Related Materials" (Netherlands), vol. 10, 2001, p. 1846
- [25] A.H. Lettington. "Carbon" (UK), vol.36, 1998, p.555

- [26] T.J. Moravec, J.C. Lee. "Journal of Vacuum Science and Technology"(USA), vol.20, 1982, p.338
- [27] M. Alaluf, J. Appelbaum, L. Klibanov, D. Brinker, D. Scheiman, N. Croitoru, "Thin Solid Films" (Switzerland), vol.256, 1995, p.1
- [28] N.I. Klyui, V.G. Litovchenko, A.G. Rozhina, V.N. Dikushaa, M. Kittlerb, W. Seifertb., "Solar Energy Materials and Solar Cells" (Netherlands), vol.72, 2002, p.597
- [29] A. Schiiler, J. Genga, P. Oelhafena, S. Brunoldb, P. Gantenbeinb, U. Freib., "Solar Energy Materials and Solar Cells" (Netherlands), vol.60, 2000, p.295
- [30] <http://www.fraunhofer.de/english/press/md/mdl998/698-t5fe.htm>.
- [31] M. Clapa, S. Mitura, P. Niedzielski, A. Karczemska, J. Hassard., "Diamond and Related Materials" (Netherlands), vol.10, 2001, p.1121
- [32] R. Constantin, B. Miremad., "Surface and Coatings Technology" (Switzerland), vol. 120-121, 1999, p.728
- [33] S.P. Muraka., "Solid State Technology" (USA), vol.39, 1996, p.83
- [34] S.B. Kim, J.F. Wager., "Applied Physics Letters" (USA), vol.53, 1988, p.1880
- [35] J. Li, W. Zheng, C. Gu, Z. Jin, Y. Zhao, X. Mei, Z. Mu, C. Dong, C. Sun, "Carbon", vol. 42, 2004, p. 2309.
- [36] X.W. Liu, L.H. Chan, W.J. Hsieh, J.H. Lin, H.C. Shih, "Carbon", vol. 41, 2003, p. 1143.
- [37] W.J. Hsieh, S.H. Lai, L.H. Chan, K.L. Chang, H.C. Shih, "Carbon", vol. 43, 2005, p.820.
- [38] W.J. Hsieh, C.H. Wang, S.H. Lai, J.W. Wong, H.C. Shih, T.S. Huang, "Carbon", vol. 44, 2006, p.107.
- [39] Z.Q. Yao, P. Yang, N. Huang, H. Sun, J. Wang, Applied Surface Science, vol. 230, 2004, p.172.
- [40] S.E. Ong, S. Zhang, H. Du, D. Sun, "Diamond and Related Materials", vol.16, 2007, p.1628.
- [41] J.S. Chen, S.P. Lau, Z. Sun, G.Y. Chen, Y.J. Li, B.K. Tay, J.W. Chai, "Thin Solid Films", vol. 398, 2001, p.110.
- [42] P. Zhang, B.K. Tay, G.Q. Yu, S.P. Lau, Y.Q. Fu, "Diamond and Related Materials", vol.13, 2004, p.459.
- [43] X.W. Liu, C.H. Tseng, J.H. Lin, L.T. Chao, H.C. Shih, "Surface and Coatings Technology", vol.135, 2001, p.184.
- [44] D.I. Jones, A.D. Stewart, "Philosophical Magazine", vol.B46, 1982, p.423.
- [45] T. Saito, T. Hasebea, S. Yohena, Y. Matsuoka, A. Kamijo, K. Takahashi, T. Suzuki, "Diamond and Related Materials", vol.14, 2005, p.1116.
- [46] T.I.T. Okpalugo, A.A. Ogwu, P.D. Maguire, J.A.D. McLaughlin, "Biomaterials", vol.25, 2004, p. 239.
- [47] S. Zhang, H.J. Du, S.E. Ong, K.N. Aung, H.C. Too, X.G. Miao, "Thin Solid Films", vol. 515, 2006, p.66.
- [48] F.Z. Cui, X.L. Qing, D.J. Li, J. Zhao, "Surface and Coatings Technology", vol. 200, 2005, p.1009.
- [49] S.C.H. Kwok, J. Wang, P.K. Chu, "Diamond and Related Materials", vol.14, 2005, p.78.
- [50] P. Tamiasso-Martinon, H. Cachet, C. Debiemme-Chouvy, C. Deslouis., "Electrochimica Acta", vol.53, 2008, pp.5752–5759.

- [51] V.S. Veerasamy, G.A.J. Amaratunga, C.A. Davis, A.E. Timbs, W.I. Milne, D.R. McKenzie, "Journal of Physics: Condensed Matter", vol.5, 1993, p. L169.
- [52] A. Helmbold, P. Hammer, J.U. Thiele, K. Rohwer, D. Meissner, "Philosophical Magazine" vol.B 72, 1995, p. 335.
- [53] M-T. Kuo, P.W. May, A. Gunn, M.N.R. Ashfold, R.K. Wild. Diamond and Related Materials 9 (2000) 1222–1227.
- [54] Mele EJ, Ritsko JJ., "Physical Review B", vol.24(2), 1981, pp.1000–5.
- [55] Jimbo THY, Soga T., "Third World Conference on Photovoltaic Energy Conversion", Osaka, Japan, May 11–18, 2003, pp. 151–154.
- [56] Della Corte FG, Donato MG, Gagliardi M, Messina G, Nigro MA, Santangelo S., "Journal of Non-Crystalline Solids", vol.352(23–25), 2006, pp.2647–51.
- [57] Hamada T, Suzuki K, Kohno T, Sugiura T., "Carbon", vol.40(8), 2002, pp.1203–1210.
- [58] Radovic LR, Karra M, Skokova K, Thrower PA., "Carbon", vol.36(12), 1998, pp.1841–54.
- [59] J. Schwan, V. Batori, S. Ulrich, H. Ehrhardt, S.R.P. Silva, "Journal of Applied Physics", vol. 84, 1998, p. 2071.
- [60] V.S. Veerasamy, G.A.J. Amaratunga, J.S. Park, D.R. McKenzie, W.I. Milne, "IEEE Transactions on Electron Devices", vol.42, 1995, p. 577.
- [61] G.A.J. Amaratunga, S.R.P. Silva, "Applied Physics Letters", vol.68, 1996, p. 2529.
- [62] S.R.P. Silva, J. Robertson, G.A.J. Amaratunga, B. Rafferty, L.M. Brown, J. Schwan, D.F. Franceschini, G. Mariotto, "Journal of Applied Physics", vol.81, 1997, p. 2626.



# Capítulo III

---

## Técnicas de obtención y caracterización de las películas de a-C:H

### 3.1 Técnicas de obtención del a-C:H

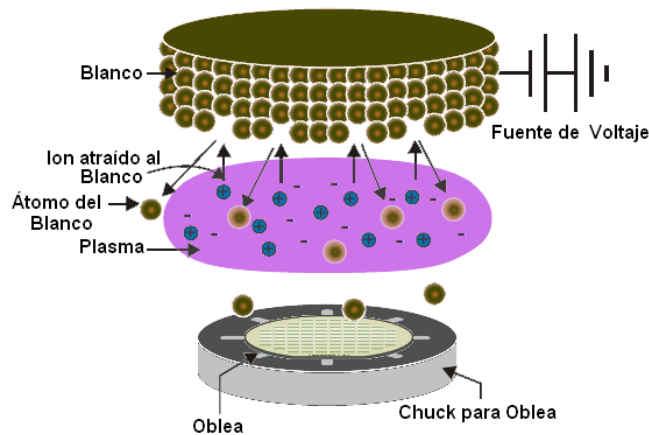
Las técnicas más usadas para la obtención de las películas de a-C:H pueden clasificarse en dos grupos: aquellos que realizan el depósito a partir de un plasma generado en la región próxima al sustrato y los que utilizan un haz de iones. En el primero, se utiliza como material precursor un gas de algún compuesto que contenga el elemento que se desea depositar; para las películas de a-C:H puede ser metano, acetileno, tetrafloruro de carbono, etc. Las técnicas que corresponden a este grupo son: sputtering, láser pulsado (PLD: *pulsed laser deposition*), arco catódico y PECVD (*plasma-enhanced chemical vapor deposition*).

En el segundo grupo las técnicas de depósito consisten en la ionización de un plasma generado por alguno de los precursores mencionados y por medio de potenciales electrostáticos los iones son extraídos y acelerados hacia el sustrato. En este grupo se encuentran las técnicas de depósito por haz de iones y depósito por haz de iones con selector de masa.

#### 3.1.1 Pulverización Catódica (Sputtering)

El método de *sputtering* es ampliamente utilizado en aplicaciones industriales debido a su versatilidad para trabajar sobre distintos materiales y diferentes geometrías. Sputtering es un proceso de evaporación en vacío que consiste en remover físicamente porciones atómicas de un material, llamado blanco, y depositarlas para formar una película delgada firmemente adherida sobre

una superficie adyacente, llamada substrato. El proceso de pulverización ocurre al bombardear la superficie del blanco con un plasma de iones de argón sometidos a alto voltaje de aceleración. Cuando estos iones chocan con el blanco, átomos y ocasionalmente moléculas del material son expulsados y dirigidos hacia el substrato, donde se adsorben para formar un enlace muy fuerte. La película resultante de este proceso se adhiere firmemente a la superficie por fuerzas mecánicas, aunque, en algunos casos aleaciones o enlaces químicos pueden resultar [1]. La figura 3.1 muestra de manera gráfica el proceso de sputtering.



**Figura 3. 1. Proceso de Sputtering [2].**

### 3.1.2 Laser Pulsado

El método de depósito por láser pulsado (PLD) utiliza un láser que proporciona pulsos cortos de alta energía para evaporar el material que se va a depositar, y al mismo tiempo generar un plasma que se expande hacia el substrato, en la figura 3.2 se muestra el esquema representativo del PLD. La energía de los iones originados depende de la densidad de energía del láser utilizado, y su variación modifica las propiedades del material obtenido [3]. El PLD es aplicable a casi cualquier material, en particular a los compuestos que son difíciles o imposibles de producir en forma de películas delgadas por otras técnicas. Ejemplos de tales materiales incluyen materiales cerámicos,

tal como los superconductores a alta temperatura y algunos materiales magnéticos [4].

En la práctica, existe un gran número de variables que afectan las propiedades de las películas, tales como las características del láser, la presión de la cámara, el flujo de gas y la temperatura del sustrato. Estas variables permiten que las propiedades de las películas sean manipuladas, para satisfacer las aplicaciones particulares. No obstante, la optimización de estas propiedades puede requerir una considerable cantidad de tiempo y esfuerzo [5].

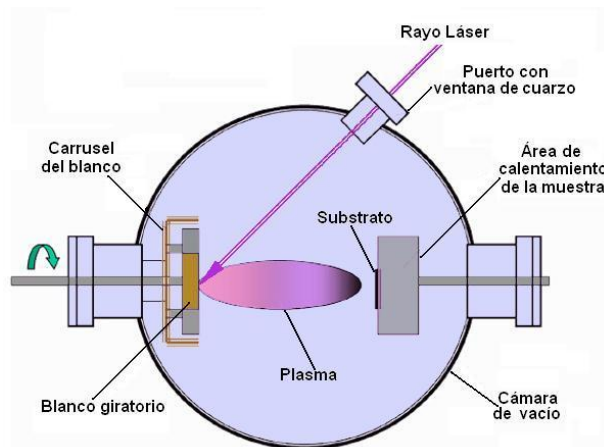


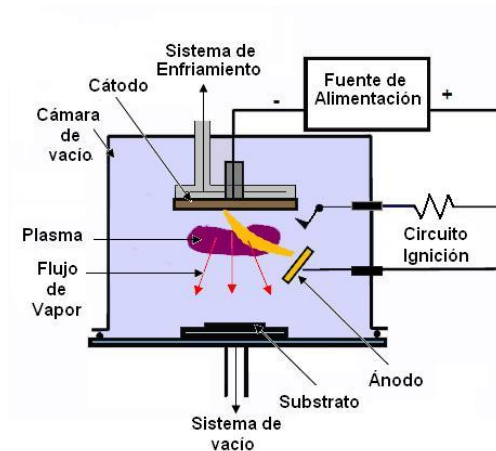
Figure 1

Figura 3. 2. Sistema de Láser Pulsado [6].

### 3.1.3 Arco Catódico

El método de depósito por arco catódico es aplicado para obtener recubrimientos protectores de diferentes materiales. El depósito por arco catódico está basado en la descarga por arco entre un electrodo (ánodo) y un blanco (cátodo) del material a evaporar, el sistema de depósito se muestra en la figura 3.3. Generalmente, el arco está formado por la aplicación de corriente en periodos de corta duración en puntos localizados de la superficie del electrodo. La descarga de alta energía es capaz de fundir

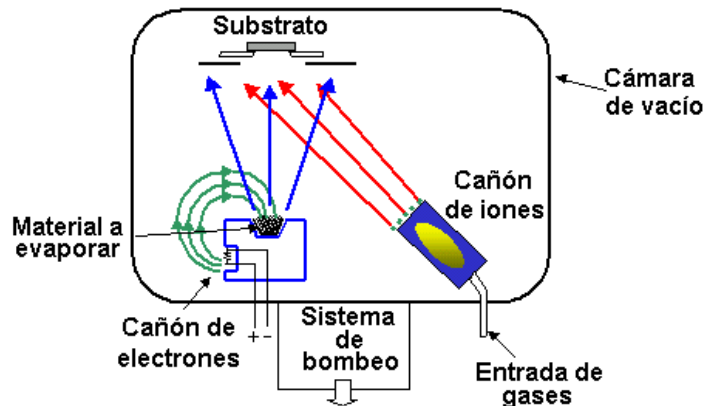
y evaporar pequeñas cantidades en la superficie del material ubicado en el cátodo. La descarga se inicia mediante un sistema de ignición formado por un electrodo auxiliar situado en las proximidades del cátodo, el cual se alimenta mediante un pulso de alto voltaje o, alternativamente, de bajo voltaje y una aproximación mecánica del electrodo al cátodo. Los pulsos de descarga se mueven aleatoriamente sobre la superficie a una velocidad aproximadamente 100 m/s. El movimiento de los pulsos de descarga puede ser controlado mediante la presencia de campos magnéticos apropiados (*arcos confinados*) [7].



**Figura 3. 3. Sistema de Arco Catódico**

### 3.1.4 Haz de Iones

El depósito por haz de iones (IBD) es conveniente cuando se crecen óxidos metálicos ó películas metálicas nitruradas ya que mejora la estabilidad, densidad, propiedades dieléctricas y ópticas de estas películas [8]. El depósito por haz de iones (IBD) utiliza una fuente de energía, que es cuidadosamente aplicado en el blanco del material a evaporar. El material evaporado se deposita en un sustrato próximo para crear una película, el esquema representativo del sistema del IBD se aprecia en la figura 3.4.



*Figura 3. 4. Sistema de Haz de Iones [9].*

### 3.1.5 Haz de iones con selector de masas

Una de las variantes del método de haz de iones es el depósito por haz de iones con selector de masas (MSIB). Éste permite un mayor control de la energía de depósito, así como de la especie iónica depositada. En este método, el haz es acelerado a alta energía y, mediante un campo magnético, se filtra la especie atómica deseada. Finalmente, el haz es desacelerado para obtener la energía óptima sobre el sustrato [10-12]. Este método no es ampliamente explotado debido a que la velocidad de depósito es mucho más baja que la obtenida mediante CVD. Por otra parte, los haces de iones de alta energía, han dado como resultado depósitos con excelente adherencia sobre diferentes sustratos.

### 3.1.6 Depósito Químico en Fase Vapor (CVD)

Con el Depósito Químico en fase Vapor (CVD) se obtiene un material en forma de película delgada, a partir de una especie gaseosa de distinta composición química dentro de una cámara a alto vacío. La reacción química del elemento o compuesto, que se quiere depositar, tiene lugar sobre o cerca de la superficie del sustrato, en condiciones variables de temperatura y

presión. El depósito se lleva a cabo de la siguiente manera: los gases reactivos y diluyentes son introducidos a la cámara de vacío, donde las especies reactivas llegan al sustrato y son adsorbidas en la superficie del sustrato caliente, la reacción superficial incluye la descomposición química, donde las especies migran hacia la superficie y reaccionan para la formación de la película, posteriormente la desadsorción de los subproductos gaseosos debido a la reacción son desprendidos de la superficie, siendo retirados de la región de depósito. En el CVD, la energía suministrada debe proveer el inicio y el sostenimiento de las reacciones químicas. Los sistemas CVD son clasificados dependiendo de la técnica aplicada [13-15]; estos sistemas son útiles para depositar películas amorfas, policristalinas o microcristalinas [16].

### **3.1.6.1 Depósito Químico en Fase Vapor Asistido por Plasma (PECVD)**

La técnica de PECVD utiliza dos electrodos de placas paralelas, para generar el plasma se aplican potenciales de AC ó DC. El plasma con igual número de cargas positivas y negativas, incrementa la energía de la reacción química del gas precursor con el sustrato y dependiendo de la naturaleza de estas interacciones, el proceso de depósito se lleva a cabo sobre la superficie del sustrato. El principal atractivo de la técnica PECVD es su capacidad para obtener depósitos a temperaturas significativamente menores que el CVD. Los procesos de depósito en el PECVD se realizan generalmente a una temperatura de sustrato desde temperatura ambiente hasta 400°C, mientras que las temperaturas típicas del proceso CVD térmico varían entre 600 y 1100°C [17]. Otra cualidad, de esta técnica, es que la velocidad de depósito obtenida es más elevada que la de las reacciones térmicas, debido a la reducción de barreras energéticas que acompañan la utilización de un plasma como fuente de energía. Asimismo, otra característica muy importante es el número de parámetros que intervienen en

el depósito, que permiten controlar las condiciones del plasma; ésto permite ajustar las propiedades de los materiales para una aplicación dada [14].

### **3.1.6.1.1 Características del PECVD**

La energía aplicada dentro del medio gaseoso, en la técnica PECVD, facilita la descomposición de más moléculas gaseosas. Comúnmente la frecuencia de excitación del plasma es de 13.56 MHz (frecuencia permitida por el acuerdo Internacional para propósitos industriales, científicos y médicos ISM desde 1978). En condiciones iniciales el gas que entra a la cámara de vacío no está ionizado, cuando se aplica una diferencia de potencial de RF entre los electrodos, iones y electrones libres, adquieren energía del campo eléctrico. Los electrones libres tienen la suficiente energía para fragmentar, excitar o ionizar a las moléculas del gas mediante colisiones, produciéndose así iones y electrones libres secundarios que son nuevamente acelerados por el campo eléctrico, generándose un proceso de avalancha [18,19].

El sistema de PECVD del laboratorio de microelectrónica se muestra en la Figura. 3.5. El sistema consiste de una campana de acero inoxidable de 600 mm de diámetro con dos electrodos internos paralelos de aluminio. Un electrodo está conectado a tierra y es el soporte del substrato, puede ser calentado hasta 370°C de temperatura. La frecuencia de la señal de RF es 110 – 400 kHz y es aplicada en el electrodo superior, la separación entre electrodos es de 70 mm. Los gases precursores y diluyentes se introducen a la cámara de reacción por medio de tuberías de acero inoxidable y se evacuan continuamente por un sistema de vacío de dos bombas mecánicas [18].

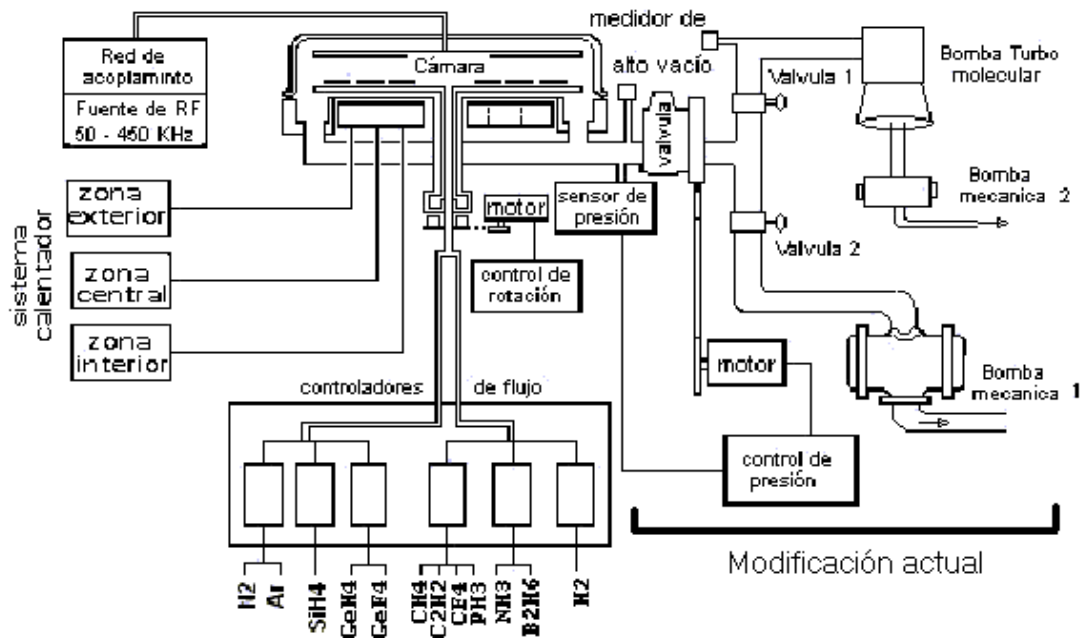
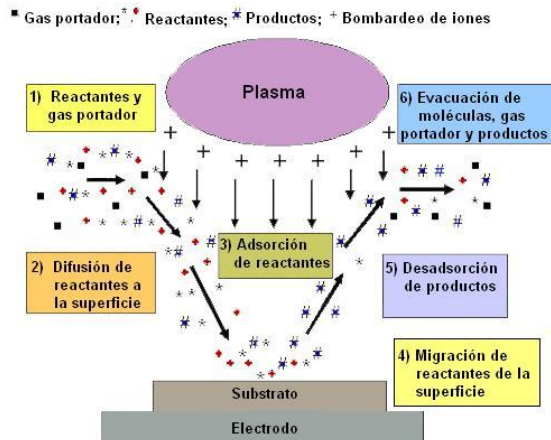


Figura 3. 5. Sistema de PECVD Reinberg AMP 3300 del INAOE

### 3.1.6.1.2 Mecanismo de Depósito del PECVD

El mecanismo de depósito de un sistema PECVD puede describirse de la siguiente manera: la fuente de potencia suministra la descarga principal que mantiene el plasma y provoca colisiones entre los electrones libres y las moléculas de los gases precursores, generando las especies reactivas como los iones y radicales libres. Estas especies se transportan, a través del plasma, a la frecuencia de RF, hasta la superficie del substrato, donde los radicales son adsorbidos y los iones se incorporan para completar enlaces. Las especies adsorbidas reaccionan entre ellas para formar el depósito. Por último los productos secundarios se desadsorben de la superficie y son extraídos por las bombas de vacío. Este mecanismo sigue las etapas principales del esquema general de reacción para los procesos CVD. En la figura 3.6 se muestra una descripción cualitativa de los mecanismos de depósito [14].





**Figura 3. 6. Mecanismo de depósito de la técnica PECVD**

### 3.2 Perfilometría

La perfilometría mecánica o de contacto es una técnica de análisis superficial 2D, basada en el desplazamiento horizontal de una punta ó aguja sobre la superficie de una película con escalón que se utiliza para medir el espesor de ésta. Esta técnica consiste en el movimiento vertical controlado, de la punta de diamante de 12.5  $\mu\text{m}$  de diámetro, conectada a un sensor de fuerza graduable de 3 a 17 mg, tipo LVDT (Transformador Diferencial de Variación Lineal), mientras se realiza un desplazamiento horizontal sobre la superficie de la muestra, la fuerza aplicada a la punta es constante. La realización de mediciones sucesivas y paralelas permite obtener un mapa bidimensional en el eje vertical con resolución nanométrica. El perfilómetro que se utiliza en el laboratorio de microelectrónica del INAOE es el modelo Alpha – Step 200 de Tencor Instruments [20,21], el cual se muestra en la figura 3.7.



*Figura 3. 7. Perfilómetro de contacto Tencor Instrument (INAOE)*

### **3.3 Técnicas de caracterización óptica**

#### **3.3.1 Espectrometría de Transformada de Fourier en el Infrarrojo (FT-IR)**

La espectrometría de transformada de Fourier en el Infrarrojo (FT-IR) es una técnica de análisis que mide la radiación infrarroja absorbida por las moléculas de una película, manifestándose como una vibración de las mismas. En lugar de registrar los datos variando la frecuencia de luz infrarroja monocromática, se guía el haz IR (con todas las longitudes de onda) a través de un interferómetro. Después de pasar por la muestra, la señal medida da el interferograma.

La FT-IR se basa en el hecho de que los enlaces químicos de las sustancias tienen frecuencias de vibración características, que corresponden a los niveles de energía de la molécula. Estas frecuencias dependen de la energía potencial de la molécula, la geometría molecular, las masas atómicas y, posiblemente, el acoplamiento vibracional.

Si la molécula recibe un haz de luz con una frecuencia correspondiente a alguna de sus frecuencias características, entonces el haz será absorbido. Para que aparezca una vibración en el espectro infrarrojo, la molécula debe adquirir un cambio en su momento dipolar durante esa frecuencia. El equipo usado en este trabajo (Figura 3.8), fue un espectrofotómetro Bruker, modelo Vector 22, y asistido con el software OPUS v.5 [22,23]. Esta técnica de caracterización se utilizó para determinar la concentración y tipos de enlaces en las películas de a-C:H.



*Figura 3. 8. Espectrofotómetro (INAOE)*

### **3.3.2 Transmitancia visible/ultravioleta (UV)**

La espectrometría UV-Visible se utiliza para investigar algunos grupos funcionales de moléculas y sus transiciones electrónicas, cuando éstas absorben luz en las regiones ultravioleta (UV) y visible del espectro electromagnético [24]. Es una técnica que se utiliza para hacer mediciones de transmitancia, reflectancia y absorbancia en diferentes materiales, para ello se deben usar substratos transparentes a estas longitudes de onda, la determinación de parámetros ópticos como el coeficiente de absorción ( $\alpha$ ) y la energía de la banda prohibida óptica ( $E_g$ ) se obtienen con la información de transmitancia. Con esta técnica se mide la atenuación de un haz de luz

después de que ha pasado a través de la muestra, o bien de una reflexión en la superficie de la muestra en función de la longitud de onda.

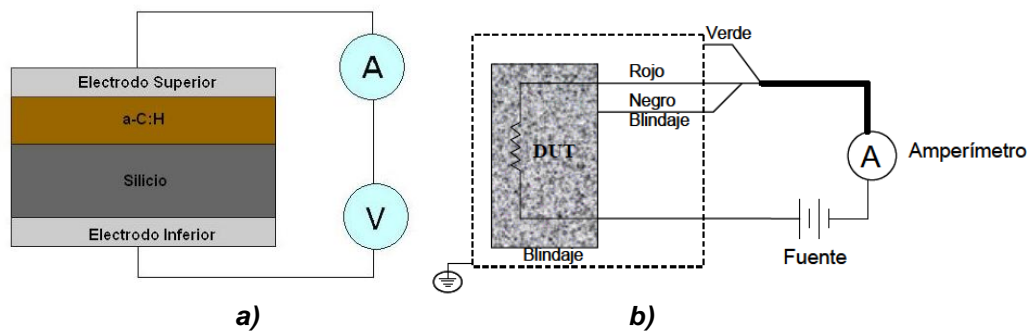
La curva de transmitancia puede dividirse en cuatro zonas [25] de acuerdo a la intensidad (fuerte, media, débil y transparente). En la zona de absorbanza fuerte ( $10^3 \leq \alpha \leq 10^6$ ) la transmitancia decrece drásticamente, en la zona de absorbanza media todavía es muy importante el efecto del coeficiente de absorción ( $\alpha$ ), en la región de absorbanza débil los efectos del coeficiente de absorción ( $\alpha$ ) son pequeños pero suficientes para comenzar a reducir la transmisión, mientras que, en la zona transparente la absorbanza es nula.

La transmitancia de las películas se expresan entre 0 y 1 (fracción), o entre 0 y 100 (porcentaje). La medición de las películas de a-C:H se realizó mediante un espectrofotómetro Perkin-Elmer  $\lambda 3b$  de doble haz del laboratorio de óptica del INAOE, que realiza un barrido en longitud de onda en el rango de 190 a 900 nm. Con esta técnica se pudo determinar el ancho de la banda óptica, coeficiente de absorción e índice de refracción de las películas de a-C:H, trabajando en conjunto con el software PUMA.

### **3.4 Técnicas de caracterización eléctrica**

#### **3.4.1 Caracterización eléctrica voltaje contra corriente (I-V)**

Para caracterizar eléctricamente las películas fue necesario fabricar estructuras MIS (Metal-Aislante-Semiconductor). En este caso la fuente de voltaje de DC es aplicada en el electrodo inferior y el medidor de corriente es conectado en el electrodo superior [19], usando un electrómetro Keithley 6517A controlado mediante un sistema de computo (Figura 3.9).



**Figura 3. 9. a) Diagrama de conexiones para medir curvas I-V en estructuras MIS, b) Esquema Típico de conexión de un arreglo para obtener curvas I-V**

### 3.4.2 Medición de la capacitancia

Esta técnica de caracterización se utiliza para conocer el valor de la capacitancia del material y a partir de ahí conocer el valor de la constante dieléctrica, para ello se utiliza un puente de impedancias que monitorea toda la muestra y así poder realizar un mapa de ella. El mapa nos proporciona la información de la muestra que es dividida en celdas para su caracterización, si la celda presenta valores de resistencia se considera un corto circuito y por lo tanto se descarta; pero si la celda presenta valores de capacitancia, se puede continuar trabajando con esa región de la muestra para obtener curvas características de I-V. El medidor usado en este trabajo fue el puente de impedancias modelo PM 6303 Automatic RLC de Philips.

### 3.5 Referencias

- [1] <http://www.espi-metals.com/tech/sputtering.pdf>
- [2] [http://www.icknowledge.com/misc\\_technology/Sputter.pdf](http://www.icknowledge.com/misc_technology/Sputter.pdf)
- [3] A.A. Voevodin, M.S. Donley., “*Surface and Coating Technology*”, vol.82, 1996), pp.199-213.
- [4] <http://www.tkk.fi/Units/AES/projects/prlaser/pld.htm>
- [5] [http://www.lotoriel.com/site/site\\_down/cc\\_appexpulsedlaser\\_deen01.pdf](http://www.lotoriel.com/site/site_down/cc_appexpulsedlaser_deen01.pdf)
- [6] [www.andor.com/learn/applications/?docID=66](http://www.andor.com/learn/applications/?docID=66)
- [7] <http://www.icmm.csic.es/fis/documentos/Tema03.pdf>
- [8] <http://www.4waveinc.com/ibd.html>
- [9] <http://www.icmm.csic.es/fis/espa/ibad.html>
- [10] T. Miyazawa, S. Misawa, S. Yoshida, S. Gonda., “*Journal of Applied Physics*”, vol.55, 1984, pp.188 - 193.
- [11] K.Yamamoto, T. Watanabe, K. Wazumi, Y. Koga, S. Iijima., “*Diamond and Related Materials*”, vol.12, 2003, pp. 2088-2092.
- [12] Y. Lifshitz, G.D. Lempert, E. Grossman. “*Physical Review Letters*”, vol.72, 1994, pp 2753 - 2756.
- [13] S. K. Ghandi, “VLSI Fabrication Principles”, John Wiley and Sons eds.,1982.
- [14] Ali Benmessaoud, “Caracterización de subóxidos de silicio obtenidos por la técnica PECVD”, Tesis Doctoral, Universidad Autónoma de Barcelona, 2001.
- [15] [http://www.ultramet.com/chemical\\_vapor\\_deposition.html](http://www.ultramet.com/chemical_vapor_deposition.html)
- [16] S. M. Sze “Semiconductor Devices: Physics and Technology”. AT&T Bell Laboratories, Murray Hill, New Jersey.
- [17] W. C. Dautremont –Smith, R. A. Gottscho and R. J. Schutz, “Semiconductor Materials and Process Technology Handbook for VLSI and ULSI”, New Jersey: Noyes Publications, 1988.
- [18] A.H. Heredia, “Fabricación y Caracterización de un Bolómetro, Utilizando una Película de a-Si:H dopada con Boro, para la detección de IR en el rango de los milímetros”, Tesis Doctoral, INAOE, 2004.
- [19] C. Zúñiga, “Películas de carbón con baja permitividad depositadas por PECVD a baja frecuencia para aplicaciones como aislante entre metales”, Tesis Doctoral, INAOE, 2005.
- [20] <http://www.dicat.csic.es/museo-esp.pdf>
- [21] <http://www.telstarinstrumat.com/es/productos/metrologia+de+superficies/perfilometria+mecanica.html>
- [22] [http://www.espectrometria.com/espectrometra\\_infrarroja](http://www.espectrometria.com/espectrometra_infrarroja)
- [23] L. Palacios, “Caracterización óptica de materiales amorfos con espectrofotometría de IR, Fluorometría y Microscopía de fuerza Atómica”, Tesis de Licenciatura, INAOE, 2007.
- [24] <http://www.wooster.edu/chemistry/is/brubaker/uv/default.html>
- [25] R. Swanepoel, “*Journal of Physics*”, vol.E16, 1983, pp.1214-1222.

# Capítulo IV

---

## Caracterización de las películas de a-C:H

Las películas de a-C:H fueron depositadas sobre obleas de silicio tipo “N” de baja resistividad (3-9  $\Omega$ -cm), para formar estructuras MIS (Metal-Insulator-Semiconductor) para mediciones I – V y capacitancia; sobre obleas de silicio tipo “P” de alta resistividad (>2000  $\Omega$ -cm) para mediciones de espectrofotometría de infrarrojo (IR); sobre vidrio para mediciones de visible/UV y a partir de éstas obtener las propiedades ópticas de la película. Debido a que en los primeros experimentos realizados para obtener las películas de a-C:H depositadas, se observó que presentaban problemas de adherencia, que se manifestaban con el desprendimiento en el sustrato al ponerse en contacto con el ambiente; por lo que un experimento alternativo que se les hizo a cada una de las muestras fue un tratamiento de plasma de hidrógeno previo a cada depósito, mejorando e incluso eliminando el problema de la adherencia sobre el sustrato, las condiciones de dicho tratamiento se indica en la tabla 4.1.

**Tabla 4. 1. Condiciones del tratamiento de plasma de hidrógeno.**

Tratamiento de Plasma de Hidrógeno					
Flujo del Gas	Presión	Temperatura	Frecuencia	Potencia	Tiempo de Tratamiento
$Q_{H_2}$ (sccm)	P (Torr)	$T_s$ (°C)	F (kHz)	$W_{RF}$ (Watt)	(min)
500	1	350	110	250	20

## 4.1 Caracterización óptica

### 4.1.1 Resultados de la Perfilometría.

Una vez que las películas son depositadas por la técnica PECVD, el espesor se obtiene por medio de la técnica de Perfilometría. El depósito de las películas de carbón amorfo hidrogenado, se realizó a una temperatura ( $T_S$ ) de 350°C, con una potencia  $W_{RF} = 250$  Watt y una frecuencia de  $f=110$  KHz; la presión se estableció a 1.6 Torr, independientemente de la cantidad de gas o efectos de reacción usando un sistema automático de control de presión [1]. Se utilizó como gas reactante metano y como gas diluyente hidrógeno. La razón de dilución se determinó de la relación  $Q_T = Q_{H_2}/(Q_{H_2} + Q_{CH_4})$ , donde  $Q_T$  es el flujo total,  $Q_{H_2}$  es flujo de dilución y  $Q_{CH_4}$  es el flujo del metano. De los experimentos reportados por Zúñiga [2] en la tesis doctoral, se eligió el hidrógeno como gas diluyente porque las películas de a-C:H presentaron mejores características como: alta resistividad y baja constante dieléctrica. La tabla 4.2 muestra las condiciones de depósito de cada proceso con diferentes flujos de dilución  $Q_{H_2}$ . En la tabla 4.3 se muestra el grosor de las películas de a-C:H en función de la dilución de hidrógeno. Éste se midió usando el Alpha-Step en tres diferentes zonas de la muestra para verificar la uniformidad del depósito.

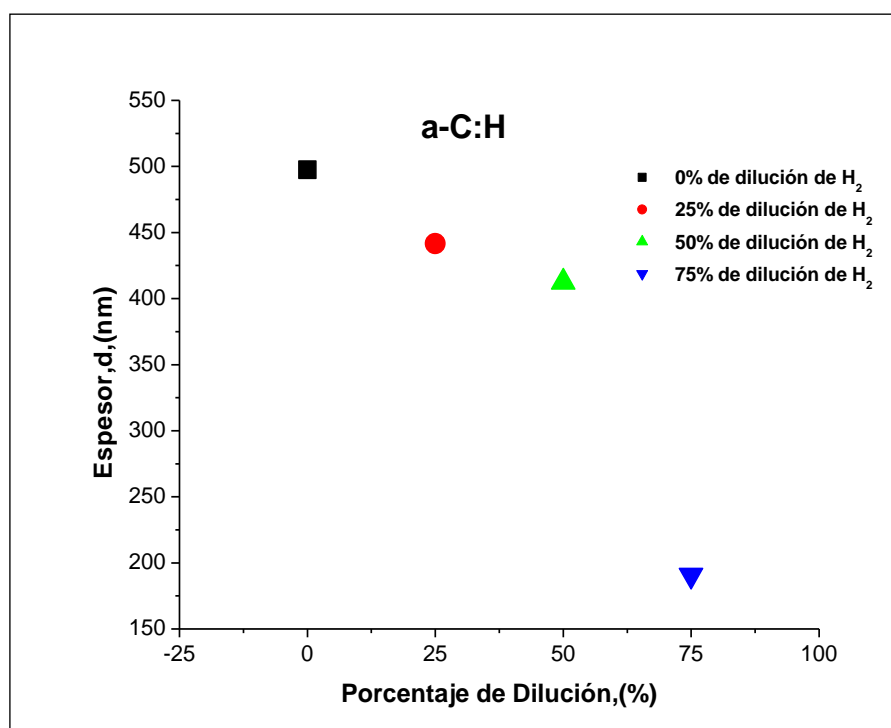
**Tabla 4. 2. Condiciones de depósito con diferentes flujos de dilución de  $H_2$  para obtener películas de a-C:H.**

No. de Muestra	%	Condiciones de depósito para obtener películas a-C:H		
		Flujo de Gases		$T_{dep}$ (min)
		$Q_{CH_4}$ (sccm)	$Q_{H_2}$ (sccm)	
681	0	500	0	90
682	25	375	125	90
683	50	250	250	90
684	75	125	375	90



**Tabla 4. 3. Espesor de las películas de a-C:H en función de la dilución de H<sub>2</sub>.**

No. de Muestra	%	Espesor, d
		(nm)
681	0	497.4
682	25	441.6
683	50	412.4
684	75	190.7



**Figura 4. 1. Tendencia de los espesores en función de la dilución de hidrógeno.**

En la figura 4.1 se observa que a medida que aumenta el porcentaje de dilución de hidrógeno, el espesor de la película de a-C:H disminuye por usar menor cantidad de gas metano aunque también podría deberse al grabado de la película por el hidrógeno durante el depósito [3].

Para incorporar fósforo ó boro en las películas de a-C:H, se realizaron dos tipos de experimentos; el primero de ellos consistió en hacer tratamientos de

plasma de fósforo ó boro sobre las películas de a-C:H depositadas, con la finalidad de modificar sus propiedades ópticas y eléctricas. Para este experimento la temperatura fue de 300°C, con una potencia  $W_{RF} = 400$  Watt y una frecuencia de  $f=110$  KHz; la presión se estableció a 0.6 Torr, la tabla 4.4 muestra las condiciones del por plasma de fósforo ó boro en función del porcentaje de dilución de  $H_2$  en las películas de a-C:H. Para estas muestras el espesor de las películas no se ve afectado por el tratamiento realizado.

Un segundo experimento consistió en incorporar fósforo ó boro en las películas de a-C:H durante el proceso de depósito de las mismas. Para ello utilizamos dos diferentes condiciones de depósito. En la primera se eligió una temperatura ( $T_s$ ) de 300°C, con una potencia  $W_{RF} = 400$  Watt, una frecuencia de  $f=110$  KHz y presión a 0.6 Torr. En la segunda, la temperatura ( $T_s$ ) fue de 350°C, con una potencia  $W_{RF} = 250$  Watt, una frecuencia de  $f=110$  KHz y presión a 1.6 Torr, éste último fue con base a los resultados obtenidos de una serie de experimentos previos, de donde se eligió el experimento con 0 % de dilución como referencia para la incorporación, ya que presentó una alta resistividad y lo que pretendemos es ver la variación de este parámetro en función de la incorporación de fósforo ó boro.

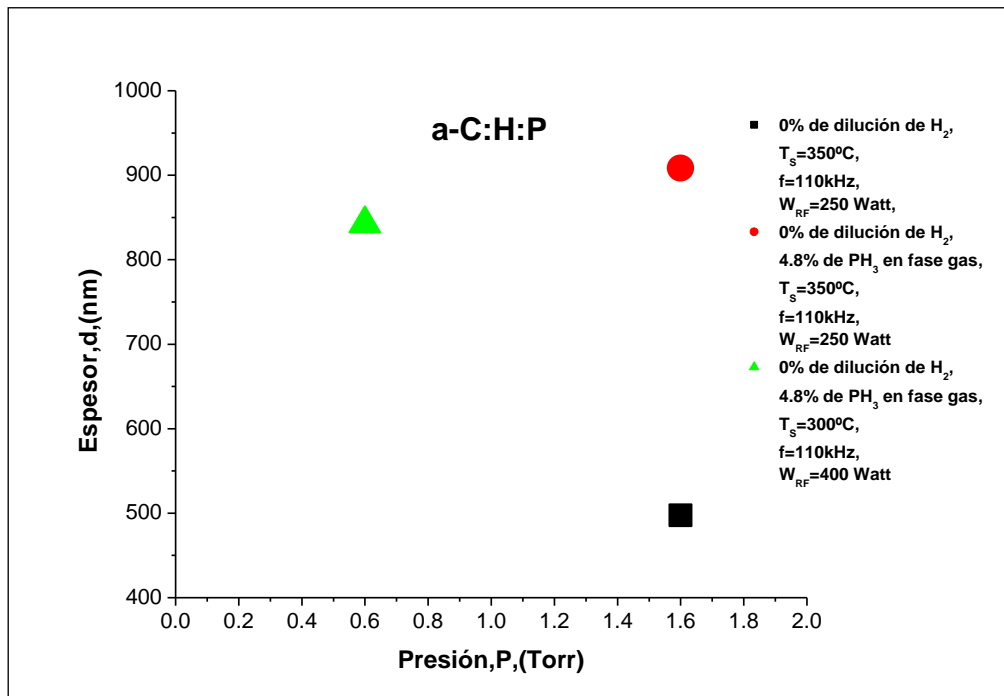
**Tabla 4. 4. Condiciones del tratamiento de plasma de fósforo y boro para las películas a-C:H.**

No. de Muestra	Dilución de H <sub>2</sub> %	Condiciones del tratamiento de plasma de Fósforo en las películas a-C:H		
		Flujo de Gases		T <sub>dep</sub> (min)
		Q <sub>PH<sub>3</sub></sub> (sccm)	Q <sub>Ar</sub> (sccm)	
681-686	0	200	100	11
682-686	25	200	100	11
683-686	50	200	100	11
684-686	75	200	100	11
No. de Muestra	Dilución de H <sub>2</sub> %	Condiciones del tratamiento por plasma de Boro en las películas a-C:H		
		Flujo de Gases		T <sub>dep</sub> (min)
		Q <sub>B<sub>2</sub>H<sub>6</sub></sub> (sccm)	Q <sub>Ar</sub> (sccm)	
681-687	0	200	100	11
682-687	25	200	100	11
683-687	50	200	100	11
684-687	75	200	100	11

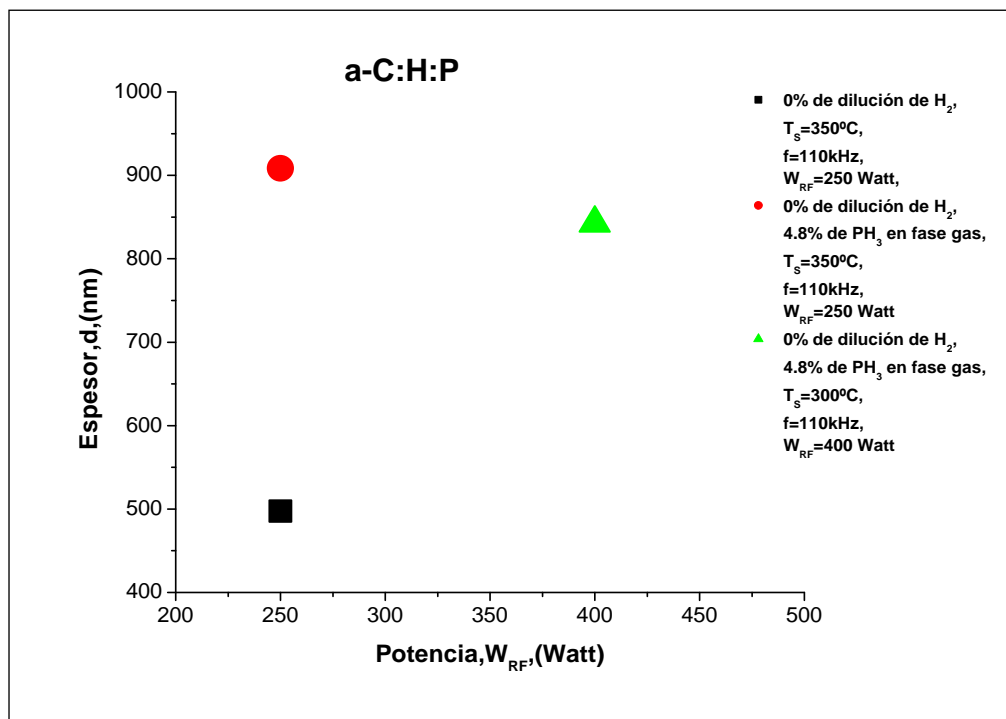
Las condiciones y espesor obtenidos en las películas de a-C:H:B y a-C:H:P se muestran en la tabla 4.5.

**Tabla 4. 5. . Condiciones de depósito para la incorporación de fósforo y boro en las películas de a-C:H y espesores obtenidos.**

No. de Muestra	Condiciones de depósito para obtener las películas a-C:H con incorporación de Fósforo							Espesor (nm)
	Flujo de Gases		P (Torr)	T <sub>s</sub> (°C)	f (KHz)	W <sub>RF</sub> (Watt)	T <sub>dep</sub> (min)	
	Q <sub>CH<sub>4</sub></sub> (sccm)	Q <sub>PH<sub>3</sub></sub> (sccm)						
689	500	25	1.6	350	110	250	90	908.4
690	500	25	0.6	300	110	400	90	842.6
No. de Muestra	Condiciones de depósito para obtener las películas a-C:H con incorporación de Boro							Espesor (nm)
	Flujo de Gases		P (Torr)	T <sub>s</sub> (°C)	f (KHz)	W <sub>RF</sub> (Watt)	T <sub>dep</sub> (min)	
	Q <sub>CH<sub>4</sub></sub> (sccm)	Q <sub>B<sub>2</sub>H<sub>6</sub></sub> (sccm)						
688	500	25	1.6	350	110	250	90	1152.5
691	500	25	0.6	300	110	400	90	921.9

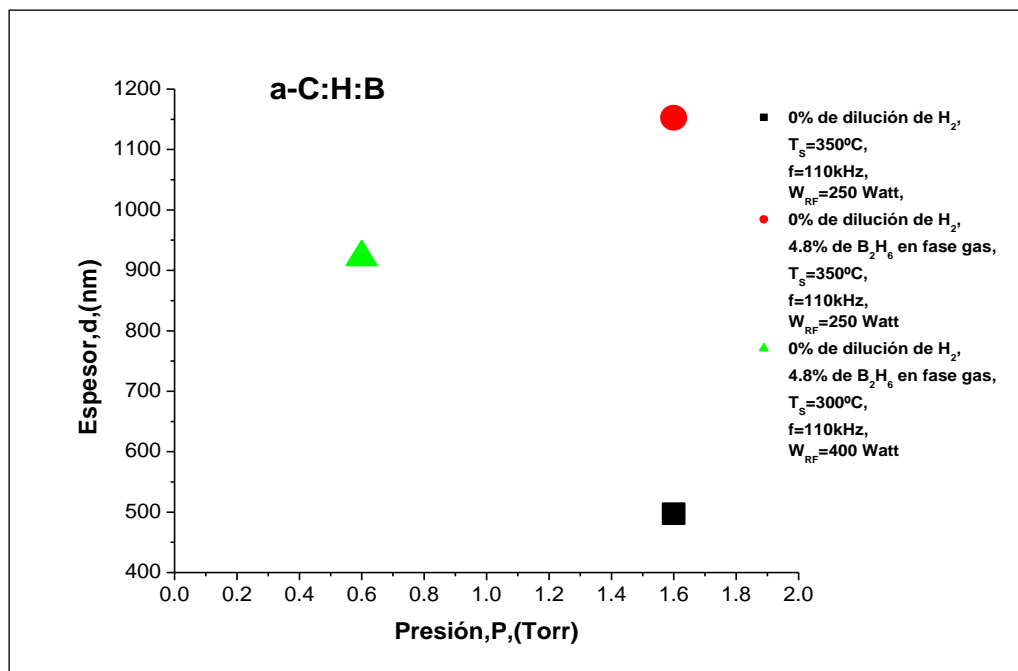


a)

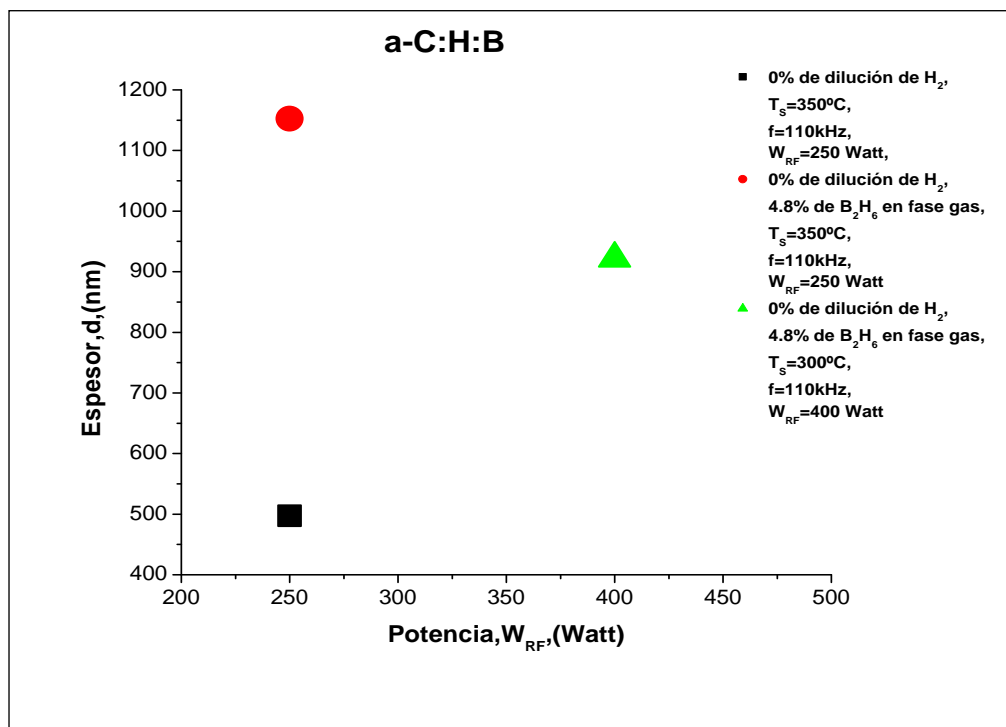


b)

**Figura 4. 2. Tendencia del espesor del experimento 681 con la incorporación de  $PH_3$  en fase gas a) en función de la presión y b) de la potencia de RF.**



a)



b)

**Figura 4. 3. Tendencia del espesor del experimento 681 con la incorporación de  $B_2H_6$  en fase gas a) en función de la presión y b) de la potencia de RF.**

En la figura 4.2 y 4.3 se observa que la incorporación de P ó B tiende a un incremento en el espesor de la película de a-C:H con 0% de dilución de H<sub>2</sub> a las condiciones de P=1.6Torr y W<sub>RF</sub>= 250Watt comparado con los experimentos a P=0.6Torr y W<sub>RF</sub>= 400Watt, esto se debe a que la presión influye en la naturaleza de reacción del plasma y en la densidad de bombardeo de iones; y la potencia no influye en el espesor.

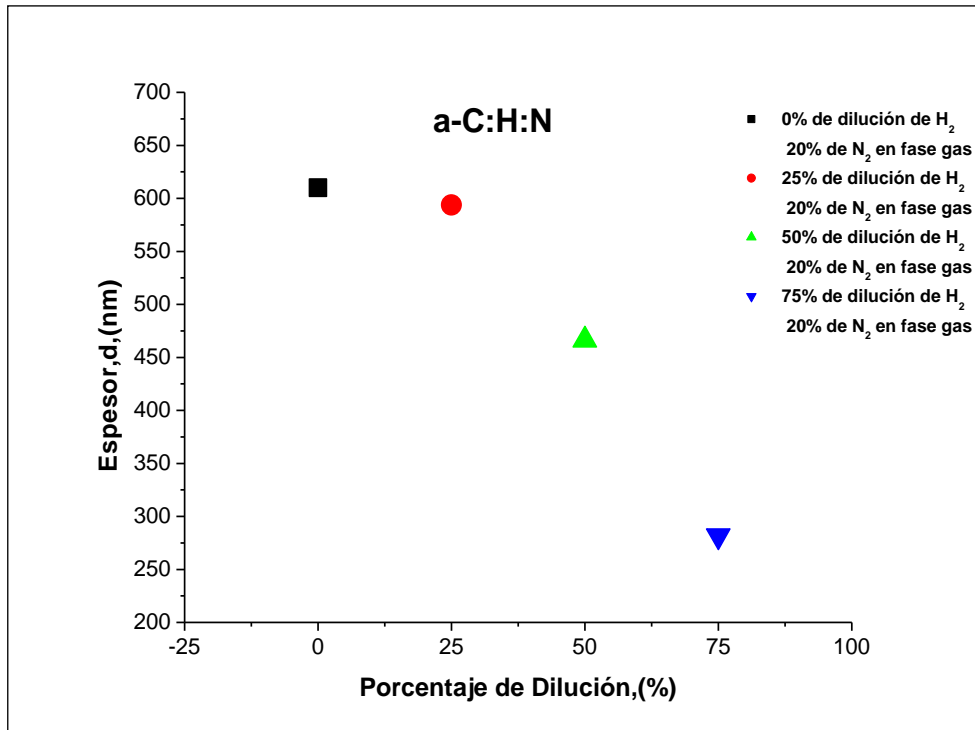
Un experimento adicional que se realizó en este trabajo fue la incorporación de Nitrógeno en las películas de a-C:H durante el depósito, ya que en la literatura se ha reportado que los átomos de nitrógeno se comportan como impurezas donadoras, que contribuyen a la formación de estados localizados en la banda prohibida; los electrones donados por los átomos de nitrógeno conducen a una alta conductividad [23,24]. Este experimento se realizó con los diferentes porcentajes de dilución de H<sub>2</sub>, a una temperatura de depósito (T<sub>s</sub>) de 350°C, con una potencia W<sub>RF</sub> = 250 Watt, una frecuencia de f=110 KHz y presión a 1.6 Torr. La tabla 4.6 muestra las condiciones de depósito para este experimento y el espesor de las películas de a-C:H:N.

**Tabla 4. 6. . Condiciones de depósito para la incorporación de Nitrógeno en las películas a-C:H en función de la dilución de H<sub>2</sub> y el espesor obtenido en cada una de las películas.**

No. de Muestra	Dilución de H <sub>2</sub> %	Condiciones de depósito para obtener las películas a-C:H:N		Espesor
		Flujo de Gas	T <sub>dep</sub> (min)	(nm)
		Q <sub>N2</sub> (sccm)		
649	0	125	90	610.0
652	25	125	90	593.8
663	50	125	90	466.3
664	75	125	90	281.6

En la figura 4.4, se observa la misma tendencia del espesor que en el primer experimento. Ésta va disminuyendo conforme se incrementa el

porcentaje de dilución de  $H_2$  y se mantiene constante el 20% de  $N_2$  en fase gas, con una razón de depósito mayor.



**Figura 4. 4. Tendencia de los espesores en función de la dilución de hidrógeno y 20% de  $N_2$  en fase gas.**

Para concluir esta sección, a continuación se presenta la tabla 4.7 que muestra el espesor obtenido para cada película a-C:H en función de la dilución de  $H_2$  y del tipo de tratamiento o incorporación de algún otro elemento como Fósforo, Boro ó Nitrógeno. Es notorio que la incorporación de P ó B, produce que la razón de depósito se incremente al doble.

**Tabla 4. 7. Resumen de los espesores de las películas de a-C:H en función de la dilución de H<sub>2</sub> y del tipo de tratamiento o incorporación de Fósforo, Boro y Nitrógeno.**

No. de Muestra	Condiciones		Espesor (nm)
	Dilución de H <sub>2</sub> %	Tratamiento ó Incorporación	
681	0	Sin tratamiento	497.4
681-686	0	Tratamiento de plasma de Fósforo	497.4
681-687	0	Tratamiento de plasma de Boro	497.4
682	25	Sin tratamiento	441.6
682-686	25	Tratamiento de plasma de Fósforo	441.6
682-687	25	Tratamiento de plasma de Boro	441.6
683	50	Sin tratamiento	412.4
683-686	50	Tratamiento de plasma de Fósforo	412.4
683-687	50	Tratamiento de plasma de Boro	412.4
684	75	Sin tratamiento	190.7
684-686	75	Tratamiento de plasma de Fósforo	190.7
684-687	75	Tratamiento de plasma de Boro	190.7
688	0	Incorporación de Boro	1152.5
689	0	Incorporación de Fósforo	908.4
690	0		842.6
691	0	Incorporación de Boro	921.9
649	0	Incorporación de Nitrógeno	610.0
652	25		593.8
663	50		466.3
664	75		281.6

#### **4.1.2 Resultados de la Espectrometría de Transformada de Fourier en el Infrarrojo (FT-IR).**

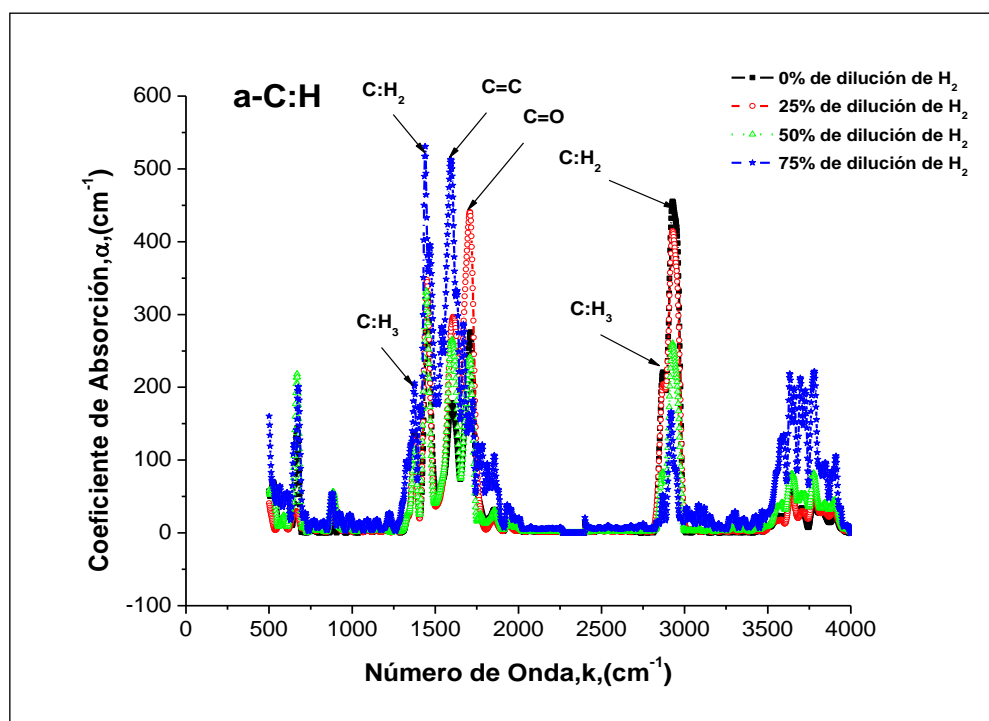
Para conocer la composición estructural de las películas y comprobar la incorporación de los elementos (Boro, Fósforo y Nitrógeno) en las películas se obtuvieron los espectros de FT-IR, a partir de éstos se hizo un análisis para obtener una estimación del contenido de cada uno de los elementos. Para obtener el espectro de cada muestra, primero se midió el espectro de referencia del sustrato en el que se depositaron las películas. La medición se realizó, en un rango de 3500 – 400 cm<sup>-1</sup>, con 5 cm<sup>-1</sup> de resolución y tiempo de barrido de la muestra y referencia de 10 cm<sup>-1</sup>. Las mediciones se realizaron en un ambiente de N<sub>2</sub> con la finalidad de disminuir los picos no



deseados relacionados con algún tipo de contaminante del ambiente como es la humedad y  $\text{CO}_2$ .

**a) Espectros de IR del a-C:H con diferentes porcentajes de dilución de  $\text{H}_2$**

Los espectros del coeficiente de absorción de las películas de a-C:H con diferentes razones de dilución se muestran en la figura 4.5.



**Figura 4. 5. Espectros de IR de las películas de a-C:H con diferentes porcentaje de dilución de hidrógeno.**

Los espectros de IR de las películas de a-C:H muestran los picos de absorción característicos, asociados con los modos de vibración de estiramiento asimétrico (asymmetric stretching) de  $\text{CH}_2$  a  $\sim 2936 \text{ cm}^{-1}$ , estiramiento simétrico (symmetric stretching) de  $\text{CH}_3$  a  $\sim 2870 \text{ cm}^{-1}$ , estiramiento (stretching) de  $\text{C}=\text{C}$  que se encuentra localizado típicamente a  $\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ , también en los espectros de la figura 4.5 se puede observar

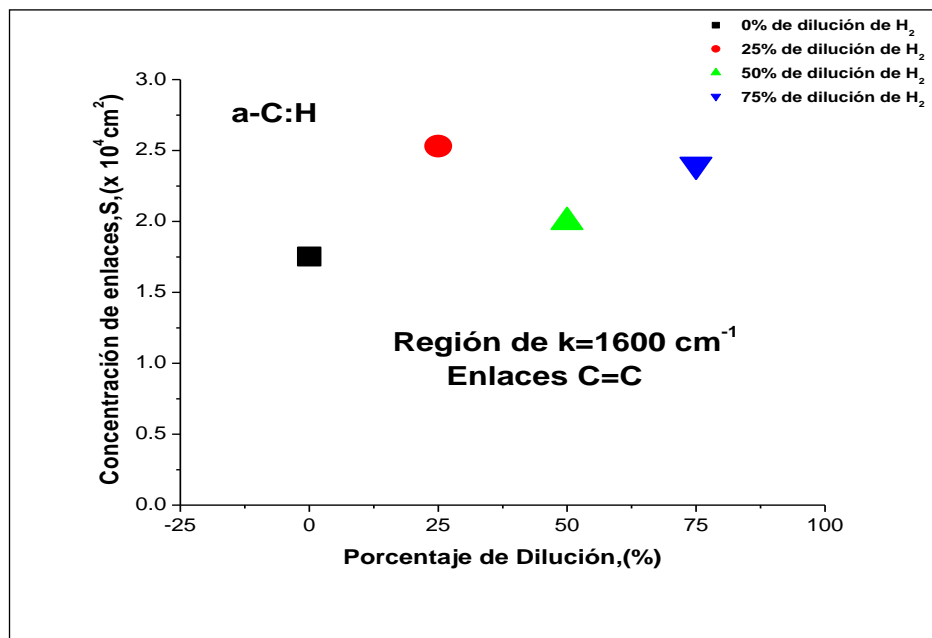
picos de absorción a  $\sim 1700 \text{ cm}^{-1}$  que corresponden al modo de vibración de estiramiento (stretching) de C=O, el modo de doblamiento asimétrico (asymmetric bending) y simétrico (symmetric bending) de  $\text{CH}_2$  a  $\sim 1450 \text{ cm}^{-1}$  y el modo de doblamiento simétrico (symmetric bending) de  $\text{CH}_3$  a  $\sim 1370 \text{ cm}^{-1}$ [6-13]. La concentración de enlaces de los picos característicos e identificados en relación a la longitud de onda se presenta en la tabla 4.8.

**Tabla 4. 8. . Concentración de enlaces en las tres zonas de interés de las películas de a-C:H**

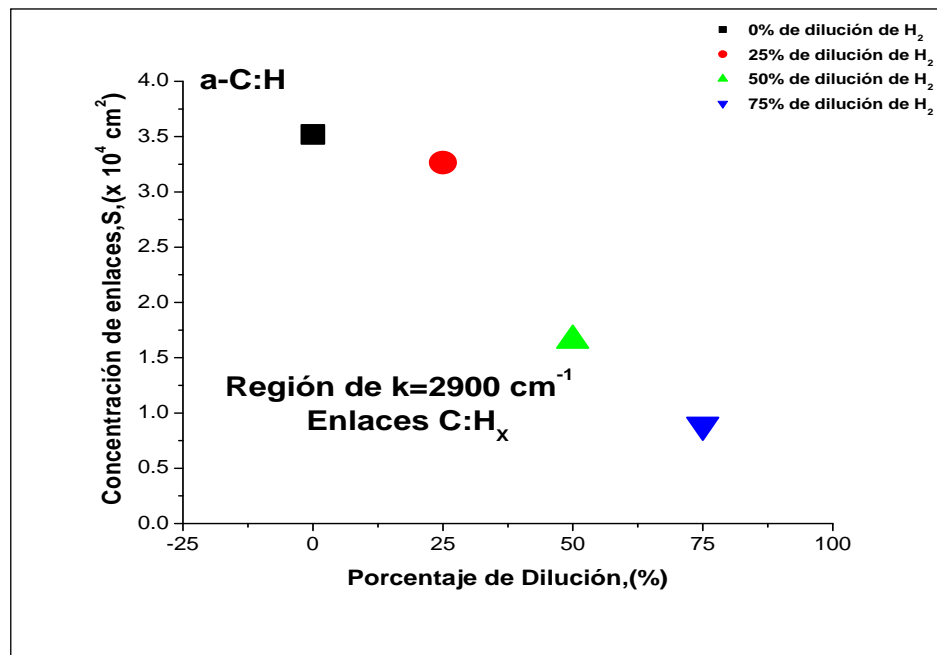
Concentración de enlaces C=C y C:H <sub>x</sub>						
No. de Muestra	Región de $k=1450\text{cm}^{-1}$ C:H <sub>x</sub>		Región de $k=1600\text{cm}^{-1}$ C=C		Región de $k=2900\text{cm}^{-1}$ C:H <sub>x</sub>	
	Pico, k ( $\text{cm}^{-1}$ )	Área, S ( $\times 10^4 \text{ cm}^2$ )	Pico, k ( $\text{cm}^{-1}$ )	Área, S ( $\times 10^4 \text{ cm}^2$ )	Pico, k ( $\text{cm}^{-1}$ )	Área, S ( $\times 10^4 \text{ cm}^2$ )
681	1374	0.50753	1599	1.75210	2865	0.79158
	1454	1.58334	1710	1.63428	2935	3.51843
682	1417	1.23182	1609	2.53011	2864	0.71750
	1451	1.11198	1704	3.00833	2934	3.26515
683	1370	0.52746	1587	1.99519	2873	0.41791
	1447	1.38050	1695	1.94590	2937	1.65704
684	1452	1.98392	1593	2.39953	-	-
	1545	5.2404	1650	2.91763	2923	0.89090

La concentración de enlaces en las regiones características de las películas de a-C:H, se presenta la figura 4.6. En esta figura puede observar que la tendencia en la concentración de enlaces C=C, localizados aproximadamente a  $1600 \text{ cm}^{-1}$  se incrementa cuando aumenta el porcentaje de dilución de  $\text{H}_2$ . Sin embargo el proceso que corresponde al 25% de dilución de  $\text{H}_2$  está por encima del comportamiento de los otros procesos. Para el caso de la concentración de enlaces C:H<sub>x</sub> localizados

aproximadamente a  $2900\text{ cm}^{-1}$ , éstos tienden a reducirse cuando el porcentaje de dilución de  $\text{H}_2$  aumenta.



a)

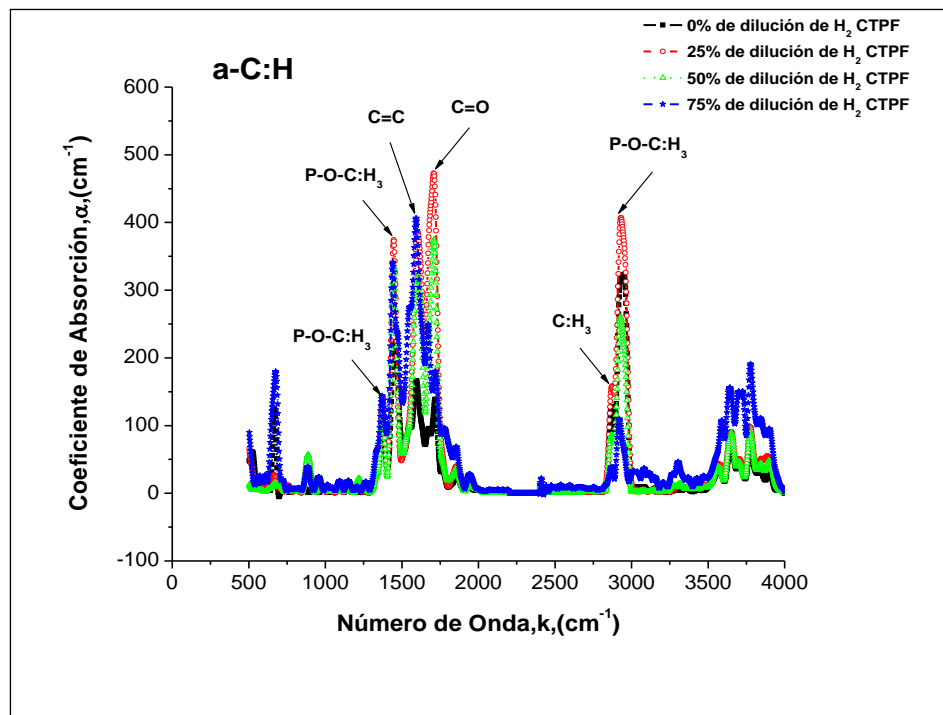


b)

Figura 4. 6. Tendencia de la concentración de enlaces para las regiones a)  $k=1600\text{ cm}^{-1}$  y b)  $k=2900\text{ cm}^{-1}$  en función de la dilución de hidrógeno.

**b) Espectros de IR del a-C:H con diferentes razones de dilución de H<sub>2</sub> y tratamiento de plasma de fósforo.**

Los espectros del coeficiente de absorción de las películas de a-C:H con diferentes razones de dilución y tratamiento de plasma de fósforo se muestran en la Figura 4.7. Los espectros de IR muestran los picos de absorción característicos, asociados con los modos de vibración de balanceo (rocking) de P-O-CH<sub>3</sub> a ~ 2960 cm<sup>-1</sup>, estiramiento simétrico (symmetric stretching) de CH<sub>3</sub> a ~ 2870 cm<sup>-1</sup>, estiramiento (stretching) de C=C que se encuentra localizado típicamente a ~ 1600 cm<sup>-1</sup>, también se observa en la figura 4.6 picos de absorción a ~ 1700 cm<sup>-1</sup> que corresponden al modo de vibración de estiramiento (stretching) de C=O, el modo de doblamiento asimétrico (asymmetric bending) de P-O-CH<sub>3</sub> a ~ 1450 cm<sup>-1</sup> y el modo de doblamiento simétrico (symmetric bending) de P-O-CH<sub>3</sub> a ~ 1375 cm<sup>-1</sup> [6-13].

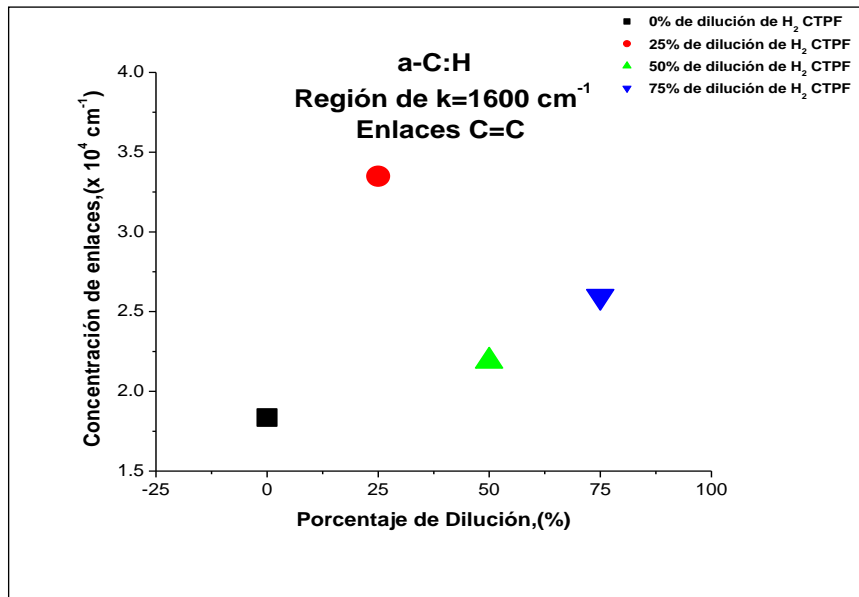


**Figura 4. 7. Espectros de IR de las películas de a-C:H con diferente porcentaje de dilución de hidrógeno y tratamiento de plasma de fósforo (CTPF).**

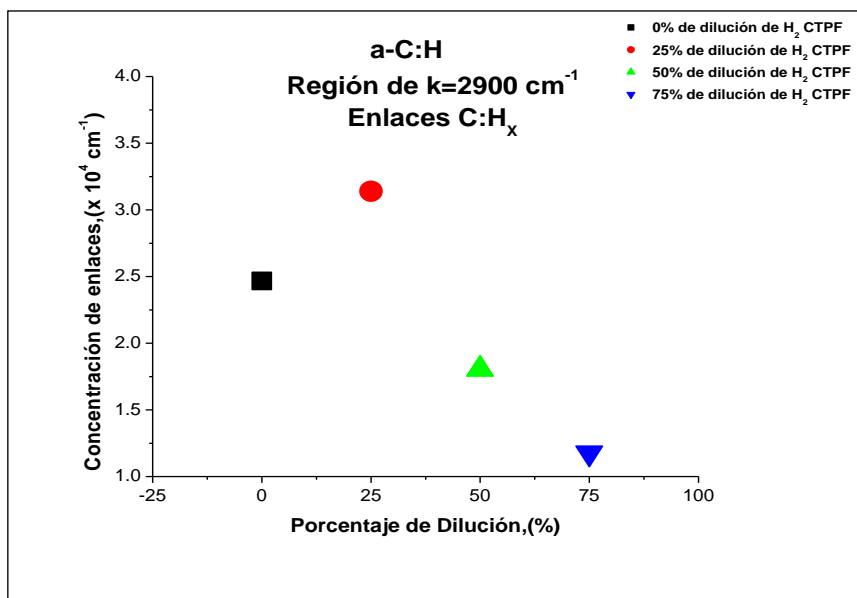
La concentración de enlaces de los picos característicos e identificados en relación a la longitud de onda se presenta en la tabla 4.9.

**Tabla 4. 9. Concentración de enlaces en las tres zonas de interés de las películas de a-C:H con tratamiento de plasma de fósforo.**

Concentración de enlaces C=C y P-O-C:H <sub>x</sub>						
No. de Muestra	Región de k=1450 cm <sup>-1</sup> P - O - C:H <sub>x</sub>		Región de k=1600 cm <sup>-1</sup> C=C		Región de k=2900 cm <sup>-1</sup> P - O - C:H <sub>x</sub>	
	Pico, k (cm <sup>-1</sup> )	Área, S (x 10 <sup>4</sup> cm <sup>2</sup> )	Pico, k (cm <sup>-1</sup> )	Área, S (x 10 <sup>4</sup> cm <sup>2</sup> )	Pico, k (cm <sup>-1</sup> )	Área, S (x 10 <sup>4</sup> cm <sup>2</sup> )
681-686	1371	0.48201	1591	1.83549	2866	0.39815
	1455	1.30475	1714	0.80489	2939	2.46716
682-686	1372	0.56485	1604	3.34935	2866	0.47453
	1447	1.73855	1703	3.39451	2937	3.13961
683-686	1448	0.98268	1604	2.18946	2865	0.27820
	1460	1.85356	1705	2.36244	2935	1.80542
684-686	1368	0.90035	1580	2.59524	2634	0.09163
	1449	1.63648	1666	4.69557	2941	1.17629



a)



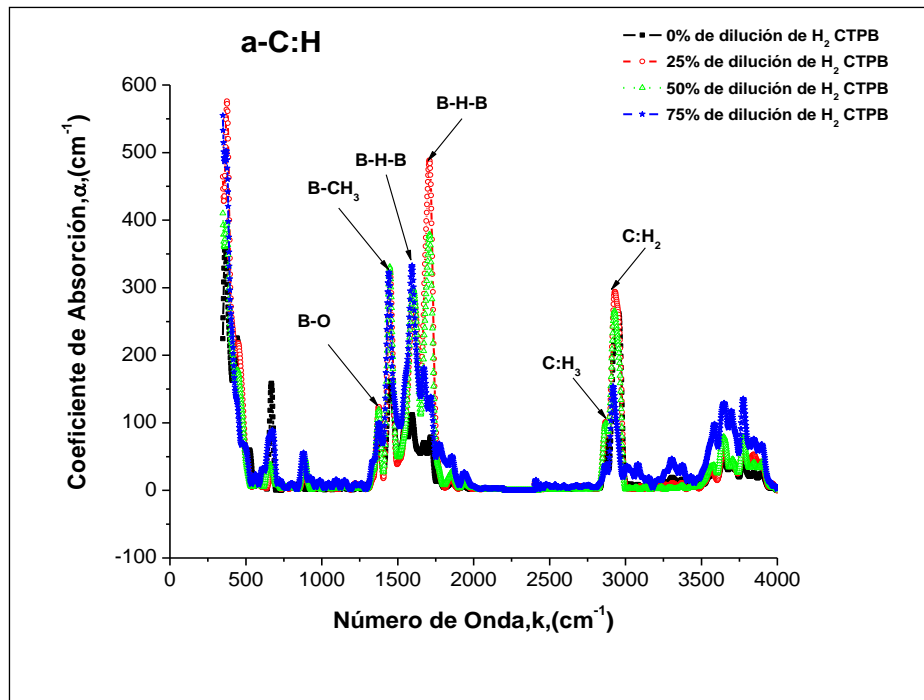
b)

**Figura 4. 8. Tendencia de la concentración de enlaces para las regiones a)  $k=1600 \text{ cm}^{-1}$  y b)  $k=2900 \text{ cm}^{-1}$  en función de la dilución de hidrógeno y tratamiento de plasma de fósforo (CTPF).**

En la figura 4.8 se puede observar que la tendencia en la concentración de enlaces C=C localizados, aproximadamente a  $1600 \text{ cm}^{-1}$  es a incrementarse cuando aumenta el porcentaje de dilución de  $\text{H}_2$ . Aunque el proceso que corresponde al 25% de dilución de  $\text{H}_2$  muestra el mismo comportamiento reportado en la sección anterior. Mientras que con la concentración de enlaces  $\text{C:H}_x$ , localizados aproximadamente a  $2900 \text{ cm}^{-1}$ , tienden a reducirse cuando el porcentaje de  $Q_{\text{H}_2}$  aumenta, aunque el proceso del 25 % de dilución de  $\text{H}_2$  presenta un comportamiento diferente, ya que para este caso la concentración de enlaces aumenta a pesar que la tendencia marque una reducción.

**c) Espectros de IR del a-C:H con diferentes razones de dilución de H<sub>2</sub> y tratamiento de plasma de boro.**

Los espectros del coeficiente de absorción de las películas de a-C:H con diferentes razones de dilución y tratamiento de plasma de boro, se muestran en la Figura 4.9. Los espectros de IR muestran los picos de absorción característicos, asociados con los modos de vibración de estiramiento asimétrico (asymmetric stretching) de CH<sub>2</sub> a ~ 2936 cm<sup>-1</sup>, estiramiento simétrico (symmetric stretching) de CH<sub>3</sub> a ~ 2870 cm<sup>-1</sup>, estiramiento asimétrico en fase (asymmetric stretching) de B – H – B que se encuentra localizado a ~ 1600 cm<sup>-1</sup> y a ~ 1700 cm<sup>-1</sup> que corresponde al modo de vibración de estiramiento asimétrico fuera de fase (asymmetric stretching) de B – H – B, el modo de doblamiento simétrico y asimétrico (symmetric and asymmetric bending) de B – CH<sub>3</sub> a ~ 1450 cm<sup>-1</sup> y el modo de estiramiento (stretching) de B – O a ~ 1380 cm<sup>-1</sup> [6-13].

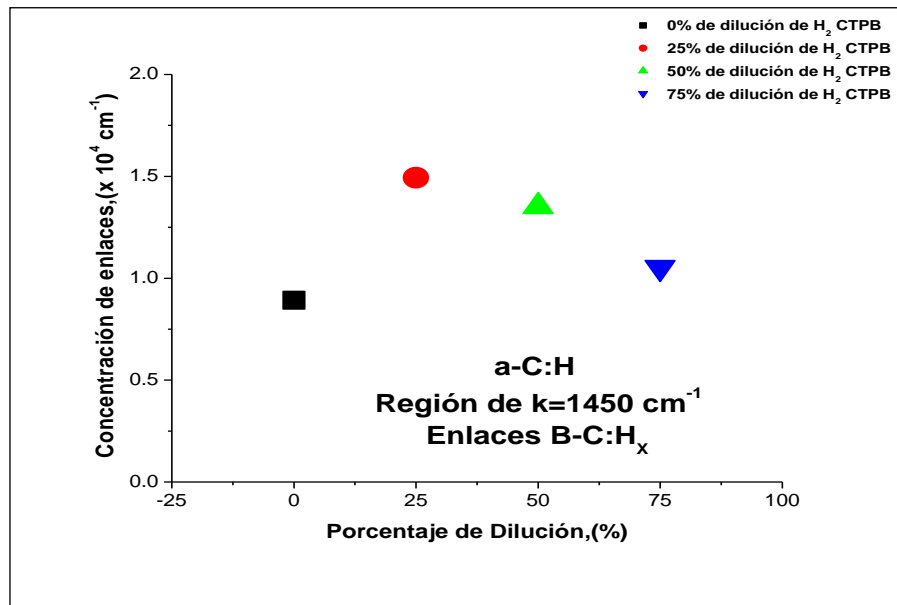


**Figura 4. 9. Espectros de IR de las películas de a-C:H con diferente porcentaje de dilución de hidrógeno y tratamiento de plasma de boro (CTPB).**

La concentración de enlaces de los picos característicos e identificados en relación a la longitud de onda se presenta en la tabla 4.10.

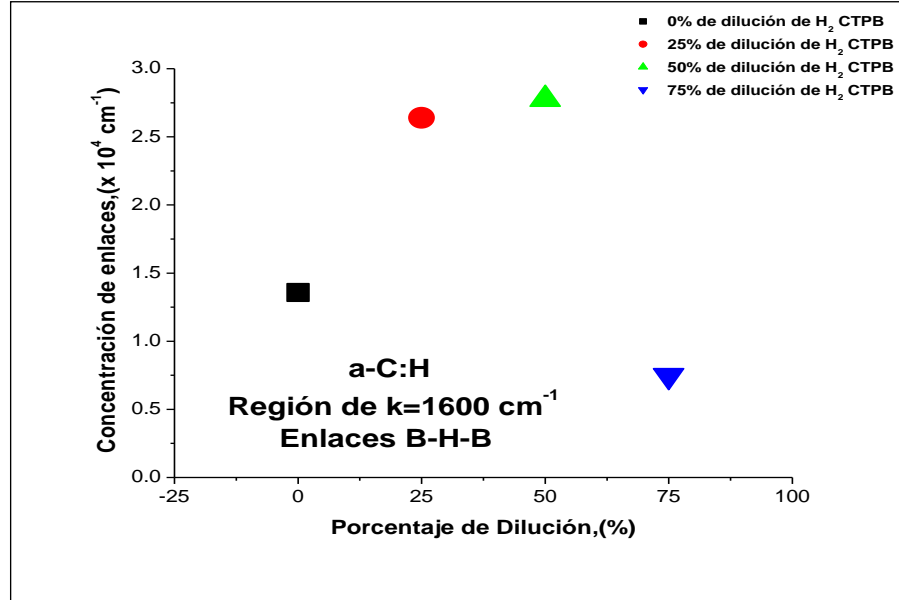
**Tabla 4. 10. Concentración de enlaces en las tres zonas de interés de las películas de a-C:H con tratamiento de plasma de boro.**

Concentración de enlaces B-H-B, B - C:H <sub>x</sub> , y C:H <sub>x</sub>						
No. de Muestra	Región de k=1450 cm <sup>-1</sup> B - C:H <sub>x</sub>		Región de k=1600 cm <sup>-1</sup> B - H - B		Región de k=2900 cm <sup>-1</sup> C:H <sub>x</sub>	
	Pico, k (cm <sup>-1</sup> )	Área, S (x 10 <sup>4</sup> cm <sup>2</sup> )	Pico, k (cm <sup>-1</sup> )	Área, S (x 10 <sup>4</sup> cm <sup>2</sup> )	Pico, k (cm <sup>-1</sup> )	Área, S (x 10 <sup>4</sup> cm <sup>2</sup> )
681-687	1372	0.40480	1578	1.35715	2864	0.20340
	1452	0.89190	1708	0.54517	2943	1.84663
682-687	1374	0.44234	1603	2.63948	2865	0.29097
	1450	1.49346	1706	3.08260	2937	2.15177
683-687	1372	0.50572	1602	2.77602	2899	1.00214
	1448	1.35196	1691	2.63625	2940	1.21039
684-687	1371	0.33278	1593	0.74798	-	-
	1442	1.05221	1617	4.94483	2924	0.95818



a)





b)

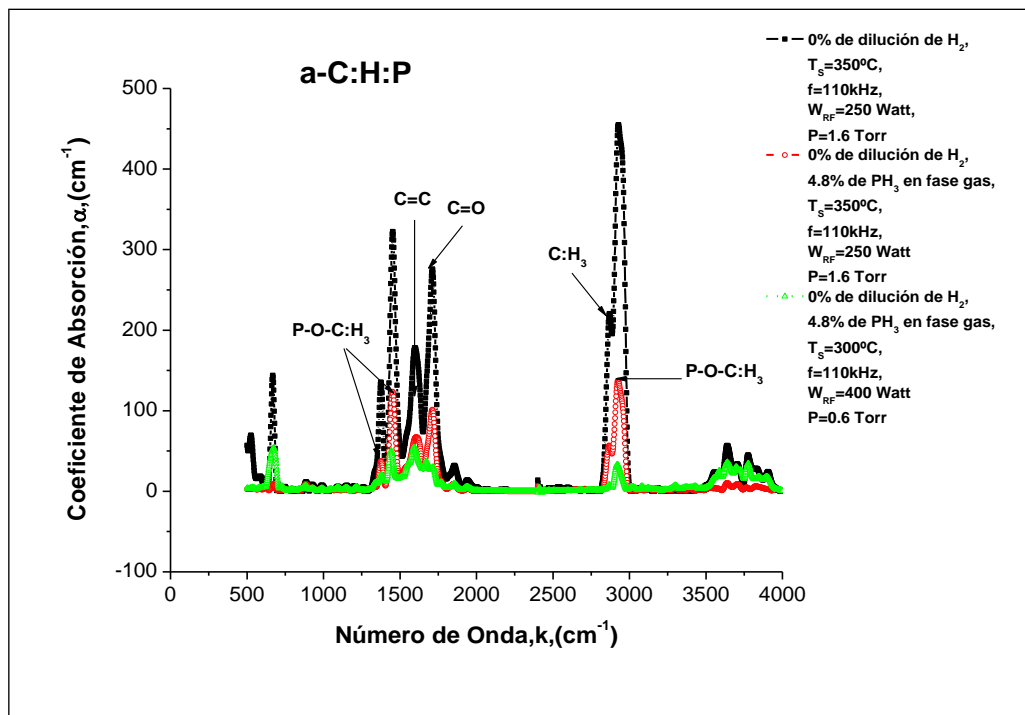
**Figura 4. 10. . Tendencia de la concentración de enlaces para las regiones a)  $k=1450 \text{ cm}^{-1}$  y b)  $k=1600 \text{ cm}^{-1}$  en función de la dilución de hidrógeno y tratamiento de plasma de boro.**

En la figura 4.10 se puede observar que la concentración de enlaces B-C:H<sub>x</sub> localizados aproximadamente a  $1450 \text{ cm}^{-1}$  en los casos extremos de dilución de hidrogeno va disminuyendo, mientras que para el 25 y 50 % de dilución de H<sub>2</sub> se incrementa. Un comportamiento similar se presenta con la concentración de enlaces B-H-B localizados aproximadamente a  $1600 \text{ cm}^{-1}$ .

**d) Espectros de IR de las películas de a-C:H:P con incorporación de fósforo en fase gas.**

Los espectros del coeficiente de absorción de las películas de a-C:H con 0% de dilución e incorporación del 4.8 % de fósforo en fase gas, se muestran en la Figura 4.11. Los espectros de IR muestran los picos de absorción característicos, asociados con los modos de vibración de balanceo (rocking) de P-O-CH<sub>3</sub> a  $\sim 2960 \text{ cm}^{-1}$ , estiramiento simétrico (symmetric stretching) de CH<sub>3</sub> a  $\sim 2870 \text{ cm}^{-1}$ , estiramiento (stretching) de C=C que se encuentra

localizado típicamente a  $\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ , también se observan picos de absorción a  $\sim 1700 \text{ cm}^{-1}$  que corresponden al modo de vibración de estiramiento (stretching) de C=O, el modo de doblamiento asimétrico (asymmetric bending) de P-O-CH<sub>3</sub> a  $\sim 1450 \text{ cm}^{-1}$  y el modo de doblamiento simétrico (symmetric bending) de P-O-CH<sub>3</sub> a  $\sim 1375 \text{ cm}^{-1}$  [6-13].



**Figura 4. 11. Espectros de IR de las películas de a-C:H con 0% de dilución de hidrógeno e incorporación del 4.8% de fósforo en fase gas.**

Se observa que al incorporar fósforo durante el depósito de las películas de a-C:H la concentración de enlaces CH<sub>3</sub> y C=C se reduce, aún teniendo diferentes condiciones de depósito para cada experimento realizado y en algunas longitudes de onda de todo el espectro se incorpora el fósforo en los enlaces de CH<sub>3</sub>.

La concentración de enlaces de los picos característicos e identificados en relación a la longitud de onda se presenta en la tabla 4.11.

**Tabla 4. 11. Concentración de enlaces en las tres zonas de interés de las películas de a-C:H con incorporación de fósforo.**

Concentración de enlaces C=C y P-O-C:H <sub>x</sub>						
No. de Muestra	Región de k=1450 cm <sup>-1</sup> P – O – C:H <sub>x</sub>		Región de k=1600 cm <sup>-1</sup> C=C		Región de k=2900 cm <sup>-1</sup> P – O – C:H <sub>x</sub>	
	Pico, k (cm <sup>-1</sup> )	Área, S (x 10 <sup>4</sup> cm <sup>2</sup> )	Pico, k (cm <sup>-1</sup> )	Área, S (x 10 <sup>4</sup> cm <sup>2</sup> )	Pico, k (cm <sup>-1</sup> )	Área, S (x 10 <sup>4</sup> cm <sup>2</sup> )
681	1374	0.50753	1599	1.75210	2865	0.79158
	1454	1.58334	1710	1.63428	2935	3.51843
689	1376	0.12523	1601	0.77150	2863	0.17677
	1452	0.57827	1711	0.48397	2932	0.97863
690	1374	0.14030	1591	0.62281	-	-
	1444	0.19217	1702	0.15603	2926	0.18997

En la figura 4.12 se presenta la comparación de los espectros de IR de las películas de a-C:H con 0 % de dilución y las películas de a-C:H:P con los dos experimentos realizados para su obtención: tratamiento de plasma de fósforo sobre las películas depositadas e incorporación de fósforo durante el depósito; en esta figura se observa una reducción muy marcada en la concentración de enlaces P-O-C:H<sub>x</sub> y C=C en sus respectivas longitudes de onda, con la incorporación del fósforo durante el depósito, también existe una reducción en la concentración de enlaces con el tratamiento de plasma de fósforo, pero no es tan significativa como el primer caso.

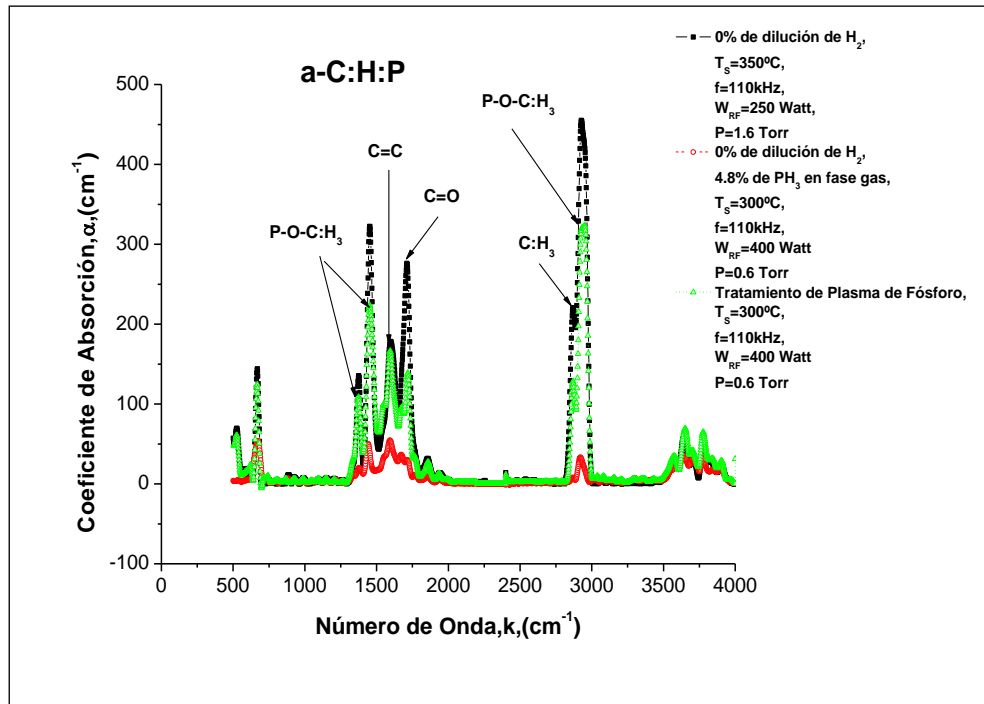
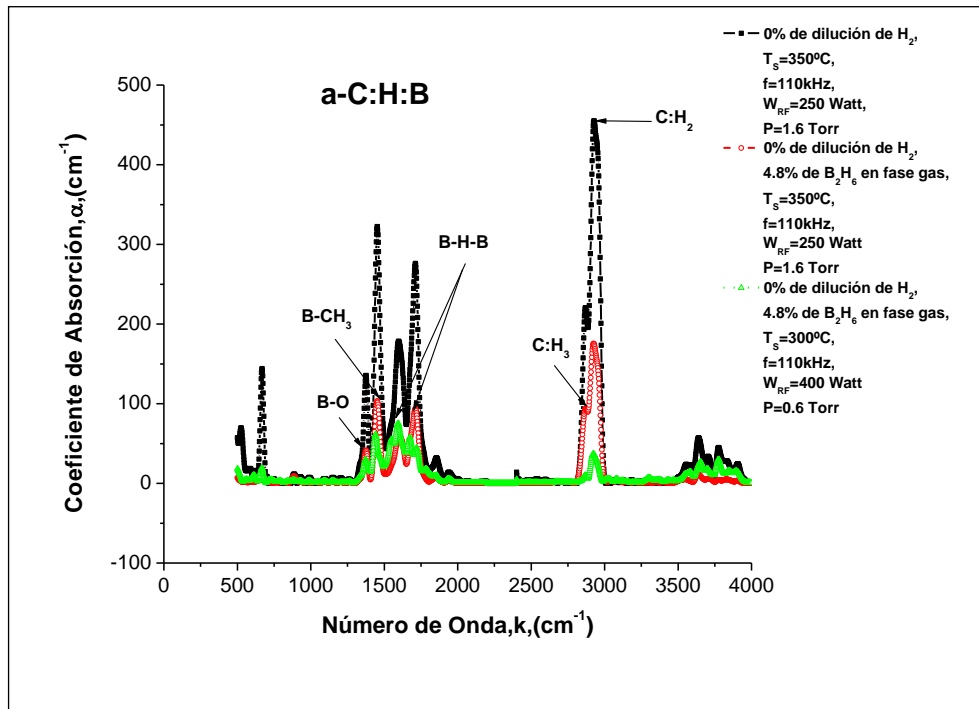


Figura 4. 12. Comparación de los espectros de IR de las películas de a-C:H con 0% de dilución de hidrógeno, a-C:H:P y a-C:H con tratamiento de plasma de fósforo.

e) **Espectros de IR de las películas de a-C:H:B con incorporación de boro en fase gas.**

Los espectros del coeficiente de absorción de las películas de a-C:H con 0% de dilución de hidrogeno e incorporación del 4.8% de boro en fase gas, se muestran en la Figura 4.13. Nuevamente como en el caso de las películas con el tratamiento de plasma de boro, también los espectros de IR con incorporación de boro durante el depósito, muestran picos de absorción asociados con los modos de vibración de estiramiento asimétrico (asymmetric stretching) de CH<sub>2</sub> a ~ 2936 cm<sup>-1</sup>, estiramiento simétrico (symmetric stretching) de CH<sub>3</sub> a ~ 2870 cm<sup>-1</sup>, estiramiento asimétrico en fase (asymmetric stretching) de B – H – B que se encuentra localizado a ~ 1600 cm<sup>-1</sup> y a ~ 1700 cm<sup>-1</sup> que corresponde al modo de vibración de estiramiento asimétrico fuera de fase (asymmetric stretching) de B – H – B, el modo de

doblamiento simétrico y asimétrico (symmetric and asymmetric bending) de B – CH<sub>3</sub> a ~ 1450 cm<sup>-1</sup> y el modo de estiramiento (stretching) de B – O a ~ 1380 cm<sup>-1</sup> [6-13].



**Figura 4. 13. Espectros de IR de las películas de a-C:H con 0% de dilución de hidrógeno e incorporación del 4.8% de boro en fase gas.**

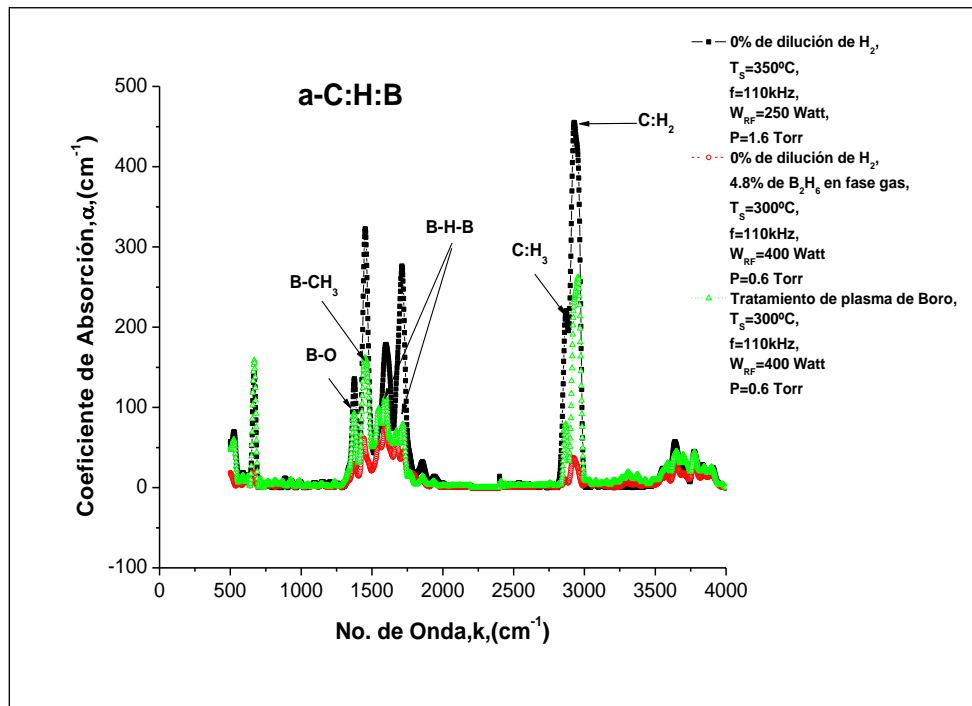
Se observa que con la incorporación de boro en las películas de a-C:H la concentración de enlaces CH<sub>x</sub> se reduce, aún teniendo diferentes condiciones de depósito para cada experimento realizado y en algunas longitudes de onda se incorpora el boro en los enlaces de CH<sub>3</sub>, y aparecen enlaces de boro con oxígeno y puente de boro con hidrógeno.

La concentración de enlaces de los picos característicos identificados en relación a la longitud de onda se presenta en la tabla 4.12.

**Tabla 4. 12. Concentración de enlaces en las tres zonas de interés de las películas de a-C:H con incorporación de boro.**

Concentración de enlaces B-H-B, B - C:H <sub>x</sub> , y C:H <sub>x</sub>						
No. de Muestra	Región de k=1450 cm <sup>-1</sup> B - C:H <sub>x</sub>		Región de k=1450 cm <sup>-1</sup> B - H - B		Región de k=2900 cm <sup>-1</sup> C:H <sub>x</sub>	
	Pico, k (cm <sup>-1</sup> )	Área, S (x 10 <sup>4</sup> cm <sup>2</sup> )	Pico, k (cm <sup>-1</sup> )	Área, S (x 10 <sup>4</sup> cm <sup>2</sup> )	Pico, k (cm <sup>-1</sup> )	Área, S (x 10 <sup>4</sup> cm <sup>2</sup> )
681	1374	0.50753	1599	1.75210	2865	0.79158
	1454	1.58334	1710	1.63428	2935	3.51843
688	1453	0.35482	1612	0.46482	2906	0.4658
	1468	0.44986	1711	0.50077	2944	1.28258
691	1371	0.12947	1572	0.18720	2860	0.02461
	1444	0.24711	1638	1.24310	2930	0.23094

En la figura 4.14 se presenta la comparación de los espectros de IR de las películas de a-C:H con 0 % de dilución y las películas de a-C:H:B con los dos experimentos realizados para su obtención: tratamiento de plasma de boro sobre las películas depositadas e incorporación de boro durante el depósito; en esta figura se observa una reducción significativa en la concentración de enlaces B-C:H<sub>x</sub>, B-H-B y C:H<sub>x</sub>, con la incorporación del boro durante el depósito, también existe una reducción en la concentración de enlaces con el tratamiento de plasma de boro, pero es mínima comparada con el primer caso.

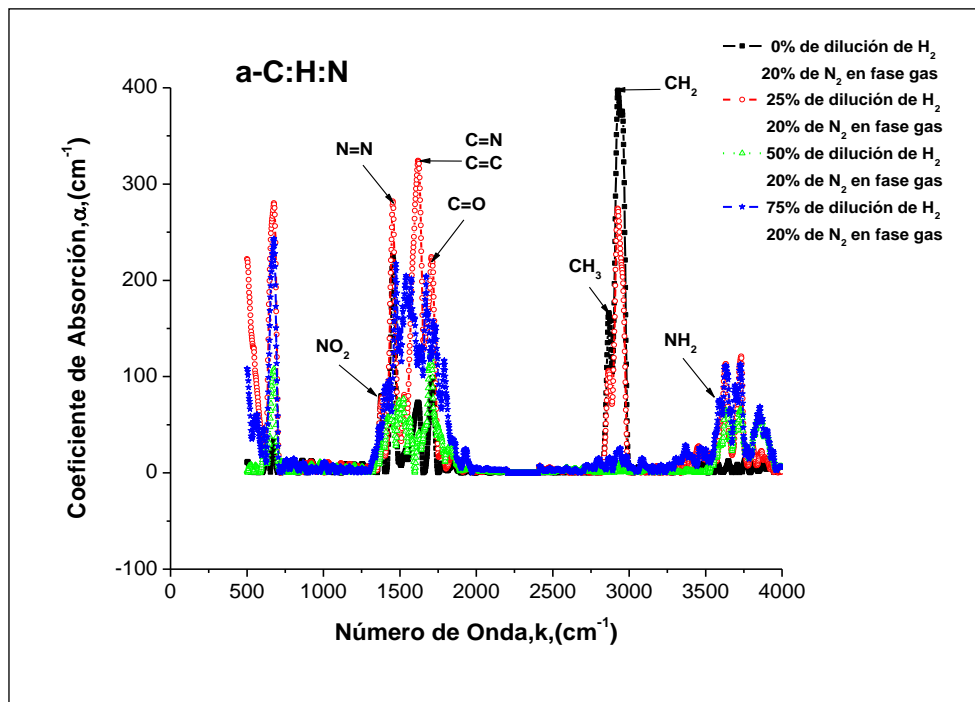


**Figura 4. 14. Comparación de los espectros de IR de las películas de a-C:H con 0% de dilución de hidrógeno, a-C:H:B y a-C:H con tratamiento de plasma de boro.**

**f) Espectros de IR de las películas de a-C:H:N con incorporación de nitrógeno en fase gas.**

Los espectros del coeficiente de absorción de las películas de a-C:H:N con diferentes diluciones de hidrogeno e incorporación del 20% de nitrógeno en fase gas durante el depósito, se muestran en la Figura 4.15. Los espectros de IR de las películas de a-C:H:N muestran los picos de absorción característicos , asociados con los modos de vibración de estiramiento asimétrico (asymmetric stretching) de NH<sub>2</sub> que se encuentra localizado a ~ 3550 cm<sup>-1</sup>, estiramiento asimétrico (asymmetric stretching) de CH<sub>2</sub> a ~ 2936 cm<sup>-1</sup>, estiramiento simétrico (symmetric stretching) de CH<sub>3</sub> a ~ 2870 cm<sup>-1</sup>, estiramiento (stretching) de C=C y C=N que se encuentra localizado típicamente a ~ 1600 cm<sup>-1</sup>, también en los espectros de la figura 4.15 se puede observar picos de absorción a ~ 1700 cm<sup>-1</sup> que corresponden al modo

de vibración de estiramiento (stretching) de C=O, el modo de estiramiento (stretching) de N=N localizado a  $\sim 1450 \text{ cm}^{-1}$  y los modos de estiramiento simétrico y asimétrico (symmetric and asymmetric stretching) de  $\text{NO}_2$  localizados a  $\sim 1370 \text{ cm}^{-1}$  y a  $\sim 1500 \text{ cm}^{-1}$  respectivamente [6-13]. La concentración de enlaces de los picos característicos identificados en relación a la longitud de onda se presenta en la tabla 4.13.



**Figura 4. 15. Espectros de IR de las películas de  $a\text{-C:H:N}$  con diferentes diluciones de hidrógeno y 20% de nitrógeno en fase gas.**



**Tabla 4. 13. Concentración de enlaces en las tres zonas de interés de las películas de a-C:H:N.**

Concentración de enlaces N=N, C=C,C=N y N:H <sub>2</sub>						
No. de Muestra	Región de k=1450 cm <sup>-1</sup> N=N		Región de k=1600 cm <sup>-1</sup> C=C C=N		Región de k=3550 cm <sup>-1</sup> N:H <sub>2</sub>	
	Pico, k (cm <sup>-1</sup> )	Área, S (x 10 <sup>4</sup> cm <sup>2</sup> )	Pico, k (cm <sup>-1</sup> )	Área, S (x 10 <sup>4</sup> cm <sup>2</sup> )	Pico, k (cm <sup>-1</sup> )	Área, S (x 10 <sup>4</sup> cm <sup>2</sup> )
649	1378	0.21845	1608	0.47947	2865	0.50304
	1454	0.83560	1711	0.41434	2938	2.96406
652	-	-	1612	2.95214	2863	0.30385
	-	-	-	-	2934	1.88118
	1453	1.23840	1709	1.07110	3670	1.62532
663	1439	0.64047	1568	0.13755	-	-
	1517	0.30137	1704	1.04395	3634	0.54362
664	1419	0.93959	1542	1.41898	-	-
	1473	0.33117	1688	3.42586	3626	0.80857

En la figura 4.16, se observa una comparación de espectros 683 y 663 que corresponden al 50% de dilución de H<sub>2</sub> y 50% de dilución de H<sub>2</sub> con 20% de incorporación de N<sub>2</sub>, respectivamente. Observamos que cuando se incorpora nitrógeno durante el proceso de depósito la concentración de enlaces C:H<sub>x</sub> disminuye considerablemente a ~ 2900 cm<sup>-1</sup> y la concentración de enlaces N=N, C=C, y C=N también se reduce con esta condición.

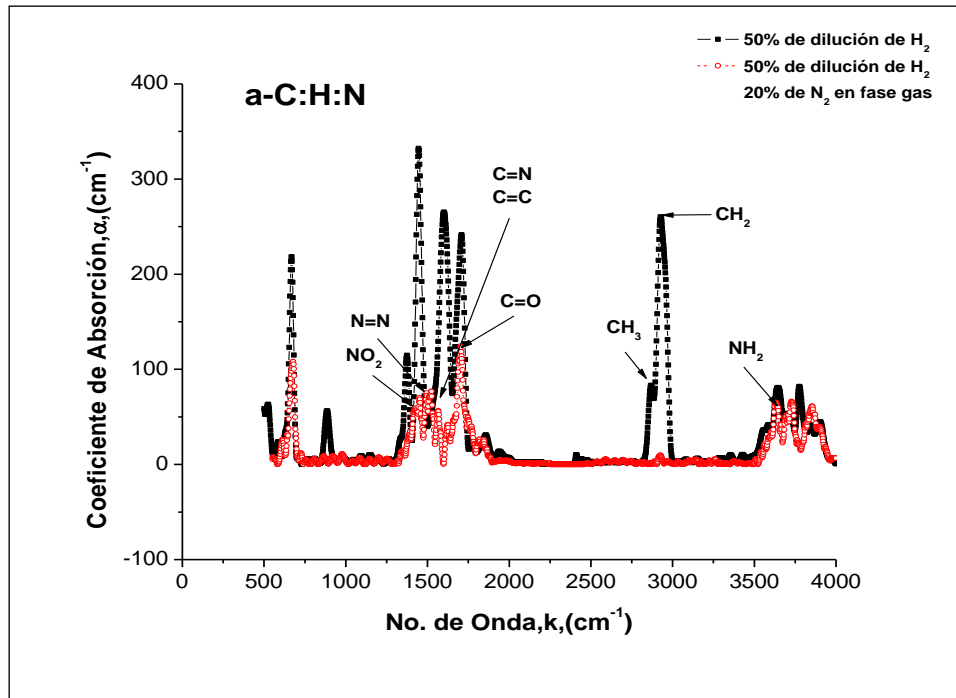


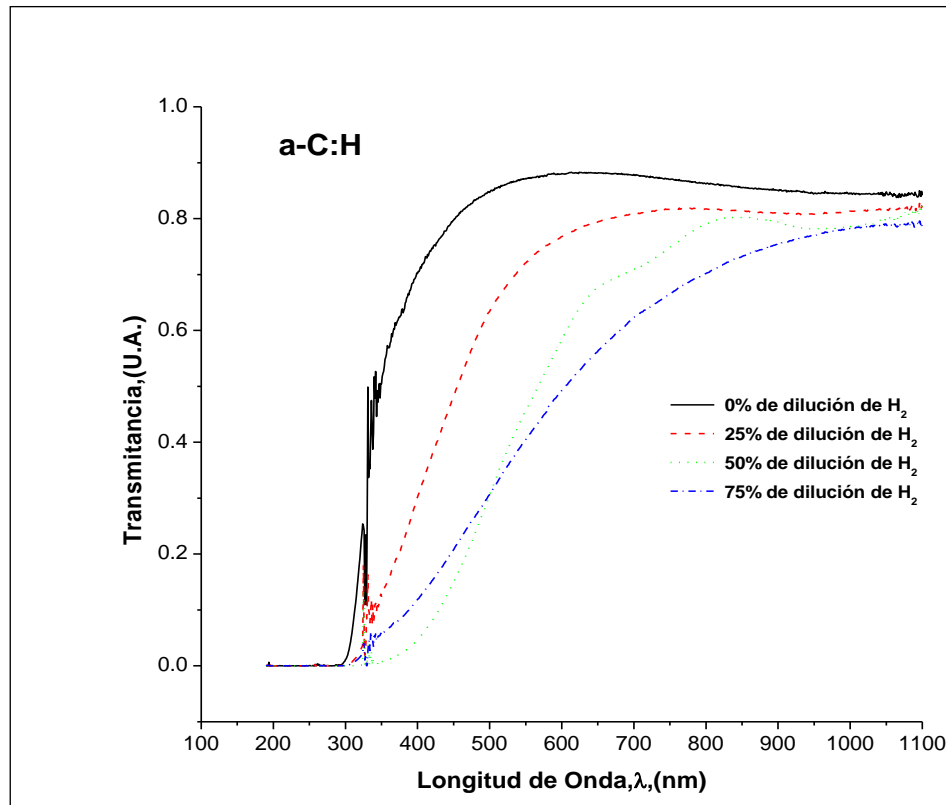
Figura 4. 16. Comparación de los espectros de IR de las películas de a-C:H y a-C:H:N con 50% de dilución de H<sub>2</sub>.

### 4.1.3 Resultados de Transmitancia visible/ultravioleta (UV)

Esta técnica nos permite determinar los parámetros ópticos como: E<sub>03</sub> y E<sub>04</sub> energías que corresponden a  $\alpha = 10^3 \text{ cm}^{-1}$  y  $\alpha = 10^4 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente; el índice de refracción para longitudes de onda,  $\eta$ ; la energía de la banda óptica de Tauc, E<sub>g</sub> y coeficiente de absorción,  $\alpha$ ; se obtienen a partir de los datos de transmitancia. La relación de Tauc  $(\alpha h\nu)^\gamma \propto (h\nu - E_g)$ , sirve para determinar el borde de absorción de semiconductores y examinar si la banda de energía es indirecta ( $\gamma = 1/2$ ) o directa ( $\gamma = 2$ ) [14]. Donde E<sub>g</sub> es el ancho de la banda óptica,  $h\nu$  es la energía del fotón,  $\alpha$  es el coeficiente de absorción. Es posible determinar la energía de la banda prohibida óptica, el método consiste en obtener el coeficiente de absorción  $\alpha(h\nu)$  de los datos de transmitancia para T( $h\nu$ ) con la ecuación:

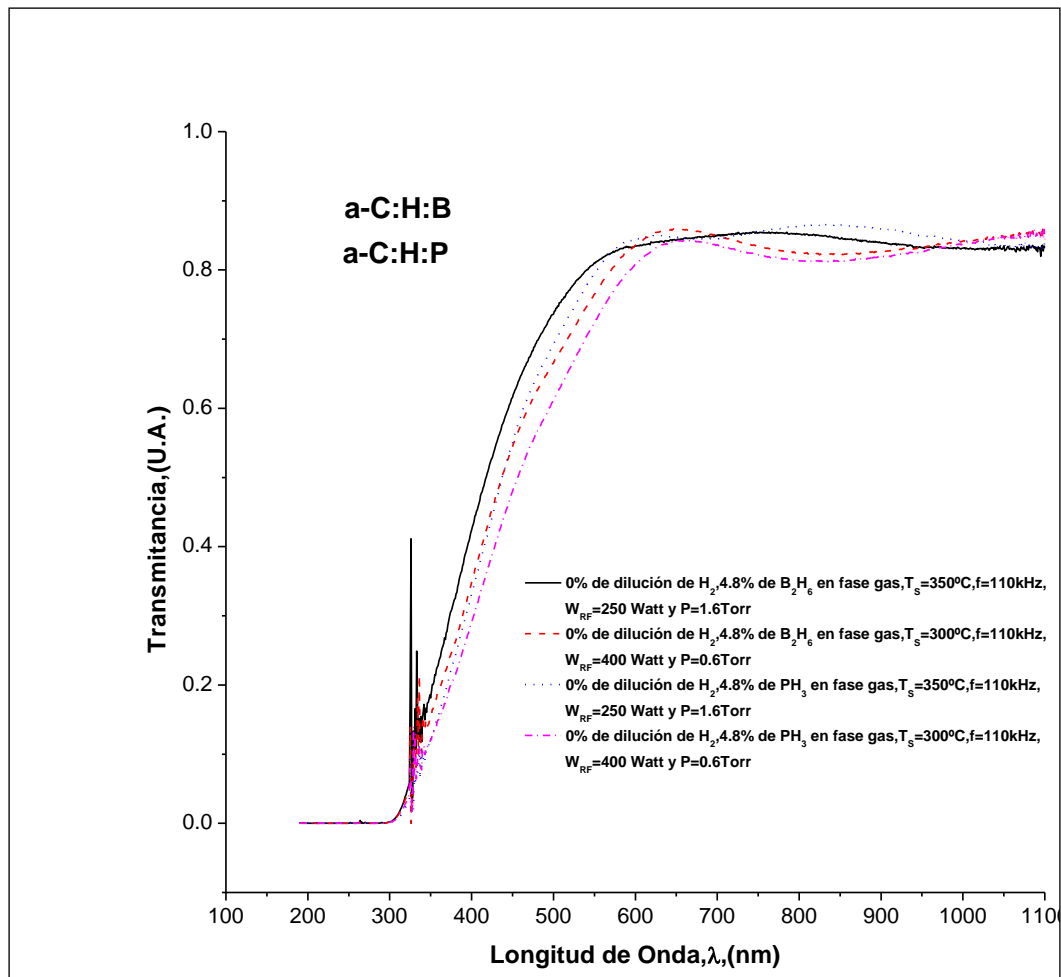
$$\frac{4\pi\kappa}{\lambda} \quad (4.1)$$

Donde ( $\kappa$ ) es el coeficiente de extinción y  $\lambda$  es la longitud de onda, estos valores se conocen con la ayuda del software PUMA (Pointwise Unconstrained Minimization Approach) [15-22]. Posteriormente, graficamos la raíz cuadrada del producto del coeficiente de absorción por la energía del fotón ( $\alpha h\nu$ )<sup>1/2</sup> en función de la energía ( $h\nu$ ); la intercepción de la pendiente de Tauc con el eje de la energía, da la energía de la banda óptica prohibida del material analizado. Las gráficas de transmitancia que se obtuvieron a partir de la técnica de espectrofotometría visible – UV se muestran en la figuras 4.17-4.21 que corresponde al depósito de a-C:H con diferentes razones de dilución de hidrógeno, a-C:H:B, a-C:H:P y a-C:H:N.



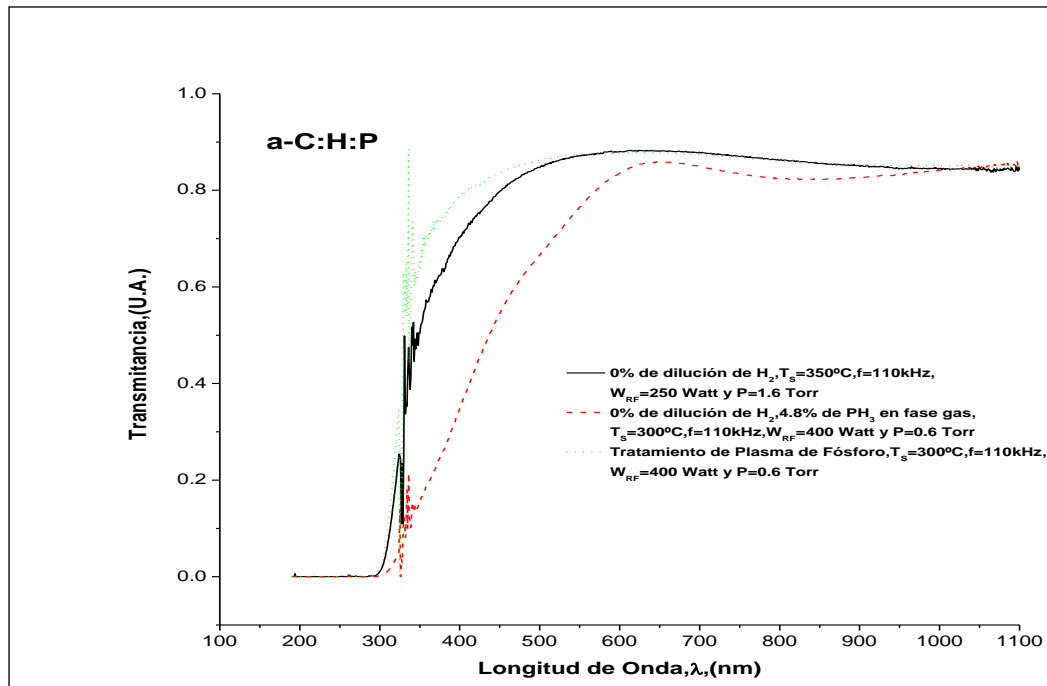
**Figura 4. 17. Transmitancia en función de la razón de dilución de  $H_2$ , para películas de a-C:H**

En la figura 4.17, se observan los espectros de transmitancia en función de la dilución de hidrógeno, estas gráficas presentan un cambio en los bordes de absorción, ya que se localizan a longitudes de onda diferentes, aproximadamente de 280nm – 360nm.



**Figura 4. 18. Transmitancia de las películas de a-C:H:B y a-C:H:P**

En la figura 4.18, los bordes de absorción de los espectros de transmitancia, para el caso de la incorporación del fósforo ó boro se ubican aproximadamente de 280nm – 300nm.



**Figura 4. 19. Comparación de la transmitancia en las películas de a-C:H y a-C:H:P**

En la figura 4.19, existe una diferencia en los bordes de absorción, para los experimentos con 0% de dilución y el tratamiento de plasma, este borde de absorción se localiza aproximadamente a 280nm y en el experimento de incorporación se inicia en aproximadamente 300nm; estos bordes pueden indicar una alta energía de enlace.

En la figura 4.20, las curvas de Transmitancia vs  $\lambda$ , tienen un comportamiento similar como el mostrado en las figuras 4.17 a 4.19, siendo boro el elemento que se incorpora en este caso.

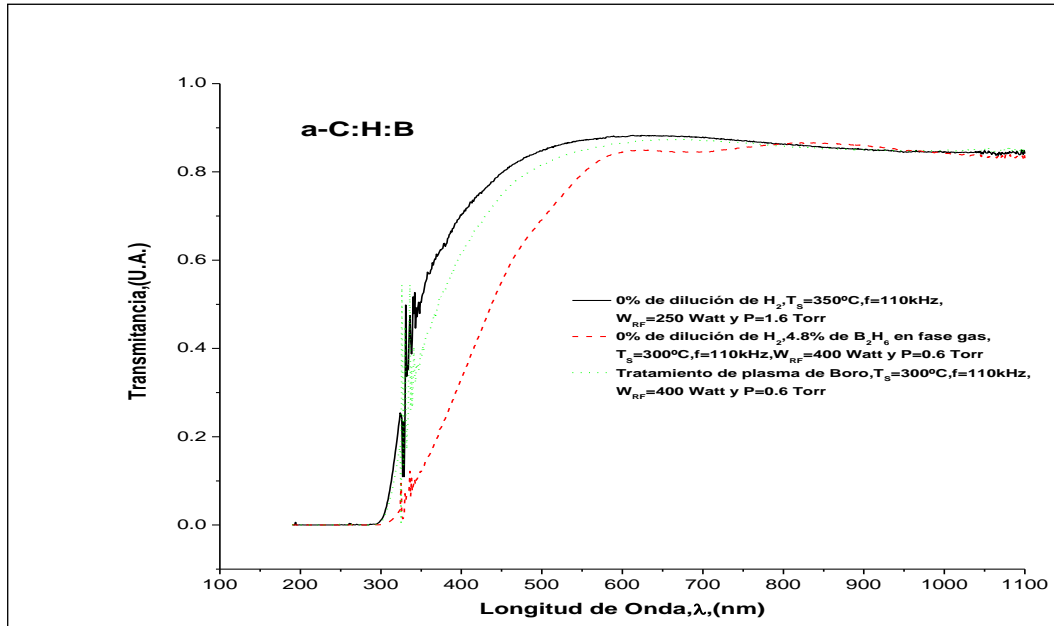


Figura 4. 20. Comparación de la transmitancia en las películas de a-C:H y a-C:H:B.

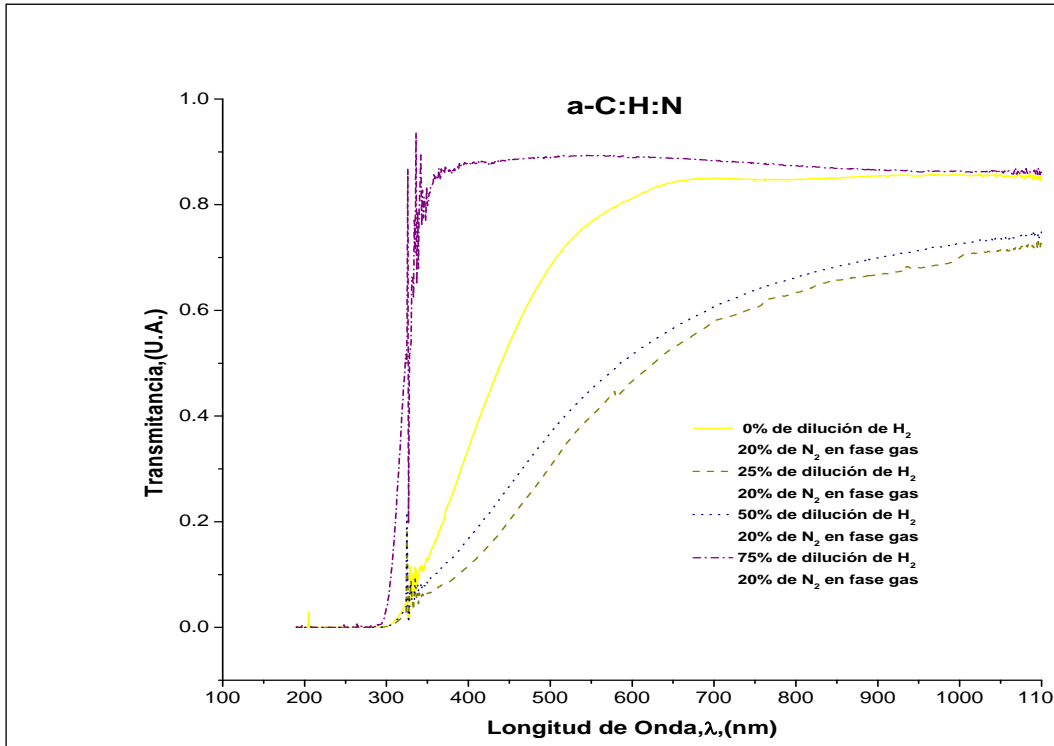
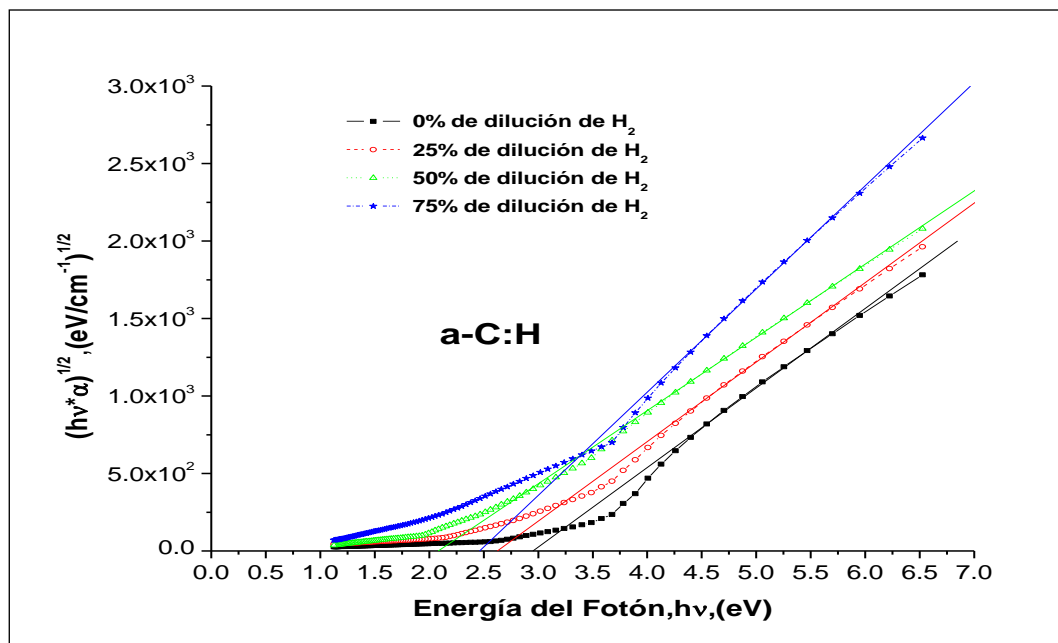


Figura 4. 21. Transmitancia en función de la razón de dilución de  $H_2$ , para películas de a-C:H:N.

En la figura 4.21 se muestra que, para cada experimento, existe una diferencia en los bordes de absorción, que se localizan aproximadamente de 280nm-320nm.

Enseguida se presentan las figuras 4.22 - 4.31, que muestran el método de Tauc para obtener el valor de  $E_g$  y  $E_{04}$ . Y las energías obtenidas de la banda óptica prohibida de Tauc, la energía del fotón para una absorción de  $10^4 \text{ cm}^{-1}$  ( $E_{04}$ ) y el índice de refracción ( $n$ ) son listadas en la tabla 4.14 – 4.18.



**Figura 4. 22.**  $(\alpha hv)^{1/2}$  como una función de la energía del fotón, y la regresión lineal para obtener la energía de la banda óptica prohibida para películas de a-C:H.

En la figura 4.22 se puede observar la dependencia de la dilución de hidrógeno en el ancho de la banda óptica; a medida que se incrementa el porcentaje de dilución, el ancho de la banda óptica se va reduciendo, aunque para el caso de 50% de dilución el valor de la banda óptica se reduce mucho más que el de 75 % de dilución.

**Tabla 4. 14. Valores de la energía de la banda óptica prohibida ( $E_g$ ) para cada película de a-C:H obtenidas por el método de Tauc, energía a una absorción de  $10^4$  ( $E_{04}$ ) e índices de refracción ( $\eta$ )**

a-C:H			
No. de Muestra	$E_g$ (eV)	$E_{04}$ (eV)	$\eta$ a 2.5 eV (U.A.)
681	2.95	3.51	1.62
682	2.62	2.59	1.69
683	2.08	2.11	1.87
684	2.46	1.46	1.93

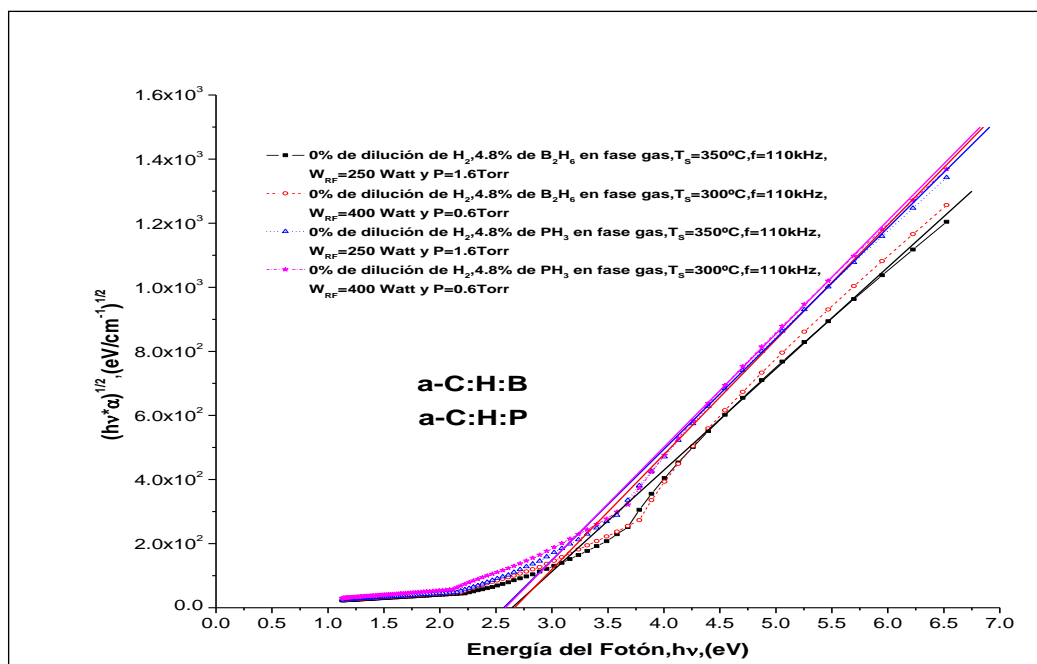
**Tabla 4. 15. Valores de la energía de la banda óptica prohibida ( $E_g$ ) para cada película de a-C:H con tratamiento de plasma de fósforo obtenidas por el método de Tauc, energía a una absorción de  $10^4$  ( $E_{04}$ ) e índices de refracción ( $\eta$ ).**

a-C:H con Tratamiento de Plasma de Fósforo			
No. de Muestra	$E_g$ (eV)	$E_{04}$ (eV)	$\eta$ a 2.5 eV (U.A.)
681-686	3.20	3.63	1.63
682-686	2.62	2.56	1.67
683-686	2.71	2.22	1.67
684-686	1.65	2.44	1.41

**Tabla 4. 16. Valores de la energía de la banda óptica prohibida ( $E_g$ ) para cada película de a-C:H con tratamiento de plasma de boro obtenidas por el método de Tauc, energía a una absorción de  $10^4$  ( $E_{04}$ ) e índices de refracción ( $\eta$ ).**

a-C:H con Tratamiento de Plasma de Boro			
No. de Muestra	$E_g$ (eV)	$E_{04}$ (eV)	$\eta$ a 2.5 eV (U.A.)
681-687	2.91	3.25	1.60
682-687	2.50	2.68	1.69
683-687	1.76	2.12	1.83
684-687	2.83	1.52	2.12



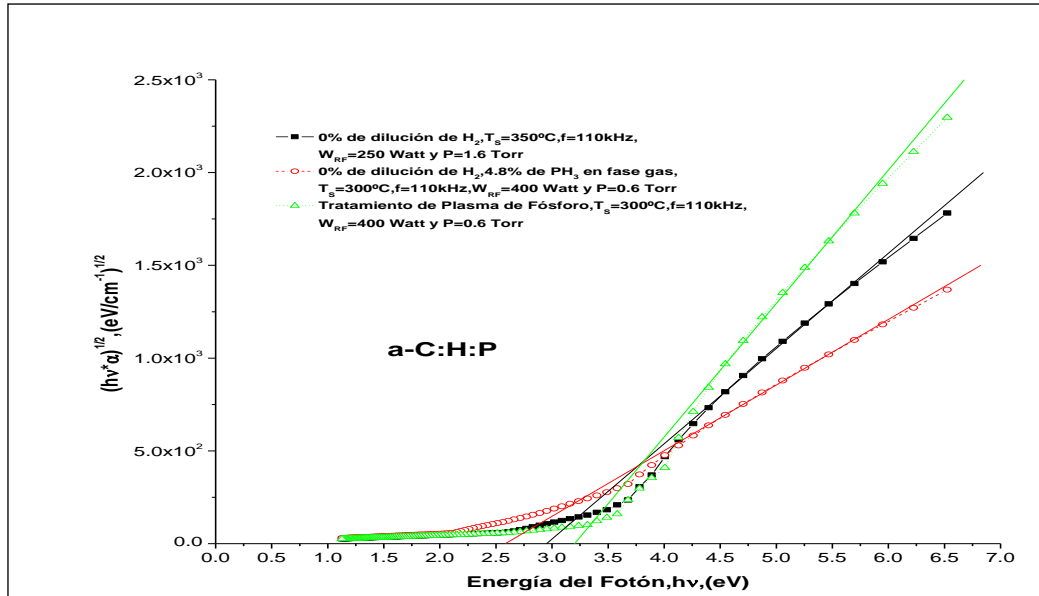


**Figura 4. 23.**  $(\alpha hc\nu)^{1/2}$  como una función de la energía del fotón, y la regresión lineal para obtener la energía de la banda óptica prohibida, para películas de a-C:H:B y a-C:H:P.

En la figura 4.23 se observa, que al incorporar boro ó fósforo en las películas de 0% de dilución de hidrógeno, el ancho de la banda óptica se reduce para ambos casos, pasando de 2.95 eV a ~ 2.57 – 2.66 eV. Con esto, podemos comprobar que la incorporación esta teniendo efecto sobre las propiedades ópticas de nuestro material.

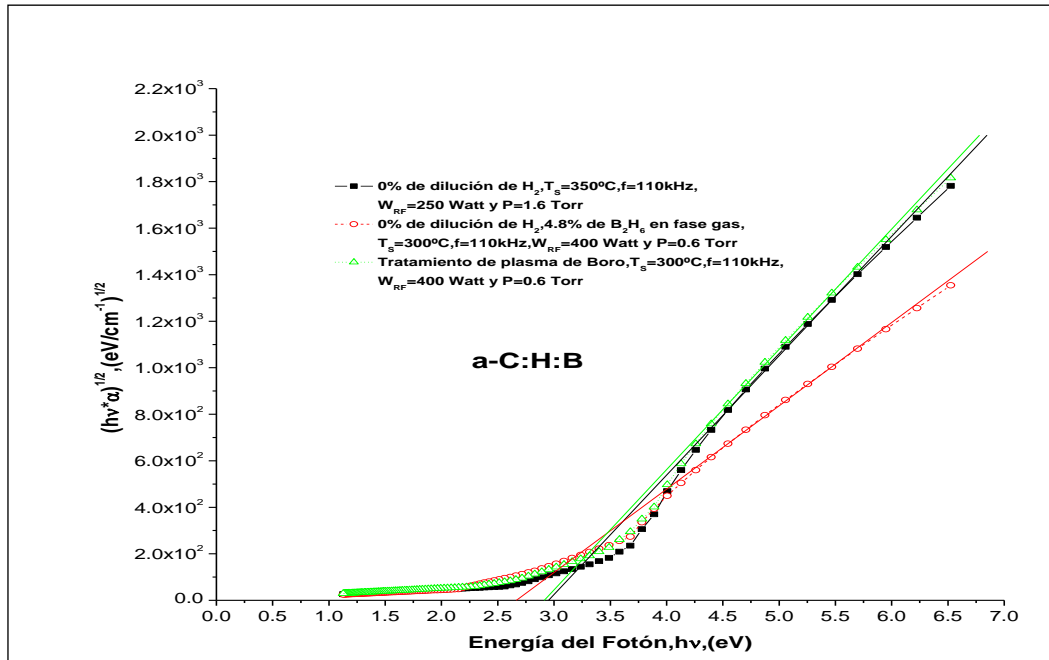
**Tabla 4. 17.** Valores de la energía de la banda óptica prohibida ( $E_g$ ) para cada película de a-C:H:B y a-C:H:P obtenidas por el método de Tauc, energía a una absorción de  $10^4$  ( $E_{04}$ ) e índices de refracción ( $\eta$ ).

a-C:H:B				a-C:H:P			
No. de Muestra	$E_g$ (eV)	$E_{04}$ (eV)	$\eta$ a 2.5 eV (U.A.)	No. de Muestra	$E_g$ (eV)	$E_{04}$ (eV)	H a 2.5 eV (U.A.)
688	2.64	3.35	1.60	689	2.57	3.03	1.56
691	2.66	3.14	1.59	690	2.58	2.93	1.58



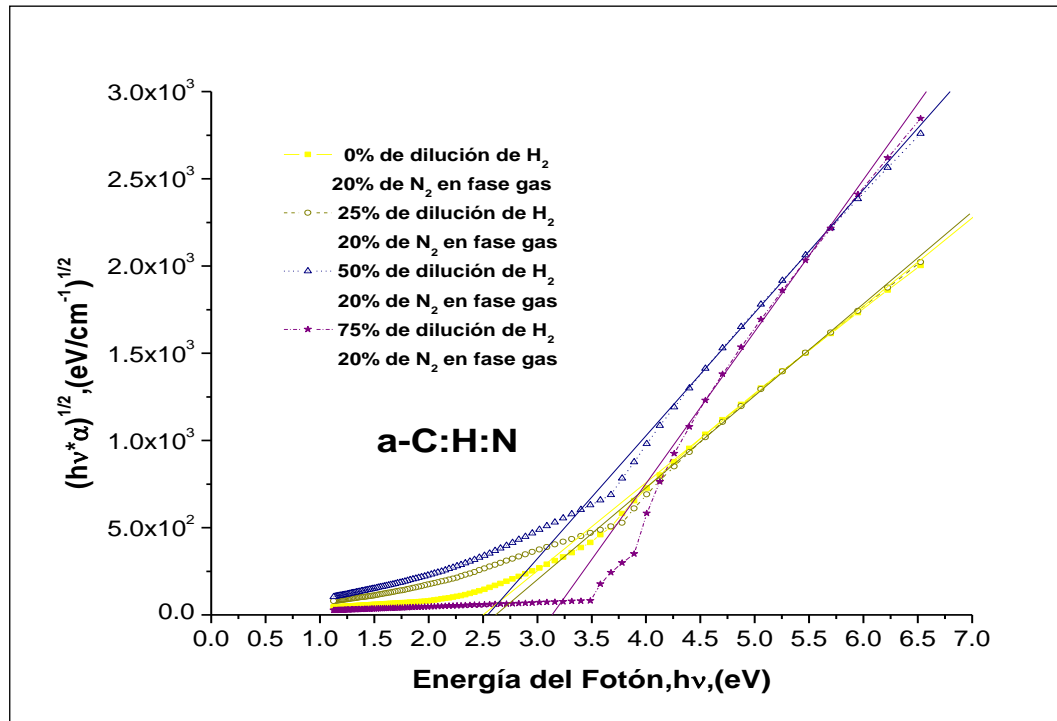
**Figura 4. 24. Comparación de la regresión lineal para obtener el ancho de la banda óptica de las películas de a-C:H y a-C:H:P.**

En la figura 4.24, se muestra una comparación del ancho de la banda óptica en las películas de a-C:H con y sin incorporación de fósforo. Se puede observar que al incorporar fósforo durante el depósito, el ancho de la banda óptica se reduce de 2.95 a 2.58 eV; mientras que, con el tratamiento de plasma de fósforo sobre las películas depositadas, se observa un incremento en el ancho de la banda óptica de 2.95 a 3.20 eV.



**Figura 4. 25. Comparación de la regresión lineal para obtener el ancho de la banda óptica de las películas de a-C:H y a-C:H:B.**

En la figura 4.25, se muestra la comparación del ancho de la banda óptica de las películas de a-C:H con y sin incorporación de boro; con la incorporación de boro durante el depósito el ancho de la banda óptica se reduce de 2.95 a 2.66 eV y con el tratamiento de plasma de boro sobre las películas depositadas, se observa también una reducción en el ancho de la banda óptica de 2.95 a 2.91 eV.



**Figura 4. 26.**  $(\alpha hv)^{1/2}$  como una función de la energía del fotón, y la regresión lineal para obtener la energía de la banda óptica prohibida, para películas de a-C:H:N en función de la razón de dilución de H<sub>2</sub>.

En la figura 4.26 se observa, que con la incorporación de nitrógeno en la películas de a-C:H se produce un incremento del ancho de la banda óptica en función de la dilución de hidrógeno, en un rango de 2.50 a 3.14 eV, aunque con el 50% de dilución sale un poco de esta tendencia.

**Tabla 4. 18.** Valores de la energía de la banda óptica prohibida ( $E_g$ ) para cada película de a-C:H:N obtenidas por el método de Tauc, energía a una absorción de  $10^4$  ( $E_{04}$ ) e índices de refracción ( $\eta$ )

a-C:H:N			
No. de Muestra	$E_g$ (eV)	$E_{04}$ (eV)	$\eta$ a 2.5 eV (U.A.)
649	2.50	2.56	1.41
652	2.62	1.63	1.68
663	2.54	1.16	1.63
664	3.14	3.60	1.66

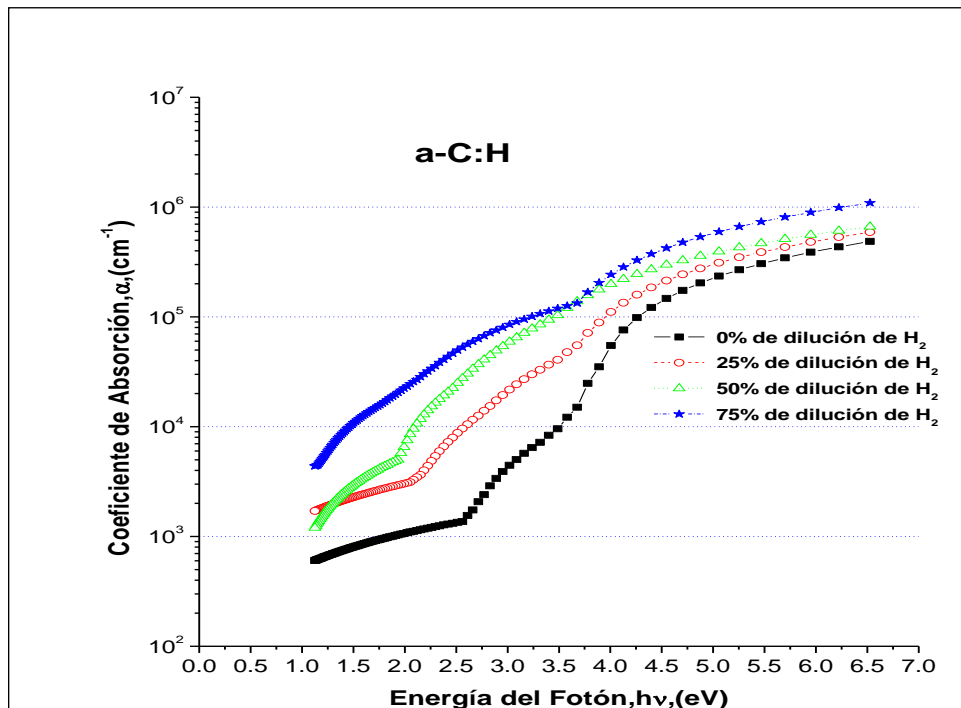


Figura 4. 27. Coeficiente de absorción  $\alpha(h\nu)$  para películas de a-C:H en función de la razón de dilución de H<sub>2</sub>.

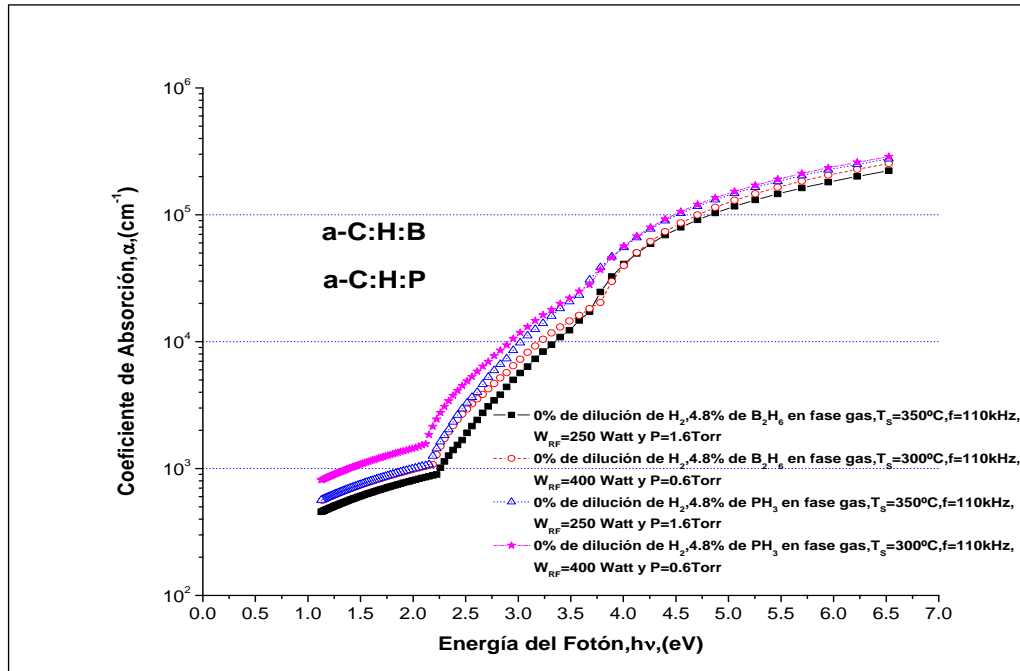


Figura 4. 28. . Coeficiente de absorción  $\alpha(h\nu)$  para películas de a-C:H:B y a-C:H:P.

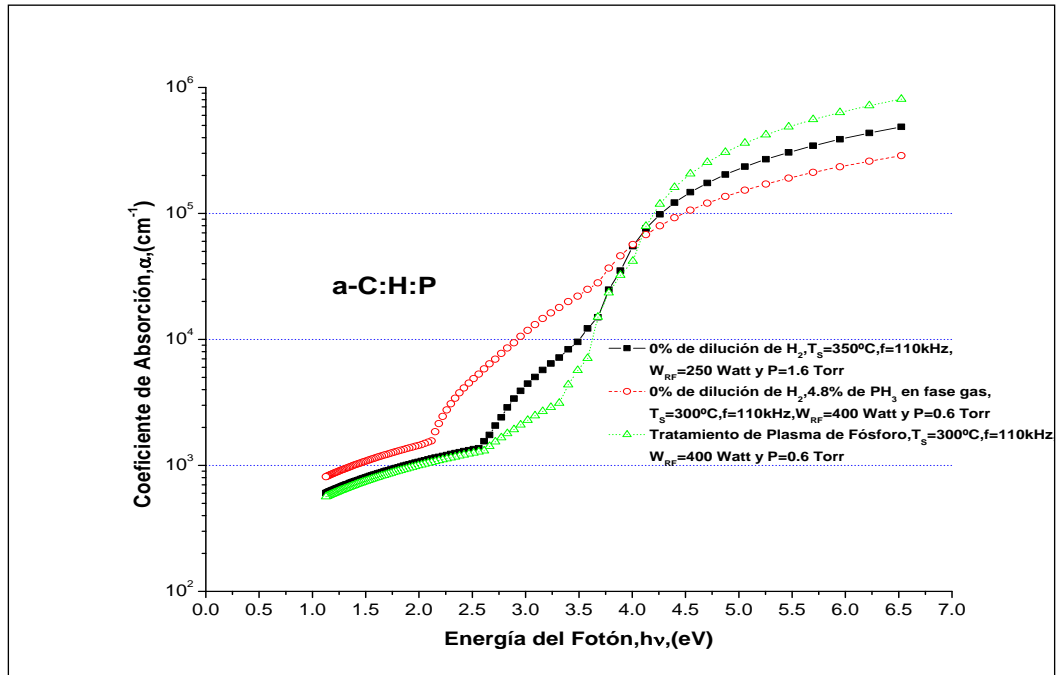


Figura 4. 29. Comparación del coeficiente de absorción  $\alpha(h\nu)$  en películas de a-C:H y a-C:H:P.

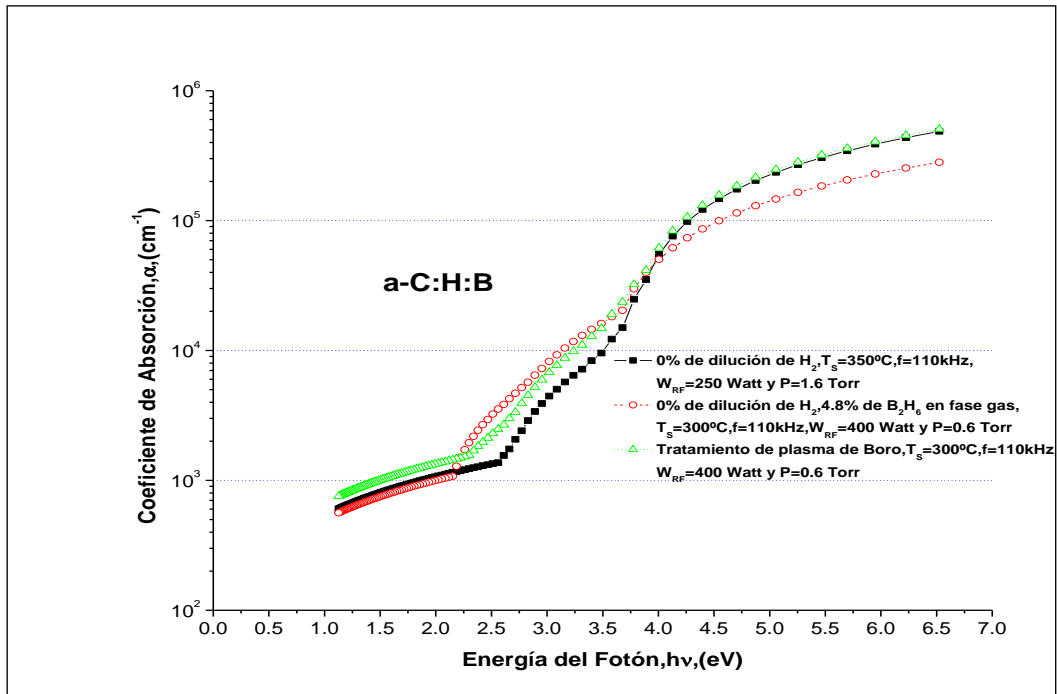
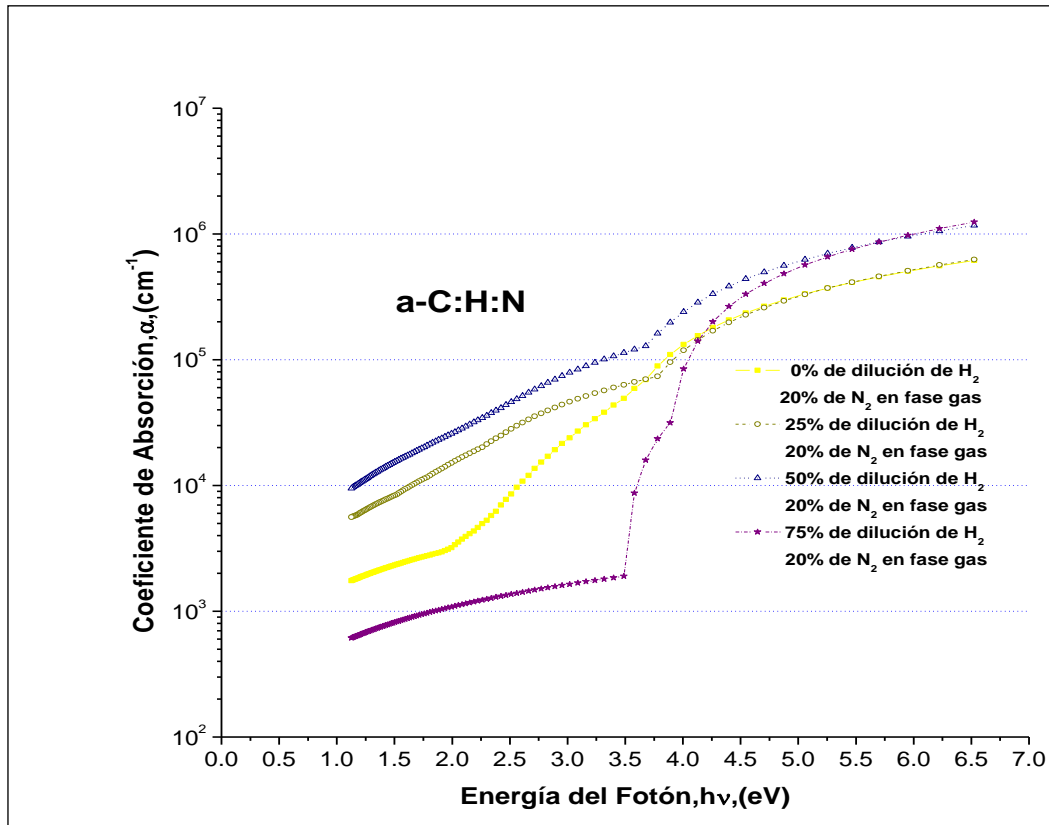


Figura 4. 30. Comparación del coeficiente de absorción  $\alpha(h\nu)$  en películas de a-C:H y a-C:H:B.



**Figura 4. 31. Coeficiente de absorción  $\alpha(h\nu)$  para películas de a-C:H:N en función de la razón de dilución de  $\text{H}_2$ .**

En las figuras 4.27-4.31 se muestran las curvas  $\alpha(h\nu)$  vs  $h\nu$ , dependencia que se relaciona con la densidad de estados en las películas. Las tres principales regiones en los espectros  $\alpha(h\nu)$  de las figuras, son debido a: 1) Transiciones banda a banda que corresponden a las transiciones de la banda de valencia a la banda de conducción  $\alpha(h\nu) \geq 10^4 \text{ cm}^{-1}$ , 2) Transiciones relacionadas a las colas de la banda de valencia y conducción  $1 \text{ cm}^{-1} \leq \alpha(h\nu) \leq 10^3 \text{ cm}^{-1}$ , y finalmente 3) Transiciones relacionadas a los defectos  $\leq 1 \text{ cm}^{-1}$ .

## 4.2 Caracterización eléctrica

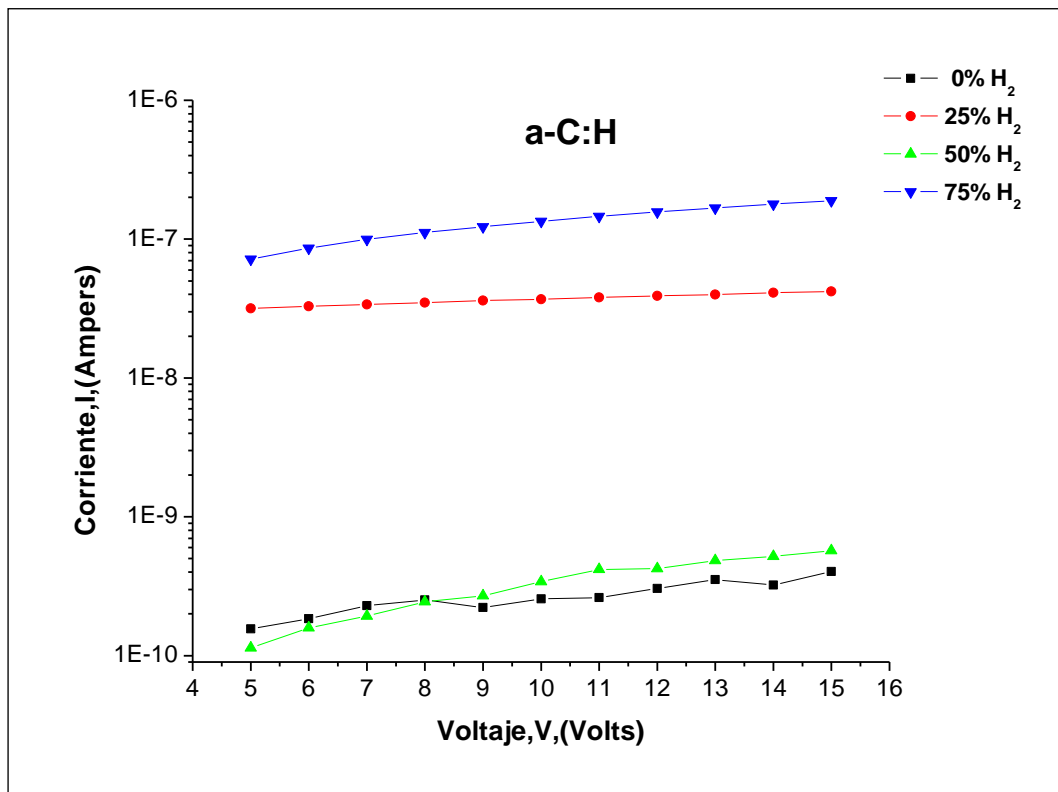
### 4.2.1 Resultados de la caracterización eléctrica voltaje contra corriente (I-V)

La medición de las curvas características de corriente – voltaje (I – V) de las estructuras MIS (Metal-Insulator- Semiconductor), se llevo acabo aplicando una fuente de voltaje de DC al electrodo inferior y el medidor de corriente conectado al electrodo superior estas estructuras. Las mediciones se hicieron para ambas polarizaciones: de voltajes positivos a voltajes negativos, usando el medidor / fuente I-V modelo 6517A Keithley y el software K6517Barr. Posteriormente con los datos obtenidos de estas mediciones, se determina la resistividad a partir de las graficas I – V. A la curva de la figura 4.32 se le hace una regresión lineal con ayuda del software OriginPro 7.0, entonces la resistividad se calcula con la siguiente ecuación:

$$\rho = \frac{S}{Bd} \quad (4.2)$$

Donde  $S$  es el área del electrodo donde se aplica el voltaje,  $B$  es la pendiente y  $d$  el espesor de la película a través del cual circula la corriente. El área del electrodo equivale a  $6.3617 \times 10^{-3} \text{cm}^2$  y se obtuvo de un promedio, ya que no todos los electrodos tenían un área regular. Los valores obtenidos de resistividad ( $\rho$ ) de las películas de a-C:H con sus diferentes diluciones, tratamientos e incorporaciones de fósforo, boro ó nitrógeno, están listados en la tabla 4.19.





**Figura 4. 32. Vista general de las curvas características I–V de las películas de a-C:H, con voltaje aplicado de -15V a +15V.**

En la figura 4.32, se observan las pendientes de los diferentes experimentos en función de la dilución de hidrógeno, para ello se realizó una aproximación lineal a cada gráfica y así poder calcular la pendiente B de cada uno de los experimentos.

**Tabla 4. 19. Valores de resistencia y resistividad obtenidos a partir de las curvas características I – V de las películas de a-C:H con diferentes razones de diluciones, tratamientos e incorporaciones.**

Resistencia y Resistividad de las películas de a-C:H, a-C:H:B,a-C:H:P y a-C:H:N		
No. de Muestra	Espesor (nm)	Resistividad, $\rho$ ( $\Omega$ - cm)
681	497.4	$60.99 \times 10^{11}$
682	441.6	$1.400 \times 10^{11}$
683	412.4	$33.26 \times 10^9$
684	190.7	$28.81 \times 10^9$
681-686	497.4	$26.84 \times 10^6$
682-686	441.6	$42.69 \times 10^7$
683-686	412.4	$16.74 \times 10^{11}$
684-686	190.7	$48.60 \times 10^{10}$
681-687	497.4	$19.59 \times 10^9$
682-687	441.6	$17.85 \times 10^9$
683-687	412.4	$13.67 \times 10^{10}$
684-687	190.7	$21.00 \times 10^{11}$
688	1152.5	$20.08 \times 10^7$
689	908.4	$29.24 \times 10^{14}$
690	842.6	$19.91 \times 10^9$
691	921.9	$16.93 \times 10^8$
649	425.3	$40.79 \times 10^{11}$
652	351.0	$10.27 \times 10^8$
663	279.8	$61.64 \times 10^9$
664	225.6	$11.73 \times 10^8$

En tabla anterior, se observa una reducción de la resistividad de las películas, de 2 órdenes de magnitud entre los dos casos extremos, en los experimentos (681-684) en función de la dilución de hidrógeno; cuando a estas películas se les hace el tratamiento de plasma de fósforo ó boro, se registra una reducción en la resistividad cerca de 5 ordenes de magnitud, solo para los experimentos (681-686, 682-686) con 0 y 25 % de dilución de hidrógeno y tratamiento de plasma de fósforo; con el tratamiento de plasma de boro, únicamente se reduce la resistividad 2 órdenes de magnitud para los experimentos (681-687, 682-687) con 0 y 25% de dilución de hidrógeno.

Cuando el fósforo ó boro se incorpora durante el depósito de las películas, la resistividad se reduce aproximadamente 4 órdenes de magnitud con el boro (688,691) y con el fósforo se observa un incremento en la resistividad de 3 órdenes de magnitud (689), al mismo tiempo una reducción de 2 órdenes de magnitud, variando las condiciones de depósito (690).

En los experimentos con diferentes razones de dilución e incorporación de nitrógeno (649, 652, 663, 664), la resistividad disminuye 3 órdenes de magnitud entre los casos extremos.

#### **4.2.2 Resultados de la medición de capacitancia**

La capacitancia en las estructuras MIS se midió usando el puente de impedancias modelo PM 6303 Automatic RLC Meter de Philips. Los conectores que utiliza el medidor son coaxiales para conectar la estructura MIS, por lo que los cables presentan un capacitancia implícita de 3 a 6 pF que debe ser restado de los valores medidos de capacitancia en la muestra. Este medidor se utiliza como una herramienta para monitorear toda la muestra a partir de cada celda, el valor de la constante dieléctrica  $K$  se calcula de los valores medidos de la capacitancia usando la ecuación:

$$K = \frac{Cd}{\epsilon_0 S} \quad (4.3)$$

Donde  $C$  es la capacitancia promedio medida en la muestra,  $S$  es el área del electrodo y  $d$  es el espesor de la película.

Los valores de la capacitancia promedio de las películas obtenidos a partir de las mediciones y los valores de la constante dieléctrica calculados a partir de la ecuación 4.3, se presentan en la tabla 4.20.

**Tabla 4. 20. Valores de capacitancia y constante dieléctrica de las películas de a-C:H con diferentes razones de diluciones, tratamientos e incorporaciones.**

No. de Muestra	Espesor (nm)	Capacitancia, $C_{Prom}$ (pF)	Constante Dieléctrica, K
681	497.4	22.85	2.01
682	441.6	32.05	2.51
683	412.4	37.05	2.71
684	190.7	103.75	3.51
681-686	497.4	25.80	2.28
682-686	441.6	28.30	2.22
683-686	412.4	39.83	2.92
684-686	190.7	96.20	3.26
681-687	497.4	23.45	2.07
682-687	441.6	28.70	2.25
683-687	412.4	32.10	2.35
684-687	190.7	95.37	3.23
688	1152.5	14.23	2.91
689	908.4	14.80	2.39
690	842.6	17.70	2.65
691	921.9	18.25	2.99
649	425.3	41.70	3.15
652	351.0	48.50	3.02
663	279.8	54.90	2.73
664	225.6	64.50	2.58

Los valores de la constante dieléctrica se mantienen en un rango de 2.01 a 3.51, para los experimentos con diferentes razones de dilución (681-684), con los tratamientos de plasma de fósforo ó boro, se registra una tendencia muy parecida al de los primeros experimentos, solo que en estos casos el rango esta entre 2.07 a 3.26.

Con la incorporación de fósforo ó boro (688- 691) en las películas de a-C:H, se observa un valor de casi constante de K, ya que el cambio que existe entre estos dos casos no es muy significativo.

En los experimentos con incorporación de nitrógeno (649, 652, 663, 664), el valor de la constante dieléctrica esta en 2.58 a 3.15, comparadas con las películas a diferentes porcentajes de dilución de hidrógeno, se observa una variación del valor de K.

### 4.3 Discusión de Resultados

En este trabajo se investigaron las propiedades eléctricas y ópticas en las películas de carbón amorfo hidrogenado (a-C:H) con la incorporación de fósforo, boro ó nitrógeno; de los resultados obtenidos se presenta la siguiente comparación.

Los espesores de las películas de a-C:H se redujeron conforme se aumento el porcentaje de dilución de hidrógeno de 0 a 75%. Con esto se puede decir que la razón de depósito, disminuye en función de la dilución de hidrógeno.

En este trabajo se reportan 2 formas de obtener la incorporación de fósforo ó boro; el primer experimento fue el tratamiento de plasma de fósforo ó boro, para este caso, el espesor de las películas no se ve afectado por este tratamiento. El segundo experimento realizado, es la incorporación de fósforo ó boro durante el depósito de las películas de a-C:H, para este caso, la razón de depósito aumenta al incorporar estos gases, en comparación con lo que se menciona al principio de esta sección.

La razón de depósito en la películas de a-C:H con incorporación de nitrógeno, es ligeramente mayor en comparación con el primer caso de esta sección, pero la tendencia es la misma, ya que conforme se incrementa el porcentaje de dilución de hidrógeno, el espesor de las películas se va reduciendo.

Existe una correlación entre las propiedades ópticas y eléctricas de las películas de a-C:H, la concentración de los enlaces C=C y C:H<sub>x</sub>, localizados a aproximadamente 1600 cm<sup>-1</sup> y 2900 cm<sup>-1</sup> respectivamente, se reduce para C:H<sub>x</sub> e incrementa para los enlaces C=C, conforme se incrementa el porcentaje de dilución de hidrógeno; el ancho de la banda óptica se reduce de 2.95 a 2.08 eV, el índice de refracción es inversamente proporcional al

ancho de la banda óptica ya que se incrementa de 1.62 a 1.95 y la resistividad para estos experimento se reduce de  $10^{11}$  a  $10^9$   $\Omega$ -cm.

Con el tratamiento de plasma de fósforo, la concentración de enlaces C=C y C:H<sub>x</sub> en las películas de a-C:H:P presentan un comportamiento similar a lo descrito con anterioridad, el ancho de la banda óptica se reduce de 3.20 a 1.65 eV, el índice de refracción incrementa ligeramente de 1.63 a 1.67 y la resistividad incrementa de  $10^6$  a  $10^{11}$   $\Omega$ -cm; todo en función al incremento del porcentaje de dilución de hidrógeno.

En el experimento del tratamiento de plasma de boro, la concentración de enlaces C:H<sub>x</sub> se reducen, pero aparecen enlaces B-CH<sub>x</sub> cerca de  $1450 \text{ cm}^{-1}$ , éstos a medida que se incrementa el porcentaje de dilución en los casos extremos para 0 y 75 % aumenta la concentración de enlaces y en los casos intermedios 25 y 50% se reduce esta concentración; el ancho de la banda óptica presenta un comportamiento similar como el de la concentración de enlaces B-C:H<sub>x</sub>, ya que para los casos extremos donde la dilución es 0 y 75%, el valor esta en 2.91 y 2.83 eV respectivamente; y para los casos intermedios se reduce a 2.50 y 1.76 eV para 25 y 50 % de dilución de hidrógeno respectivamente. Para estos experimentos el valor de la resistividad se incrementa de  $10^9$  a  $10^{11}$   $\Omega$ -cm.

También se incorporo el fósforo y boro durante el depósito de las películas de a-C:H, únicamente con el 0% de dilución, variando las condiciones de depósito como fue, la potencia, la temperatura y la presión; y se observó lo siguiente:

Con incorporación de fósforo las películas a-C:H:P, la concentración de enlaces C=C y C:H<sub>x</sub>, se reduce significativamente cuando se aplica 400Watt de potencia, presión a 0.6 Torr y temperatura de 300°C; el ancho de la banda óptica también se reduce a 2.58 eV y el índice de refracción a 2.58; en este

caso la resistividad esta cerca de  $10^9 \Omega\text{-cm}$ , ligeramente menor a la resistividad que presenta la película de a-C:H sin incorporación.

En el caso de la incorporación de boro, se observa un comportamiento similar al del fósforo con sus respectivos enlaces, para este experimento el valor del ancho de la banda óptica es de 2.66, con índice de refracción de 1.59 y resistividad de  $10^8 \Omega\text{-cm}$ .

Con la incorporación de nitrógeno en la películas de a-C:H, es posible modificar el ancho de la banda óptica, de 2.50 a 3.14 eV, en función del porcentaje de dilución de hidrógeno; el índice de refracción de 1.41 a 1.66 y reducir la resistividad de  $10^{11}$  a  $10^8 \Omega\text{-cm}$ .

## 4.4 Referencias

- [1] E.Póndigo-de los A, C.Zuñiga-I, P.Rosales-Q, A.Torres-J, W.Calleja-A, F.J.de la Hidalga-W, M.Linares-A. "Incorporación de hidrógeno y efecto en la estructura de películas de carbón amorfo depositadas por plasma". INAOE, 2007.
- [2] C. Zúñiga., "Películas de carbón con baja permitividad depositadas por PECVD a baja frecuencia para aplicaciones como aislante entre metales", Tesis doctoral, INAOE, 2005.
- [3] R. Ruiqin Zhang, Tianshu Chu, Chun Shing Lee and Shuit Tong Lee. "Chemical vapour deposition", No. 5, 6, 2000, pp 227 – 230.
- [4] L. Palacios, "Caracterización óptica de materiales amorfos con espectrofotometría de IR, Fluorometría y Microscopía de fuerza Atómica", Tesis de Licenciatura, INAOE, 2007.
- [5] Manual de usuario, Vector 22.
- [6] Norman B. Colthup, Lawrence H. Daly and Stephen E. Wiberley. "Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy", Academic Press, Third Edition, 1990.
- [7] <http://www.cem.msu.edu/~reusch/VirtualText/Spectrpy/InfraRed/infrared.htm>
- [8] George Socrates. "Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts", John Wiley and Sons eds, 2004.
- [9] Douglas A. Skoog, F. James Holler and Stanley R. Crouch. "Principios de Análisis Instrumental", Cengage Learning Editores, Sexta Edición, 2008.
- [10] Valeri P. Tolstoy, Irina V. Chernyshova and Valeri A. Skryshevsky. "Handbook of Infrared Spectroscopy of Ultrathin Films", John Wiley & Sons, Inc., 2003.
- [11] B. Stuart. "Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications", John Wiley & Sons, Ltd. 2004
- [12] Kazuo Nakamoto. "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds Part A: Theory and Applications in Inorganic Chemistry", Sixth Edition, John Wiley & Sons, Inc., 2009.
- [13] G. Gauglitz and T. Vo-Dinh., "Handbook of Spectroscopy", WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2003.
- [14] J.I. Pankove, "Optical Processes in Semiconductors", Dover New York, 1975.
- [15] <http://www.ime.usp.br/~egbirgin/puma/>
- [16] E. G. Birgin, I. Chambouleyron, and J. M. Martinez, "Journal of Computational Physics", vol.151, 1999, pp. 862-880,
- [17] M. Mulato, I. Chambouleyron, E. G. Birgin and J. M. Martinez, "Applied Physics Letters", vol. 77, 2000, pp. 2133-2135.
- [18] I. Chambouleyron, S. D. Ventura, E. G. Birgin, and J. M. Martinez, "Journal of Applied Physics", vol. 92, 2002, pp. 3093-3102.
- [19] E. G. Birgin, I. Chambouleyron, and J. M. Martinez, "Journal of Computational and Applied Mathematics", vol.152, 2003, pp. 35-50.
- [20] E. G. Birgin, I. Chambouleyron, J. M. Martinez, and S. D. Ventura, "Applied Numerical Mathematics", vol. 47, 2003, pp. 109-119.
- [21] S. Ventura, E. G. Birgin, J. M. Martinez and I. Chambouleyron, "Journal of Applied Physics", vol.97, 2005, 043-512.



- [22] R. Andrade, E. G. Birgin, I. Chambouleyron, J. M. Martinez and S. D. Ventura, "Applied Optics", vol. 47, 2008, pp. 5208-5220.
- [23] J. Schwan, V. Batori, S. Ulrich, H. Ehrhardt, S.R.P. Silva, "Journal of Applied Physics", vol. 84, 1998, p.2071
- [24] V.S. Veerasamy, G.A.J. Amaratunga, J.S. Park, D.R. McKenzie, W.I. Milne, "IEEE Transactions on Electron Devices", vol. 42, 1995, p. 577.

# Capítulo V

---

## Conclusiones y trabajo futuro

### 5.1 Conclusiones

Se obtuvieron películas de a-C:H, a-C:H:P, a-C:H:B y a-C:H:N, se les realizaron estudios haciendo uso solo de algunas técnicas de caracterización óptica y eléctrica. Se varió el porcentaje de dilución de hidrógeno y se incorporo fósforo, boro y nitrógeno, para modificar las características ópticas y eléctricas del material y se hizo una comparación entre cada experimento.

Los espectros de IR para todos los experimentos, que muestran, en principio el comportamiento de los enlaces C=C y C:H<sub>x</sub> característicos de las películas de a-C:H, en función de la dilución de hidrógeno. Así como los tipos de enlaces que aparecen con la incorporación de fósforo, boro y nitrógeno, a estas condiciones de depósito. Cuando se incorpora fósforo aparecen enlaces P-O-CH<sub>3</sub> a  $\sim 2960\text{ cm}^{-1}$ ,  $1450\text{ cm}^{-1}$  y  $1375\text{ cm}^{-1}$  y se conservan los enlaces C=C y C:H<sub>x</sub> a  $\sim 1600\text{ cm}^{-1}$  y  $2900\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Para el caso de la incorporación de boro, aparecen enlaces B – H – B localizados a  $\sim 1600\text{ cm}^{-1}$  y a  $\sim 1700\text{ cm}^{-1}$ , enlaces B – CH<sub>3</sub> a  $\sim 1450\text{ cm}^{-1}$  B – O a  $\sim 1380\text{ cm}^{-1}$ . Y con la incorporación de nitrógeno, aparecen enlaces NH<sub>2</sub> que se encuentran a  $\sim 3550\text{ cm}^{-1}$ , C=N y C=C localizados típicamente a  $\sim 1600\text{ cm}^{-1}$  y N=N localizado a  $\sim 1450\text{ cm}^{-1}$ .

En general se puede decir que el porcentaje de dilución de hidrógeno influye significativamente en la concentración de enlaces característicos, en la variación del ancho de la banda óptica, el cambio en la resistividad e índice de refracción. Así como la variación de las condiciones de depósito.

En esta tesis mostramos que las propiedades ópticas y eléctricas son modificadas, al hacer tratamientos de plasma de fósforo ó boro para incorporar estos elementos en las películas de a-C:H. Se observó que el valor del ancho de la banda óptica y del índice de refracción, varían con respecto a los valores que se tienen en las películas de a-C:H; también se observó que la resistividad se reduce hasta 5 órdenes de magnitud con referencia a estas películas.

Mientras que, con la incorporación de fósforo ó boro durante el depósito de las películas de a-C:H, los valores del ancho de la banda óptica, índice de refracción y resistividad son ligeramente mayores a los que se obtuvieron con el tratamiento de plasma, pero aún siguen siendo valores menores comparados con los de las películas sin incorporación.

Se hicieron también experimentos con nitrógeno, éste se incorporo a las películas de a-C:H durante el depósito y se varió el porcentaje de dilución de hidrógeno, con el fin de obtener también una variación en la propiedades ópticas y eléctricas del material. Lo que se pudo observar con esto, es que efectivamente el ancho de la banda óptica se modificó considerablemente, tomando valores más altos que el de los otros experimentos e incluso el valor más bajo del índice de refracción se obtuvo con este experimento. Sin embargo, la resistividad no se redujo significativamente como se esperaba, ya que con el experimento del tratamiento de plasma de obtuvo la más baja resistividad.

Los valores obtenidos de índice de refracción y ancho de banda óptica con las películas de a-C:H:N, nos da la pauta para pensar en una aplicación como recubrimientos en celdas solares.

## 5.2 Trabajo futuro

Para complementar este trabajo es necesario, realizar estudios más profundos de la caracterización óptica y eléctrica del material; usando otras técnicas de caracterización, como es la medición de la conductividad de la película al aplicarle un campo eléctrico, en un rango de temperatura, para conocer la energía de activación ( $E_a$ ).

Sería interesante estudiar a profundidad, los espectros del coeficiente de absorción  $\alpha(h\nu)$  para conocer la densidad de defectos en las películas de a-C:H.

Con el fin de conocer la rugosidad de las películas de a-C:H, es de mucho interés caracterizarlas por medio de AFM (Microscopia de Fuerza Atómica).

Otra herramienta poderosa que puede ser usada para obtener información detallada de la naturaleza de los defectos en las películas de a-C:H, es la espectroscopia de Resonancia Electrónica de Spin (ESR).

# Índice de tablas

---

<i>Tabla 4. 1. Condiciones del tratamiento de plasma de hidrógeno. ....</i>	<i>31</i>
<i>Tabla 4. 2. Condiciones de depósito con diferentes flujos de dilución de H<sub>2</sub> para obtener películas de a-C:H. ....</i>	<i>32</i>
<i>Tabla 4. 3. Espesor de las películas de a-C:H en función de la dilución de H<sub>2</sub>.....</i>	<i>33</i>
<i>Tabla 4. 4. Condiciones del tratamiento de plasma de fósforo y boro para las películas a-C:H.....</i>	<i>35</i>
<i>Tabla 4. 5. . Condiciones de depósito para la incorporación de fósforo y boro en las películas de a-C:H y espesores obtenidos.....</i>	<i>35</i>
<i>Tabla 4. 6. . Condiciones de depósito para la incorporación de Nitrógeno en las películas a-C:H en función de la dilución de H<sub>2</sub> y el espesor obtenido en cada una de las películas.....</i>	<i>38</i>
<i>Tabla 4. 7. Resumen de los espesores de las películas de a-C:H en función de la dilución de H<sub>2</sub> y del tipo de tratamiento o incorporación de Fósforo, Boro y Nitrógeno.....</i>	<i>40</i>
<i>Tabla 4. 8. . Concentración de enlaces en las tres zonas de interés de las películas de a-C:H.....</i>	<i>42</i>
<i>Tabla 4. 9. Concentración de enlaces en las tres zonas de interés de las películas de a-C:H con tratamiento de plasma de fósforo.....</i>	<i>45</i>
<i>Tabla 4. 10. Concentración de enlaces en las tres zonas de interés de las películas de a-C:H con tratamiento de plasma de boro.....</i>	<i>48</i>
<i>Tabla 4. 11. Concentración de enlaces en las tres zonas de interés de las películas de a-C:H con incorporación de fósforo.....</i>	<i>51</i>

<i>Tabla 4. 12. Concentración de enlaces en las tres zonas de interés de las películas de a-C:H con incorporación de boro. ....</i>	<i>54</i>
<i>Tabla 4. 13. Concentración de enlaces en las tres zonas de interés de las películas de a-C:H:N.....</i>	<i>57</i>
<i>Tabla 4. 14. Valores de la energía de la banda óptica prohibida (<math>E_g</math>) para cada película de a-C:H obtenidas por el método de Tauc, energía a una absorción de <math>10^4</math> (<math>E_{04}</math>) e índices de refracción (<math>\eta</math>) .....</i>	<i>64</i>
<i>Tabla 4. 15. Valores de la energía de la banda óptica prohibida (<math>E_g</math>) para cada película de a-C:H con tratamiento de plasma de fósforo obtenidas por el método de Tauc, energía a una absorción de <math>10^4</math> (<math>E_{04}</math>) e índices de refracción (<math>\eta</math>). ....</i>	<i>64</i>
<i>Tabla 4. 16. Valores de la energía de la banda óptica prohibida (<math>E_g</math>) para cada película de a-C:H con tratamiento de plasma de boro obtenidas por el método de Tauc, energía a una absorción de <math>10^4</math> (<math>E_{04}</math>) e índices de refracción (<math>\eta</math>). ....</i>	<i>64</i>
<i>Tabla 4. 17. Valores de la energía de la banda óptica prohibida (<math>E_g</math>) para cada película de a-C:H:B y a-C:H:P obtenidas por el método de Tauc, energía a una absorción de <math>10^4</math> (<math>E_{04}</math>) e índices de refracción (<math>\eta</math>). ....</i>	<i>65</i>
<i>Tabla 4. 18. Valores de la energía de la banda óptica prohibida (<math>E_g</math>) para cada película de a-C:H:N obtenidas por el método de Tauc, energía a una absorción de <math>10^4</math> (<math>E_{04}</math>) e índices de refracción (<math>\eta</math>) .....</i>	<i>68</i>
<i>Tabla 4. 19. Valores de resistencia y resistividad obtenidos a partir de las curvas características I – V de las películas de a-C:H con diferentes razones de diluciones, tratamientos e incorporaciones.....</i>	<i>74</i>
<i>Tabla 4. 20. Valores de capacitancia y constante dieléctrica de las películas de a-C:H con diferentes razones de diluciones, tratamientos e incorporaciones.....</i>	<i>76</i>

# Índice de figuras

---

<i>Figura 3. 1. Proceso de Sputtering .</i>	18
<i>Figura 3. 2. Sistema de Láser Pulsado</i>	19
<i>Figura 3. 3. Sistema de Arco Catódico</i>	20
<i>Figura 3. 4. Sistema de Haz de Iones</i>	21
<i>Figura 3. 5. Sistema de PECVD Reinberg AMP 3300 del INAOE</i>	24
<i>Figura 3. 6. Mecanismo de depósito de la técnica PECVD</i>	25
<i>Figura 3. 7. Perfilómetro de contacto Tencor Instrument (INAOE)</i>	26
<i>Figura 3. 8. Espectrofotómetro (INAOE)</i>	27
<i>Figura 3. 9. a) Diagrama de conexiones para medir curvas I-V en estructuras MIS, b) Esquema Típico de conexión de un arreglo para obtener curvas I-V</i>	29
<i>Figura 4. 1. Tendencia de los espesores en función de la dilución de hidrógeno</i>	33
<i>Figura 4. 2. Tendencia del espesor del experimento 681 con la incorporación de 4.8% de PH<sub>3</sub> en fase gas a) en función de la presión y b) de la potencia de RF.</i>	36
<i>Figura 4. 3. Tendencia del espesor del experimento 681 con la incorporación de 4.8% de B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> en fase gas a) en función de la presión y b) de la potencia de RF.</i>	37
<i>Figura 4. 4. Tendencia de los espesores en función de la dilución de hidrógeno y 20% de N<sub>2</sub> en fase gas.</i>	39
<i>Figura 4. 5. Espectros de IR de las películas de a-C:H con diferentes porcentaje de dilución de hidrógeno.</i>	41
<i>Figura 4. 6. Tendencia de la concentración de enlaces para las regiones a) <math>k=1600\text{ cm}^{-1}</math> y b) <math>k=2900\text{ cm}^{-1}</math> en función de la dilución de hidrógeno.</i>	43

<i>Figura 4. 7. Espectros de IR de las películas de a-C:H con diferente porcentaje de dilución de hidrógeno y tratamiento de plasma de fósforo (CTPF).....</i>	<i>44</i>
<i>Figura 4. 8. Tendencia de la concentración de enlaces para las regiones a) <math>k=1600\text{ cm}^{-1}</math> y b) <math>k=2900\text{ cm}^{-1}</math> en función de la dilución de hidrógeno y tratamiento de plasma de fósforo (CTPF).....</i>	<i>46</i>
<i>Figura 4. 9. Espectros de IR de las películas de a-C:H con diferente porcentaje de dilución de hidrógeno y tratamiento de plasma de boro (CTPB). ....</i>	<i>47</i>
<i>Figura 4. 10. . Tendencia de la concentración de enlaces para las regiones a <math>k=1450\text{ cm}^{-1}</math> y b) <math>k=1600\text{ cm}^{-1}</math> en función de la dilución de hidrógeno y tratamiento de plasma de boro. ....</i>	<i>49</i>
<i>Figura 4. 11. Espectros de IR de las películas de a-C:H con 0% de dilución de hidrógeno e incorporación del 4.8% de fósforo en fase gas.....</i>	<i>50</i>
<i>Figura 4. 12. Comparación de los espectros de IR de las películas de a-C:H con 0% de dilución de hidrógeno, a-C:H:P y a-C:H con tratamiento de plasma de fósforo. ....</i>	<i>52</i>
<i>Figura 4. 13. Espectros de IR de las películas de a-C:H con 0% de dilución de hidrógeno e incorporación del 4.8% de boro en fase gas.....</i>	<i>53</i>
<i>Figura 4. 14. Comparación de los espectros de IR de las películas de a-C:H con 0% de dilución de hidrógeno, a-C:H:B y a-C:H con tratamiento de plasma de boro.....</i>	<i>55</i>
<i>Figura 4. 15. Espectros de IR de las películas de a-C:H:N con diferentes diluciones de hidrógeno y 20% de nitrógeno en fase gas. ....</i>	<i>56</i>
<i>Figura 4. 16. Comparación de los espectros de IR de las películas de a-C:H y a-C:H:N con 50% de dilución de <math>H_2</math>.....</i>	<i>58</i>
<i>Figura 4. 17. Transmitancia en función de la razón de dilución de <math>H_2</math>, para películas de a-C:H.....</i>	<i>59</i>
<i>Figura 4. 18. Transmitancia de las películas de a-C:H:B y a-C:H:P.....</i>	<i>60</i>
<i>Figura 4. 19. Comparación de la transmitancia en las películas de a-C:H y a-C:H:P.....</i>	<i>61</i>



<i>Figura 4. 20. Comparación de la transmitancia en las películas de a-C:H y a-C:H:B.....</i>	<i>62</i>
<i>Figura 4. 21. Transmitancia en función de la razón de dilución de H<sub>2</sub>, para películas de a-C:H:N.....</i>	<i>62</i>
<i>Figura 4. 22. <math>(\alpha h\nu)^{1/2}</math> como una función de la energía del fotón, y la aproximación lineal para obtener la energía de la banda óptica prohibida para películas de a-C:H.....</i>	<i>63</i>
<i>Figura 4. 23. <math>(\alpha h\nu)^{1/2}</math> como una función de la energía del fotón, y la aproximación lineal para obtener la energía de la banda óptica prohibida, para películas de a-C:H:B y a-C:H:P.....</i>	<i>65</i>
<i>Figura 4. 24. Comparación de la aproximación lineal para obtener el ancho de la banda óptica de las películas de a-C:H y a-C:H:P.....</i>	<i>66</i>
<i>Figura 4. 25. Comparación de la aproximación lineal para obtener el ancho de la banda óptica de las películas de a-C:H y a-C:H:B.....</i>	<i>67</i>
<i>Figura 4. 26. <math>(\alpha h\nu)^{1/2}</math> como una función de la energía del fotón, y la aproximación lineal para obtener la energía de la banda óptica prohibida, para películas de a-C:H:N en función de la razón de dilución de H<sub>2</sub>.....</i>	<i>68</i>
<i>Figura 4. 27. Coeficiente de absorción <math>\alpha(h\nu)</math> para películas de a-C:H en función de la razón de dilución de H<sub>2</sub>.....</i>	<i>69</i>
<i>Figura 4. 28. . Coeficiente de absorción <math>\alpha(h\nu)</math> para películas de a-C:H:B y a-C:H:P.....</i>	<i>69</i>
<i>Figura 4. 29. Comparación del coeficiente de absorción <math>\alpha(h\nu)</math> en películas de a-C:H y a-C:H:P.....</i>	<i>70</i>
<i>Figura 4. 30. Comparación del coeficiente de absorción <math>\alpha(h\nu)</math> en películas de a-C:H y a-C:H:B.....</i>	<i>70</i>
<i>Figura 4. 31. Coeficiente de absorción <math>\alpha(h\nu)</math> para películas de a-C:H:N en función de la razón de dilución de H<sub>2</sub>.....</i>	<i>71</i>
<i>Figura 4. 32. Vista general de las curvas características I –V de las películas de a-C:H, con voltaje aplicado de -15V a +15V.....</i>	<i>73</i>