

Crecimiento y caracterización de películas delgadas de carbón
por la técnica MWCVD – Microwave Chemical Vapor Deposition

Mónica Arenas Correa
marenasc@eafit.edu.co

Grupo de Electromagnetismo Aplicado (GEMA)
Ingeniería Física
Departamento de Ciencias Básicas
Universidad EAFIT
Medellín, Colombia
2011

Crecimiento y caracterización de películas delgadas de carbón
por la técnica MWCVD – Microwave Chemical Vapor Deposition

Trabajo de Grado para optar al título de Ingeniero Físico

Asesor: Mauricio Arroyave Franco
Ingeniería Física
Escuela de Ciencias y Humanidades
Universidad EAFIT

Grupo de Electromagnetismo Aplicado (GEMA)
Ingeniería Física
Departamento de Ciencias Básicas
Universidad EAFIT
Medellín, Colombia
2011

*“To see a world in a grain of sand
And a heaven in a wild flower,
Hold infinity in the palm of your hand
And eternity in an hour”*

Auguries of Innocence, William Blake – 1803

Nota de aceptación

Presidente del Jurado

Jurado

Jurado

Medellín, 3 de Septiembre de 2011

Agradecimientos

A mi *familia* por su apoyo.

Al asesor *Mauricio Arroyave Franco* por el valioso acompañamiento durante el desarrollo del proyecto.

A todas aquellas personas que contribuyeron
en el desarrollo del proyecto:
Claudia Constanza Palacio,
Hugo Murillo
Al laboratorio de física.

Tabla de Contenido

Abreviaturas.....	9
Simbología.....	11
Capítulo 1	12
1 Introducción.....	12
1.1. Objetivos.....	12
Objetivo general	12
Objetivos específicos.....	12
1.2. Justificación	13
1.3. Definición del problema	14
Capítulo 2	15
2 Resumen	15
Capítulo 3	16
3 Marco teórico.....	16
3.1. Física del Plasma	16
3.1.1. Modelización para el plasma.....	17
3.1.2. Modelo cinético.....	17
3.1.3. Modelo de fluidos o hidrodinámico	18
3.1.4. Colisiones en un plasma.....	18
3.1.5. Reacciones por colisión inelástica con electrones (2).....	18
3.1.5.1. Reacciones heterogéneas con superficies	19
3.1.5.2. Reacciones por colisión inelástica entre partículas pesadas	19

3.2.	Procesos por plasma.....	20
3.2.1.	Modificación superficial	20
3.2.2.	Recubrimientos por plasma.....	20
3.3.	Técnicas de procesamiento por plasma.....	21
3.3.1.	CVD Térmico.....	23
3.4.	Termodinámica de los procesos CVD	24
3.5.	Modelo de reacciones CVD.....	25
3.5.1.	Transporte de átomos hacia la superficie	27
3.5.2.	Adsorción y difusión del gas sobre la superficie del sustrato	28
3.5.3.	Reacción sobre la intercara.....	29
3.5.4.	Desorción y transporte de subproductos.....	29
3.5.5.	Nucleación y crecimiento del recubrimiento.....	29
3.5.6.	Cinética total del proceso	30
3.6.	Reactores de deposición química de vapor.....	30
3.6.1.	Reactores de deposición química asistida por plasma	30
3.6.2.	Reactores de deposición química asistida por microondas	32
3.7.	Películas delgadas a base de Carbón.....	33
3.7.1.	Carbón tipo Diamante – DLC	34
3.7.2.	Nanotubos de Carbón – CNTs	36
3.8.	Técnicas de Caracterización	40
3.8.1.	SPM –Scanning Probe Microscopy	40
3.8.1.1.	AFM – Atomic Force Microscopy.....	40
3.8.1.2.	SSRM – Scanning Spreading Resistance Microscopy	42
3.8.2.	Microscopía Electrónica.....	44

3.8.2.1.	SEM – Scanning Electron Microscopy	44
3.8.4.	Espectroscopia Raman	48
Capítulo 4	51
4	Estado del Arte	51
4.1.	Síntesis de DLC	51
4.2.	Síntesis de CNTs.....	54
Capítulo 5	58
5	Experimentación	58
5.1.	Subsistemas del reactor MWCVD.....	58
5.2.	Sistema de aceleración iónica	59
5.3.	Sistema de calentamiento de la muestra	61
5.4.	Sistema de suministro de gases.....	64
5.5.	Diseño de experimentos	67
5.5.1.	Diseños Factoriales	68
5.5.1.1.	Análisis estadístico del modelo de efectos fijos (64).	70
Capítulo 6	76
6	Resultados Experimentales	76
6.1.	Resultados AFM	76
6.1.1.	Resultados SSRM.....	80
6.2.	Resultados Raman.....	81
6.3.	Resultados SEM.....	85
6.3.1.	Resultados EDS.....	91
Conclusiones	100
Trabajos Futuros	101

Referencias bibliográficas	102
ANEXO 1: Protocolo de Experimentación	109
ANEXO 2: Condiciones para el crecimiento de películas delgadas de carbón.....	112

Lista de Figuras

Figura 3.1 Esquema general del binomio recubrimiento–substrato (10).	21
Figura 3.2 Espesores y temperaturas alcanzadas con diferentes tecnologías de recubrimientos (12).....	22
Figura 3.3 Técnicas de procesamiento por plasma (10).	23
Figura 3.4 Representación esquemática de un proceso CVD (13).	23
Figura 3.5 Secuencia de las etapas fundamentales que tienen lugar en la superficie del substrato durante el proceso CVD (10).	26
Figura 3.6 Modelo de reacciones CVD (18).	26
Figura 3.7 Movimiento del gas de reacción cerca de la superficie del substrato con formación de la capa límite (10).....	27
Figura 3.8 Esquema general de un reactor PACVD (10).	31
Figura 3.9 Esquema general de un reactor MWCVD (24).	33
Figura 3.10 Diagrama de fase ternario del a–C (27).	35
Figura 3.11 Clasificación de los CNTs de pared simple (32).....	38
Figura 3.12 Diagrama esquemático de un AFM. Diferentes modos de operación (38).	42
Figura 3.13 Esquema general de un SSRM (40).	43
Figura 3.14 Detector de electrones y de rayos X – SEM (43).....	46
Figura 3.15 Señales que se originan en la superficie de una muestra como resultado de la interacción con un haz de electrones de alta energía (43).	47
Figura 3.16 Volumen de interacción en función de Z y E_0 (43).....	48
Figura 3.17 Diagrama de niveles de energía mostrando las tres formas de dispersión de la radiación electromagnética (45).	50
Figura 4.1 Espectro Raman de los SWNT y de los MWNT comparados con los espectros Raman de grafito HOPG (Highly Oriented Pyrolytic) y de grafito policristalino (55).	56
Figura 5.1 Esquema general del reactor MWCVD (el ducto de la bomba también evacua gases residuales). Elaboración propia.....	58
Figura 5.2 Esquema del sistema de aceleración iónica (Elaboración propia)	60

Figura 5.3 Controlador de temperatura. a) Diagrama de bloques del controlador de temperatura, b) Resistencia calefactora, c) Porta–muestras con la resistencia calefactora y demás materiales, d) Resistencia con suministro de potencia (62). Elaboración propia.....	62
Figura 5.4 Circuito del control de temperatura (Elaboración Propia).....	63
Figura 5.5 Pasamuros para el horno de calentamiento de la muestra (Elaboración propia).	64
Figura 5.6 Diagrama del reactor de plasma microondas (63).	65
Figura 5.7 Planta del sistema (63).	66
Figura 5.8 Modelo de la caja negra.	68
Figura 6.1 Caracterización AFM de la muestra R1.....	78
Figura 6.2 Muestra R7. Tamaño promedio de partícula 455nm. Las partículas hacen parte de una primera etapa de nucleación.....	79
Figura 6.3 Muestra R16. Pequeñas fibras sobre el sustrato, espesor promedio 0.54µm. ..	79
Figura 6.4 Tamaño promedio de partícula 0.62µm (Muestra R34 –Acero Inoxidable).....	79
Figura 6.5 Tamaño promedio de partícula 345nm (Muestra R35 –Acero Inoxidable).....	79
Figura 6.6 Muestra R16, R34–Acero, R35–Acero. Rango de corriente en la punta 2.9pA–80pA.	81
Figura 6.7 Espectro Raman del silicio desnudo.	82
Figura 6.8 Espectro Raman de la muestra R1.	82
Figura 6.9 Espectros Raman de las muestras R7 y R10.	83
Figura 6.10 Espectro Raman de la muestra R29.	84
Figura 6.11 Espectro Raman de la muestra R34–Acero.....	84
Figura 6.12 Espectro Raman de la muestra R35–Silicio.....	85
Figura 6.13 Muestra R1	86
Figura 6.14 Muestra R1	86
Figura 6.15 Muestra R7	87
Figura 6.16 Muestra R7	87
Figura 6.17 Muestra R10.....	88
Figura 6.18 Muestra R28.....	88
Figura 6.19 Muestra R28.....	88

Figura 6.20 Muestra R29	89
Figura 6.21 Muestra R29	89
Figura 6.22 Muestra R29	89
Figura 6.23 Muestra R34–Acero	90
Figura 6.24 Muestra R34–Acero	90
Figura 6.25 Muestra R34–Silicio	90
Figura 6.26 Muestra R34–Silicio	90
Figura 6.27 Muestra R35–Acero	91
Figura 6.28 Muestra R35–Acero	91
Figura 6.29 Muestra R35–Silicio	91
Figura 6.30 Muestra R35–Silicio	91
Figura 6.31 Espectro en área Muestra R1–Silicio	92
Figura 6.32 Espectros de la Muestra R7 – Silicio.	93
Figura 6.33 Espectro EDS de la muestra R29–Acero.	94
Figura 6.34 Espectro puntual de la Muestra R29–Acero.	94
Figura 6.35 Espectro en área de la Muestra R28–Acero.	95
Figura 6.36 Espectro puntual de la Muestra R28.Acero	96
Figura 6.37 Espectro en área de la Muestra R34–Acero.	97
Figura 6.38 Espectro puntual de la Muestra R34–Acero.	97
Figura 6.39 Espectros Muestra 34–Silicio.	98
Figura 6.40 Espectro en área. Muestra R35–Silicio.	98
Figura 6.41 Espectros Muestra R35–Acero.	99

Lista de gráficas

Gráfica 5.1 Comportamiento del control de temperatura en función del tiempo.	63
Gráfica 5.2 Comportamiento de la presión de trabajo en función del flujo total de los gases.	67
Gráfica 5.3 Presión de trabajo vs. Caudal de los gases.	75

Lista de Tablas

Tabla 3.1 Ejemplos de materiales depositados por plasma CVD y aplicaciones (2).	31
Tabla 3.2 Propiedades destacadas de materiales carbonáceos naturales (diamante y grafito) y películas obtenidas por diferentes métodos (1).	36
Tabla 3.3 Propiedades físicas de los CNTs (34).	39
Tabla 4.1 Propiedades ópticas y estructurales de las películas a-C: N depositadas a diferentes flujos de C ₂ H ₄	54
Tabla 4.2 Tiempos de calentamiento de la muestra durante la experimentación.	55
Tabla 5.1 Grados de libertad asociados a cada suma de cuadrados.	72
Tabla 5.2 Presión de trabajo (mbar) para diferentes voltajes <i>bias</i> y caudales de los gases.	73
Tabla 5.3 Análisis de Varianza.	74
Tabla 6.1 Condiciones de las muestras analizadas por AFM.	77
Tabla 6.2 Parámetros de barrido del instrumento <i>easyScan2</i>	77
Tabla 6.3 Condiciones de las muestras analizadas por Raman.	81
Tabla 6.4 Características del SEM <i>JEOL JSM-6490LV</i>	85
Tabla 6.5 Condiciones de crecimiento para las muestras analizadas por SEM.	86

Abreviaturas

a-C	Carbono amorfo
AFM	Atomic Force Microscopy (Microscopía de Fuerza Atómica)
BEI	Backscattered Electron Image (Detector de electrones retrodispersados)
CH ₄	Metano
C ₂ H ₂	Acetileno
C ₂ H ₄	Etileno
CNT	Carbon Nanotubes (Nanotubos de carbón)
CVD	Chemical Vapor Deposition (Deposición química de vapor)
DC	Direct Current (Corriente Directa)
DLC	Diamond Like Carbon (Carbon Tipo Diamante)
ECR	Electron Cyclotron Resonance
EDS	Energy Dispersive Spectrometer (Espectroscopia de rayos X de energía dispersiva)
ESR	Electron Spin Resonance (Resonancia de Spin Electrónico)
FCC	Face Centered Cubic (Cúbica centrada en las caras)
FMM	Force Modulation Microscopy (Microscopía por Modulación de Fuerza)
FTIR	Fourier transmission infrared spectroscopy (<i>Espectroscopia</i> de Infrarrojo por transformada de Fourier)
HMDSO	Hexametildisiloxano
IR	Infrarrojo
ITO	Indium Tin Oxide (Óxido de Indio dopado con estaño)
LCVD	Laser Chemical Vapor Deposition (CVD asistido por láser)
MHD	Magneto Hidrodinámica
MW	Microwave (Microondas)
MWNT	Multiple Wall Carbon Nanotubes (Nanotubos de carbón pared múltiple)
MWCVD	Microwave CVD (Deposición de vapor químico por microondas)
n-Si	Silicio tipo N (Arsénico, Fósforo)

PACVD	Plasma Assited Chemical Vapor Deposition (Deposición química de vapor asistida por plasma)
PAPVD	Plasma Assited Physical Vapor Deposition (Deposición físico de vapor asistida por plasma)
PVD	Physical Vapor Deposition (Deposición de vapor físico)
p-Si	Silicio tipo P (Aluminio, Indio, Galio, Boro)
RF	Radio Frecuencia
SEI	Secondary Electron Image (Detector de electrones secundarios)
SEM	Scanning Electron Microscope (Microscopio electrónico de barrido)
SSRM	Scanning spreading resistance microscopy (Microscopía resistiva)
SWNT	Single Wall Carbon Nanotubes (Nanotubos de carbón de pared única)
TEM	Transmission Electron Microscopy (Microscopio Electrónico de Transmisión)
UV	Ultravioleta
UV-VIS	Ultraviolet Visible Spectroscopy (Espectroscopia del ultravioleta visible)
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy (Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X)
XRD	X-Ray Diffraction (Difracción de rayos X)

Simbología

ΔG	Energía libre de formación a una temperatura T y presión de una atmósfera.
R	Constante de los gases.
ρ	Densidad del gas.
μ	Viscosidad del gas.
D_g	Coefficiente de difusión del medio
c_g	Concentraciones en el gas
c_s	Concentraciones en la superficie
δ	Espesor de la capa límite
$1/k_g$	Resistencia específica
k	Constante cinética de primer orden.
N_{ads}	Número de especies adsorbidas en la superficie.
k_o	Factor de frecuencia.
E_a	Energía de activación.
R	Constante de gases.
T	Temperatura absoluta del proceso.
z_i	Coefficiente estequiométrico de las especies 'i' en la reacción CVD. Negativo para reactivos y positivo para los productos.

Capítulo 1

1 Introducción

1.1. Objetivos

Objetivo general

Producir y caracterizar películas delgadas de carbón sobre diferentes sustratos utilizando la técnica Microwave Chemical Vapor Deposition – MWCVD.

Objetivos específicos

- Implementar un sistema de calefacción para las muestras a recubrir en el interior del sistema MWCVD.
- Poner en adecuado funcionamiento el sistema MWCVD, verificando la correcta operación de cada uno de los subsistemas.
- Realizar pruebas preliminares de crecimiento de películas de acuerdo con parámetros establecidos en la literatura.
- Obtener películas delgadas a base de carbón sobre sustratos de silicio policristalino y acero inoxidable.
- Caracterizar los recubrimientos obtenidos por AFM, SSRM, SEM y Raman.

1.2. Justificación

Los materiales nano–estructurados a base de carbón son de gran interés en el actual momento científico y tecnológico. La amplia variedad de fases amorfas y cristalinas que se sintetizan hoy día han encontrado aplicaciones en protección superficial para desempeño tribológico y biocompatibilidad, aplicaciones en micro y nanoelectrónica, aplicaciones en medicina, en microsistemas, en reforzamiento estructural, en detección óptica, espectroscopia, generación de imagen, entre otras. Los desafíos que se presentan ahora en la síntesis de estos materiales tienen que ver con la estandarización y escalabilidad de los procesos involucrados, los procesos por plasma son una alternativa interesante para ello, no obstante, los costos asociados pueden ser altos en comparación con técnicas menos versátiles.

Debido a esto, el proyecto de investigación *Crecimiento y caracterización de películas delgadas de Carbón por la técnica MWCVD*, propone la adecuación del sistema MWCVD –desarrollado por el grupo de electromagnetismos aplicado GEMA– no comercial de bajo costo, en la producción de diferentes formas de carbón, en disposición de película delgada. Con lo anterior, es vital que en Colombia se apropien investigaciones que puedan impactar de manera rápida la tecnología, como suele pasar con el desarrollo de materiales usando tecnologías de plasma.

1.3. Definición del problema

La aplicación de recubrimientos funcionales en forma de película delgada sobre diferentes tipos de materiales permite que estos se doten de propiedades que no poseen (1). Una de las maneras más eficientes de obtener recubrimientos es a través de plasmas generados por métodos eléctricos o electromagnéticos en recintos cerrados bajo condiciones de vacío. Una de éstas técnicas es la deposición de vapor químico asistido por plasma (PACVD – Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition), con la cual se obtienen recubrimientos a partir de precursores gaseosos los cuales pueden reaccionar y producir una variada gama de compuestos (2). Entre los métodos usados para disociar los gases y hacerlos altamente reactivos es aplicar campos electromagnéticos de alta frecuencia en las bandas RF y MW (3). La utilización del sistema MWCVD permitirá la obtención de películas delgadas de carbón sobre diferentes tipos de sustrato, de manera que esto permita evaluar la aplicabilidad del sistema en la posible obtención de diferentes sistemas carbonáceos.

Capítulo 2

2 Resumen

El desarrollo de éste proyecto presenta la implementación de un sistema MWCVD para el crecimiento de películas delgadas de carbón. Además, presenta los resultados de la síntesis de éstas películas crecidas sobre substratos de silicio y acero inoxidable por la técnica MWCVD a temperaturas entre 50–400 °C. La mezcla de gases es CH₄ como precursor carbonáceo, H₂ y Ar, el voltaje *bias* estuvo entre –115V y —240V. La morfología, química superficial y estructura de los recubrimientos fueron investigadas por AFM, SEM, EDS y Raman.

Palabras Claves: Microwave plasma CVD, películas delgadas de carbón, AFM, Raman

Capítulo 3

3 Marco teórico

3.1. Física del Plasma

En 1879 el científico inglés William Crookes formuló algunas ideas sobre la existencia de un cuarto estado de la materia, lo denominó “materia radiante”, pero su interpretación fue errada ya que consideró a los rayos catódicos como corrientes de moléculas ordinarias (4). En 1927, el científico Irving Langmuir¹ utiliza el término “plasma” para referirse a un estado distinto al gaseoso, sus trabajos en el laboratorio permitieron el desarrollo de lámparas incandescentes de tungsteno, bombas de vacío y soldadura con hidrógeno atómico (5). En 1942 el físico sueco Hannes Alfvén² hizo varios estudios sobre ondas en el plasma, lo que significó valiosos aportes que actualmente son aplicados en aceleradores de haces de partículas, fusión termonuclear controlada, vuelo supersónico, vehículos espaciales, astrofísica, entre otros (6).

En general, si se aplica suficiente energía a un gas se logra arrancar electrones a los átomos de modo que éstos dejan de ser neutros y se convierten en iones, cuando el porcentaje de partículas cargadas es significativo, el comportamiento del sistema queda determinado por fuerzas electromagnéticas y no por colisiones binarias entre partículas neutras, en este caso el gas se ha transformado en un plasma (2).

¹ Nobel de Química en 1932

² Nobel de Física en 1970

3.1.1. Modelización para el plasma

El plasma ha sido descrito por varios modelos teóricos, los más usados en la física del plasma son los modelos discretos, los modelos cinéticos continuos y los modelos de fluidos o hidrodinámicos.

3.1.2. Modelo cinético

Debido a que el plasma está compuesto por un gran número de partículas (cargadas y neutras), es razonable utilizar los métodos de la mecánica estadística para describir su comportamiento. Cuando la densidad de partículas del plasma es suficientemente grande, es conveniente utilizar una función de distribución promediada, la cual representa la densidad de partículas contenida en una región infinitesimal del espacio de fases (espacio cuyas coordenadas son posiciones y velocidades). La ecuación que gobierna la evolución temporal de las funciones de distribución es la ecuación de Boltzman. Cuando las colisiones son despreciables, la ecuación de Boltzman se reduce a la ecuación de Vlasov. Los modelos cinéticos suelen emplearse cuando la densidad numérica de partículas es tan grande que un modelo discreto resulta inabordable (7). Como se mencionó anteriormente, la ecuación que determina la evolución de la función de distribución es la conocida ecuación de Boltzman, que puede describirse de la siguiente forma (8):

$$\frac{\partial f_\alpha}{\partial t} + v \frac{\partial f_\alpha}{\partial x} + \frac{q_\alpha}{m_\alpha} \left(\vec{E} + \frac{\vec{v} \times \vec{B}}{c} \right) \frac{\partial f_\alpha}{\partial v} = \frac{\partial f_\alpha}{\partial t}_{col} \quad \text{Eq. 3.1}$$

Donde los dos primeros términos contienen el efecto debido a las colisiones. Los campos \vec{E} y \vec{B} deben calcularse utilizando las ecuaciones de Maxwell, descritas a continuación:

$$\nabla \cdot \vec{E} = 4\pi\rho_c \quad \nabla \times \vec{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad \nabla \times \vec{B} = \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} + \frac{4\pi}{c} \vec{J} \quad \nabla \cdot \vec{B} = 0 \quad \text{Eq. 3.2}$$

3.1.3. Modelo de fluidos o hidrodinámico

Partiendo de la ecuación de Boltzman es posible obtener ecuaciones que describen el comportamiento de un plasma considerado como fluido conductor. Los fluidos cargados interactúan a través de colisiones y de los campos generados, la interacción con el fluido neutro se debe sólo a colisiones. La evolución del fluido neutro puede determinarse utilizando la ecuación de Navier–Stokes.

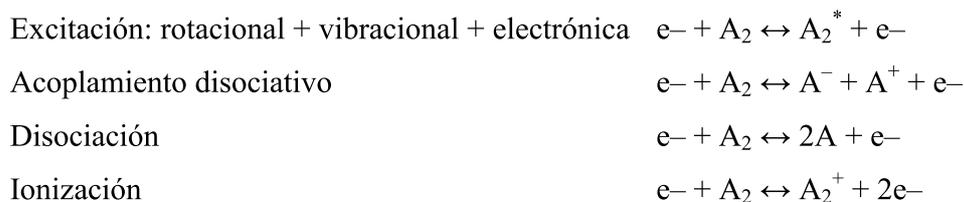
Este modelo es explicado por la Magneto Hidrodinámica (MHD) donde los campos magnéticos pueden inducir corrientes en un fluido conductor móvil creando fuerzas en el fluido y cambiando el campo magnético. El sistema de ecuaciones que describen la MHD son una combinación de las ecuaciones de Navier–Stokes y las ecuaciones de Maxwell. Estas ecuaciones diferenciales tienen que ser resueltas simultáneamente, analítica y numéricamente. La forma más simple es la MHD ideal donde se supone lo siguiente (9):

- El plasma se trata como un fluido homogéneo.
- El plasma es un conductor perfecto, por lo que posee una conductividad eléctrica infinita.
- El plasma tiene una viscosidad nula.

3.1.4. Colisiones en un plasma

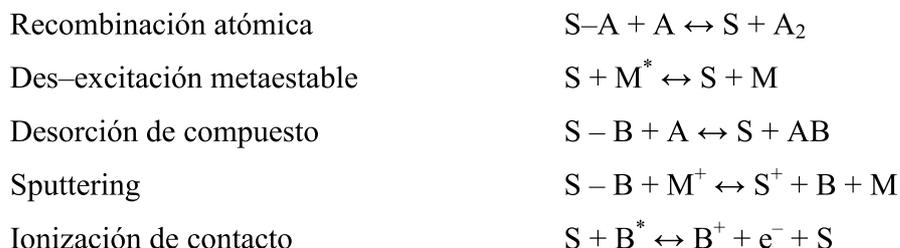
Algunos plasmas incluyen especies a temperaturas relativamente bajas, en estas condiciones las colisiones inelásticas adquieren importancia y permiten la creación de especies con una gran reactividad química (2).

3.1.5. Reacciones por colisión inelástica con electrones (2)

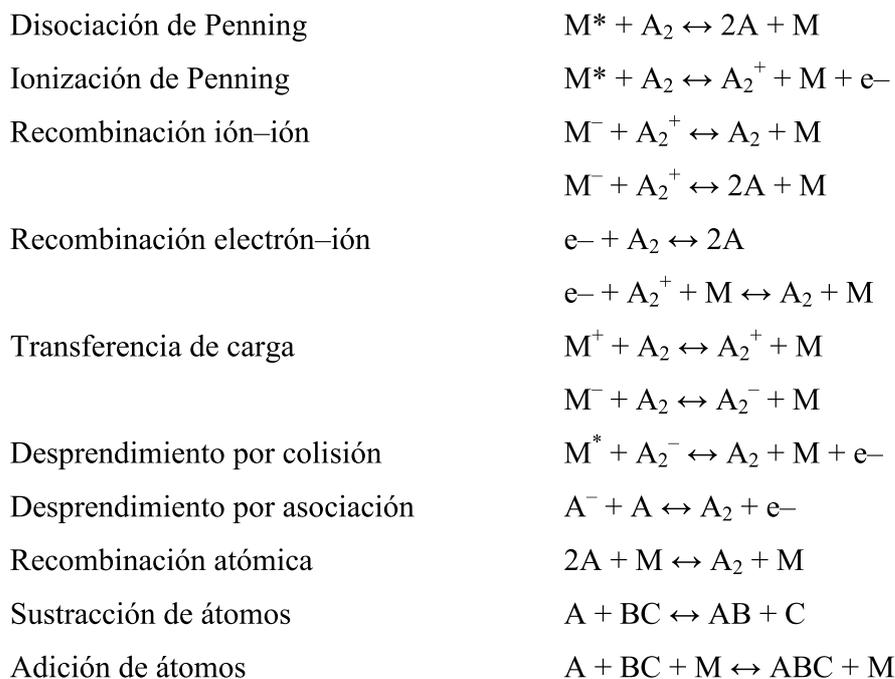




3.1.5.1. Reacciones heterogéneas con superficies



3.1.5.2. Reacciones por colisión inelástica entre partículas pesadas



Donde, M Gas inerte o sustrato
A, B, C Gases de la reacción
S Superficie sólida en contacto con el plasma

3.2. Procesos por plasma

El procesamiento por plasma se refiere a un número de técnicas que utilizan plasmas para modificación superficial o volumétrica de materiales. En el caso de procesos superficiales, influye tanto la deposición de un recubrimiento delgado sobre un sustrato como la modificación de las capas superficiales de un material alterando su morfología, limpieza o composición química. En ambos casos el objetivo de la modificación es adaptar de la manera más efectiva posible las propiedades superficiales del material tratado a sus requerimientos de comportamiento funcional.

3.2.1. Modificación superficial

La modificación superficial consta de una serie de procedimientos destinados a cambiar las propiedades externas de un material sin que las propiedades de volumen, composición química y estructural del material se vean afectadas.

La efectividad del tratamiento superficial depende del método de modificación superficial, del sustrato a modificar y material a depositar. Por lo tanto hay técnicas específicas para cada sustrato o recubrimiento (10). La selección de la técnica adecuada depende de diversos factores, como los requerimientos específicos de funcionamiento del material durante su vida útil, viabilidad económica, tecnológica, entre otros.

3.2.2. Recubrimientos por plasma

Es necesario estudiar exhaustivamente el sistema recubrimiento/sustrato y analizar separadamente cada parte para optimizar el material que se obtiene. La Figura 3.1 muestra un esquema general del sistema recubrimiento/sustrato en donde se enumeran las principales propiedades que han de tenerse en consideración especial (10).



Figura 3.1 Esquema general del binomio recubrimiento–substrato (10).

Las técnicas de obtención de capas delgadas son muy versátiles, ya que permiten la obtención del material en forma monocristalina, policristalina o amorfa sobre una gran variedad de sustratos. Las capas se pueden clasificar según el espesor (10):

- **Capa ultra fina:** capas con un espesor del orden de unos Å.
- **Capa muy fina:** capas con un espesor del orden de unos nm.
- **Capa fina:** espesor inferior a 5µm.
- **Capa gruesa:** espesor superior a 5µm.

En el proceso de deposición, una capa pasa por diferentes etapas como son la nucleación, la coalescencia de los núcleos y el crecimiento. El papel del sustrato no suele ser el de un simple soporte material, ya que algunas de sus propiedades influyen en la capa base desde los primeros momentos del crecimiento y se propaga, aunque se reduzcan a medida que aumenta el espesor de la capa. Por ejemplo, si el sustrato es monocristalino, su orientación se transmite a la capa si las condiciones del crecimiento lo permiten, especialmente la movilidad atómica superficial y la diferencia de parámetros de red entre capa y sustrato.

3.3. Técnicas de procesamiento por plasma

La clasificación de las técnicas de procesamiento por plasma no es trivial y existen diferentes criterios de acuerdo a la técnica empleada. Se puede tener un plasma a una

presión relativamente alta donde todas las especies tienen la misma temperatura, en este caso se denomina plasma térmico y es típicamente empleado en los procesos de deposición por proyección de material o de corte y soldadura. Si se tiene un plasma a baja presión – donde los electrones libres no están en equilibrio térmico con las especies pesadas –, se considera que es un plasma frío “fuera de equilibrio” o de “baja densidad” (11). La Figura 3.2 presenta los espesores alcanzados con diferentes tecnologías de recubrimientos.

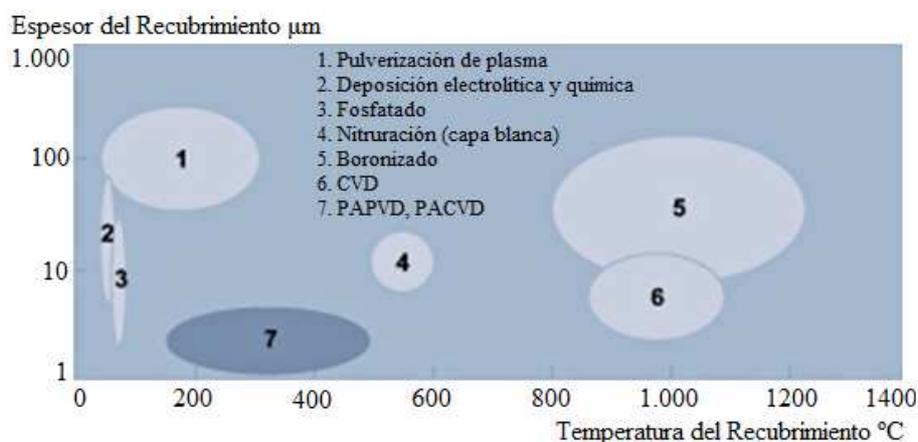


Figura 3.2 Espesores y temperaturas alcanzadas con diferentes tecnologías de recubrimientos (12).

La Figura 3.3 muestra algunas técnicas de procesamiento por plasma. A continuación se hará énfasis en la técnica CVD y sus derivaciones.

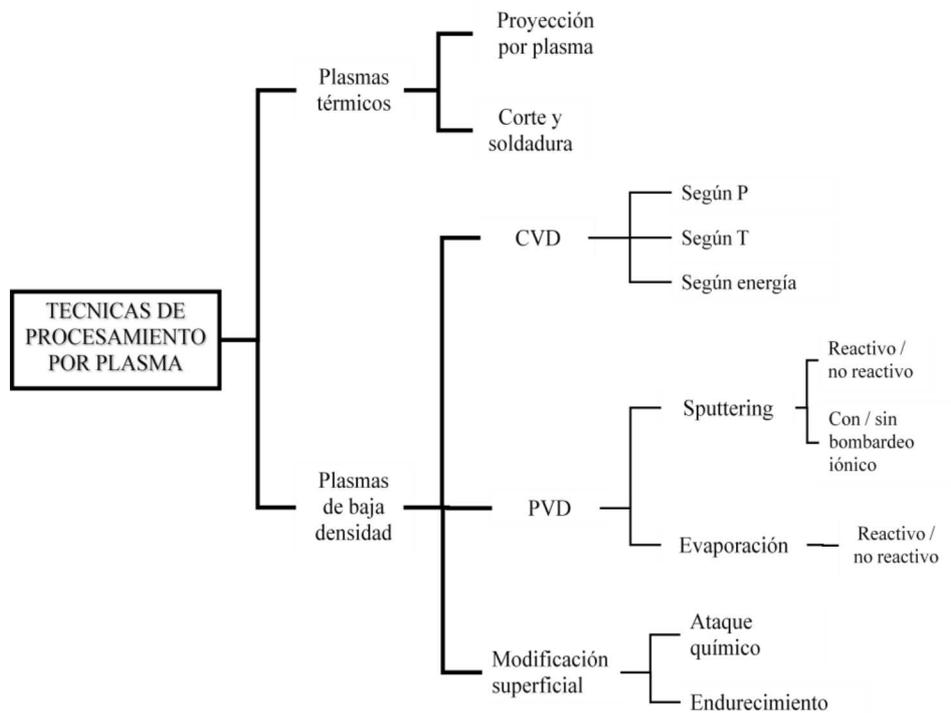


Figura 3.3 Técnicas de procesamiento por plasma (10).

3.3.1. CVD Térmico

La temperatura necesaria para la síntesis y deposición del material es proporcionada mediante calentamiento resistivo, no obstante, la transformación y/o deterioro del sustrato debido a las altas temperaturas empleadas ha obligado al desarrollo de otros procesos, como LPCVD (Laser Chemical Vapor Deposition), PACVD (Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition) y MWCVD (2). La Figura 3.4 muestra el esquema de un proceso CVD.

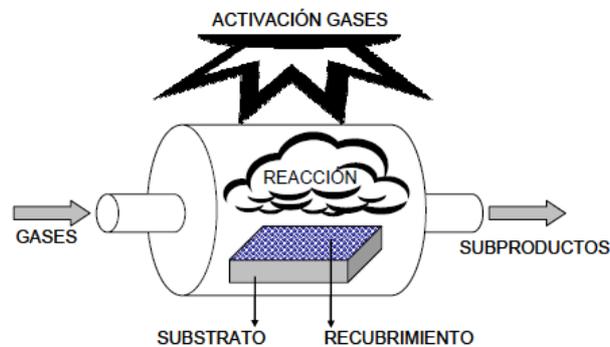


Figura 3.4 Representación esquemática de un proceso CVD (13).

Existen varias fuentes de calentamiento en CVD (14):

- **Placa Caliente:** el sustrato está en contacto directo con la placa que puede ser calentada resistiva o inductivamente.
- **Calor radiante:** el sustrato es calentado por una técnica radiación térmica u óptica (láser).
- **Calentamiento de un sustrato conductivo:** los sustratos pueden ser calentados resistivamente o por inducción RF.

Los reactores CVD pueden ser de pared fría o de pared caliente (15), en los primeros, el calentamiento de los sustratos se realiza directamente, la ventaja de éstos, es que aparte de consumir menos energía, la reacción de deposición tiene lugar preferiblemente sobre los sustratos permitiendo un mejor control de la cinética de la reacción de deposición. En los reactores de pared caliente, el calentamiento se efectúa mediante un horno que rodea el reactor, éste presenta algunos inconvenientes asociados a la formación de depósitos no deseados en las paredes. La homogeneidad de la temperatura en una amplia zona del reactor facilita la deposición sobre un gran número de muestras.

3.4. Termodinámica de los procesos CVD

El análisis teórico de los procesos CVD es fundamental para poder evaluar las condiciones experimentales de cada técnica y también explicar las características de la capa obtenida. El estudio del sistema se lleva a cabo tanto desde el punto de vista cinético como termodinámico, con el fin de predecir las reacciones químicas, la composición y estructura del recubrimiento.

La reacción principal de los procesos de CVD es la responsable de la deposición de determinados elementos o compuestos en la superficie del sustrato. En el equilibrio químico, esta reacción está gobernada por criterios termodinámicos, mientras que los procesos controlados por la cinética son los de transporte y la propia velocidad de reacción

(16). La reacción sobre el sustrato tendrá lugar si termodinámicamente es favorable, es decir, si la variación de la energía libre de Gibbs entre reactivos y productos es negativa. Con el fin de calcular ese cambio de energía libre de Gibbs, ΔG_r , es necesario conocer las propiedades termodinámicas de cada componente implicado en la reacción, en especial sus energías libres Gibbs de formación, ΔG_f . El incremento de energía libre Gibbs estándar en la reacción ΔG_r° , se expresa según la ecuación (17).

$$\Delta G_r^\circ = \Sigma \Delta G_f^\circ \text{ productos} - \Sigma \Delta G_f^\circ \text{ reactivos} \quad \text{Eq. 3.3}$$

La energía libre de Gibbs de formación no adopta un valor fijo, ya que varía en función de determinados parámetros como el tipo de reactivo, concentración, presión y temperatura de operación. Se relacionan según la ecuación 3.4:

$$\Delta G_r = \Delta G_r^\circ + RT \ln Q \quad \text{Eq. 3.4}$$

ΔG_r° viene expresado según la siguiente ecuación:

$$\Delta G_r^\circ = \sum_i Z_i \Delta G_{f,i}^\circ \quad \text{Eq. 3.5}$$

Donde: Z_i es el coeficiente estequiométrico de i especies en la reacción CVD (negativo para reactivos y positivo para los productos). $\Delta G_{f,i}^\circ$ es la Energía libre de formación estándar a temperatura T y presión atmosférica.

El análisis termodinámico indica en qué manera evolucionará el sistema y cuáles serán los depósitos más estables a unas condiciones determinadas de temperatura, presión y cantidad de reactantes.

3.5. Modelo de reacciones CVD

Aparte de las consideraciones termodinámicas, es importante conocer cómo evolucionan los procesos de generación de los precursores gaseosos y la reacción sobre la superficie del sustrato. La Figura 3.5 y 3.6 ilustran las etapas del crecimiento de recubrimientos mediante la técnica CVD, señalando las etapas de adsorción, difusión, reacción y crecimiento de la película (10).

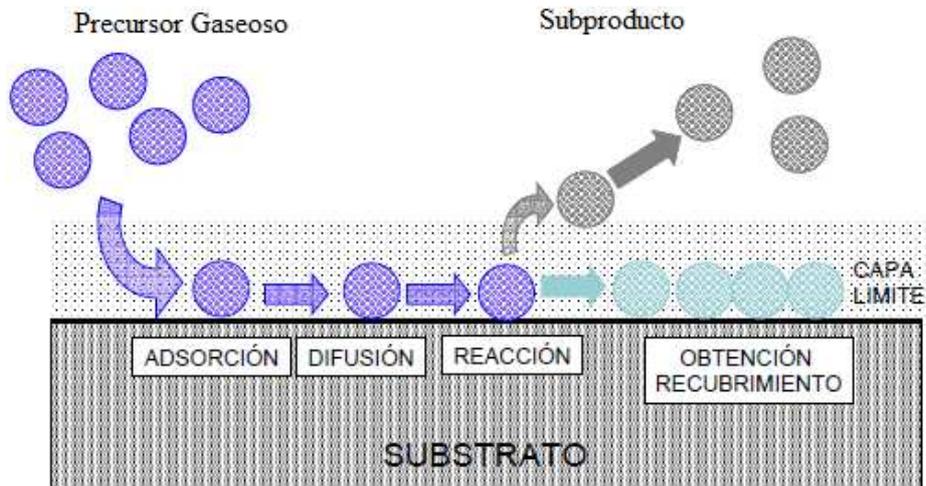


Figura 3.5 Secuencia de las etapas fundamentales que tienen lugar en la superficie del sustrato durante el proceso CVD (10).

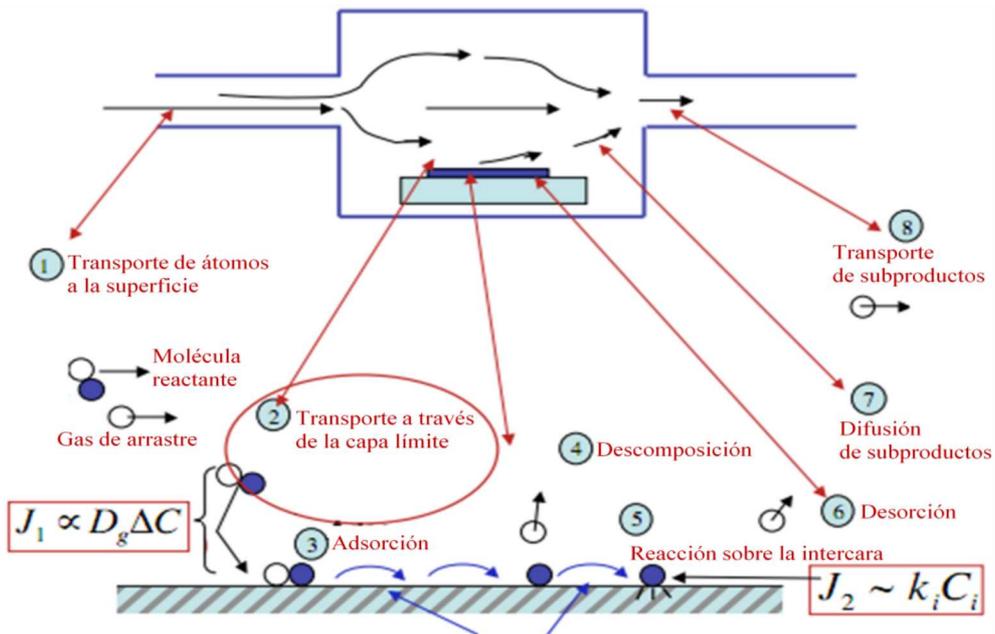


Figura 3.6 Modelo de reacciones CVD (18).

Las etapas más importantes en las que se puede dividir el proceso CVD son las siguientes:

3.5.1. Transporte de átomos hacia la superficie

La deposición se realiza a partir de gases precursores que reaccionan en la superficie para dar un nuevo compuesto que será la capa delgada, por lo tanto, hay que estudiar el transporte de los gases precursores en el reactor los cuales están sujetos a las leyes del movimiento de fluidos (10). Durante el proceso de deposición, el flujo de gases que se mueven en el interior del reactor es complejo ya que en el fenómeno de transporte de los gases precursores hacia la superficie del substrato influyen tanto la dinámica de fluidos como el transporte de materia según la ley de Fick (19).

Las capas del fluido cercanas a la superficie adquieren una menor velocidad de desplazamiento que el resto, se forma así la capa límite del fluido en contacto con el substrato y las paredes del reactor. En caso de flujo laminar, la velocidad del gas en la superficie del substrato es cero, definiéndose la capa límite como la zona en la cual la velocidad del gas decrece hasta ese valor (19). Por tanto, el transporte de los reactivos hacia el substrato en el interior del reactor se realiza mediante un fenómeno de difusión a través de la capa límite. La figura 3.7 ilustra el fenómeno de la capa límite (δ), donde la velocidad, presión y temperatura serán diferentes al resto del fluido.

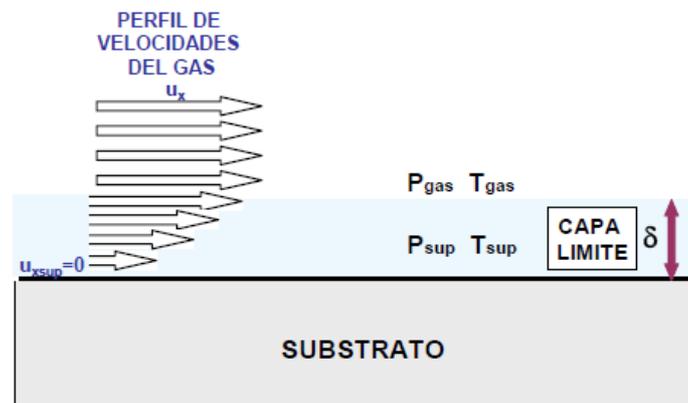


Figura 3.7 Movimiento del gas de reacción cerca de la superficie del substrato con formación de la capa límite (10).

El espesor de la capa límite es inversamente proporcional a la raíz cuadrada del número de Reynolds (Re) como muestra la ecuación 3.6. (20)

$$\delta = \sqrt{\frac{x}{Re}}; Re = \frac{\rho u_x}{\mu} \quad \text{Eq. 3.6}$$

Donde ρ es la densidad del gas, μ la viscosidad del gas y u_x es la componente de velocidad del gas en la dirección x .

Las moléculas de los precursores gaseosos han de atravesar la capa límite y en ella, la velocidad de transferencia de masa es directamente proporcional a la diferencia de concentración. La ecuación 3.7 describe así la primera Ley de Fick, $N = D_g \nabla C$, que aplicado a un sistema de un gradiente principal sobre un eje, e integrando queda (20):

$$N = \frac{D_g(c_g - c_s)}{\delta} \quad \text{Eq. 3.7}$$

Siendo D_g el coeficiente de difusión del medio, c_g y c_s las concentraciones en el gas y en la superficie respectivamente y δ el espesor de la capa límite. $1/k_g$ es la resistencia específica, que también puede ser expresado como:

$$\frac{\delta}{D_g} = \frac{1}{k_g} \quad \text{Eq. 3.8}$$

Sustituyendo la ecuación 3.8 en 3.7 y aplicando la ecuación de gases resulta la velocidad de transferencia del material, así:

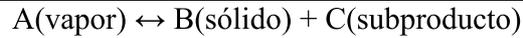
$$N = \frac{C_g - C_s}{1/k_g} = k_g \frac{p_g - p_s}{RT} \quad \text{Eq. 3.9}$$

3.5.2. Adsorción y difusión del gas sobre la superficie del sustrato

Cuando las moléculas del gas precursor llegan al sustrato, éstas son adsorbidas en la superficie del material y pueden moverse sobre ella mediante procesos de difusión superficial. Tanto la adsorción como la movilidad superficial son fenómenos lentos y activados térmicamente (19). En general, a bajas temperaturas, la adsorción de moléculas de gas, así como su movilidad sobre la superficie son bajas, y por tanto, constituyen un factor determinante en la velocidad de deposición.

3.5.3. Reacción sobre la intercara

Suponiendo la reacción química en la superficie del substrato:



La velocidad de reacción r_{reac} sigue generalmente una cinética de primer orden, según la ecuación 3.10 (21):

$$r_{reac} = k \cdot N_{ads} = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \cdot N_{ads} \quad \text{Eq. 3.10}$$

Donde:

k : constante cinética de primer orden.

N_{ads} : número de especies adsorbidas en la superficie.

k_0 : factor de frecuencia.

E_a : energía de activación.

R : constante de los gases.

T : temperatura absoluta del proceso.

3.5.4. Desorción y transporte de subproductos

Tras la reacción química sobre la superficie del substrato se obtiene el recubrimiento, pero el subproducto generado debe desorberse de la superficie y posteriormente atravesar la capa límite para su incorporación al flujo de gases. La desorción está caracterizada por la velocidad de desorción, se debe considerar la posible readsorción del subproducto en la superficie del substrato (22). Si se considera la posterior difusión del producto a través de la capa límite para alcanzar el flujo de gases, esta difusión también se realiza con una cierta velocidad. Generalmente, en los procesos de CVD las etapas de desorción y transporte a través de la capa límite no suponen una limitación en la velocidad de reacción.

3.5.5. Nucleación y crecimiento del recubrimiento

La velocidad de reacción del proceso CVD también puede estar determinada por la velocidad de nucleación de las partículas que forman el recubrimiento. La formación de núcleos del recubrimiento se verá favorecida en aquellas zonas de la superficie del material

donde la formación de enlaces sea más fuerte (22). A partir de un tamaño de núcleo crítico, se favorece su crecimiento más que la formación de nuevos núcleos, lo que conlleva a su coalescencia con formación del depósito.

3.5.6. Cinética total del proceso

Generalmente en los procesos CVD las etapas controladas del proceso son la reacción en la superficie y el transporte de los reactantes a través de la capa límite. El predominio de un factor u otro está afectado por las condiciones del proceso, tales como la presión del reactor, la temperatura, el flujo, proporción de los reactivos, la naturaleza del sustrato, la geometría del sistema, etc.

3.6. Reactores de deposición química de vapor.

3.6.1. Reactores de deposición química asistida por plasma – PACVD

La presencia de una descarga eléctrica en el interior del reactor hace que las moléculas de los gases pasen a estados de energía elevada favoreciendo la velocidad de reacción. Generalmente estas descargas se hacen con fuentes de corriente alterna de alta frecuencia a fin de aumentar la eficiencia del proceso de deposición (2). En la técnica PACVD comúnmente se trabaja a bajas presiones (0.01–1 Torr), la temperatura de operación suele ser más baja ($< 350^{\circ}\text{C}$) que la utilizada en técnicas activadas térmicamente. Es necesario llegar a una presión de fondo baja ya que la transferencia de energía de electrones a partículas pesadas vía colisiones inelásticas es muy lenta debido a la gran diferencia de masa, en consecuencia, a baja presión (baja frecuencia de colisión) los electrones pueden acumular suficiente energía para producir ionización y excitación en las colisiones con partículas pesadas (8). De esta forma es posible generar especies muy reactivas que intervienen en reacciones químicas e interactúan con superficies (8). La Figura 3.8 muestra el esquema general de un reactor PACVD.

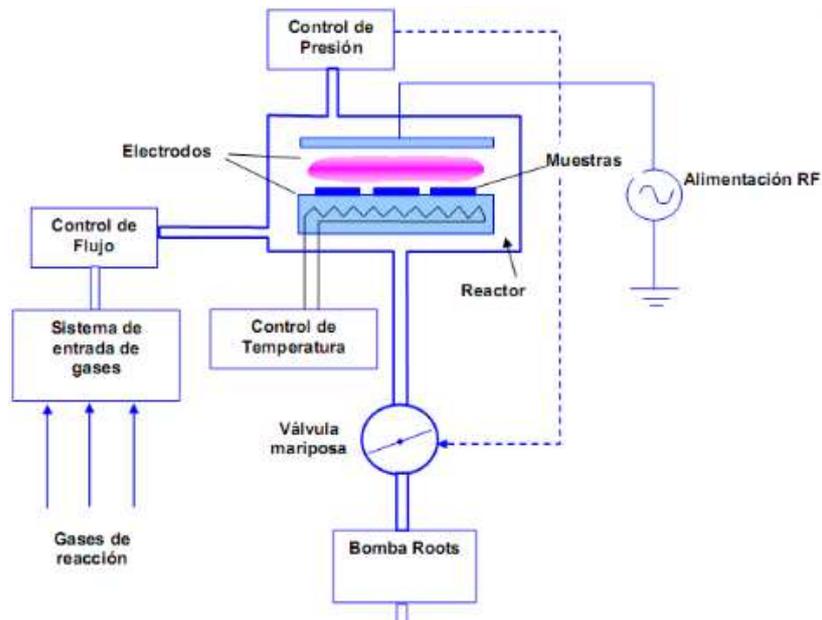


Figura 3.8 Esquema general de un reactor PACVD (10).

Existe una gran variedad de materiales cuya deposición se realiza por PACVD. La Tabla 3.1 (2), muestra algunos materiales depositados por dicha técnica.

Tabla 3.1 Ejemplos de materiales depositados por plasma CVD y aplicaciones (2).

Material	Precusores gaseosos	Temperatura (°C)	Aplicación
a-Si	SiH ₄ -H ₂	250	Semiconductor fotovoltaico.
Si epitaxial	SiH ₄	750	Semiconductor.
TiN	TiCl ₄ -N ₂ -NH ₃	350	Herramientas de corte.
DLC	CH ₄ -H ₂ Hidrocarburos	300	Desgaste, corrosión, óptica, decorativo.

Es esencial realizar un control de variables como el voltaje *bias*, frecuencia, espacio entre electrodos, presiones parciales de los reactivos, presión del sistema, temperatura del sustrato, geometría del reactor, flujo de gases, tipo de gases de arrastre, posicionamiento del sustrato, entre otras.

3.6.2. Reactores de deposición química asistida por microondas–MWCVD

La descarga se crea a partir de campos electromagnéticos los cuales son generados en el interior del reactor mediante antenas o mediante acoplamiento directo de la guía de ondas. Para los reactores MWCVD el plasma es directamente generado por microondas, se utiliza particularmente en casos donde los substratos tienen propiedades ferromagnéticas y la interacción con los campos magnéticos fuertes del ECR (Electron Cyclotron Resonance) hacen difícil el posicionamiento y manejo de las muestras en la cámara (23). Generalmente la presión de trabajo es de 0.1–10 Torr, la temperatura del substrato va desde 200 a 550 °C, operan a una frecuencia estándar de 2.45 GHz y una potencia de 300–1500 W (2). Los gases precursores ingresan por la parte superior del tubo y en la región de microondas se producen las especies activas, las cuales son llevadas a la zona de trabajo por difusión a través del flujo de gas neutro.

Entre los diferentes tipos de plasmas a baja presión, las descargas de microondas (MW) ofrecen algunas ventajas respecto a las descargas RF o descargas DC. En primer lugar, los plasmas de MW están libres de electrodos de modo que se elimina cualquier tipo de contaminación en las capas como consecuencia de la presencia de estos. Por otra parte, el uso de MW como fuente de excitación de la descarga permite crear volúmenes de plasmas muy elevados con altas densidades electrónicas. Además, al ser descargas de frecuencia muy elevada el efecto de los campos electromagnéticos sobre los iones es prácticamente nulo debido a la gran inercia de estos. La Figura 3.9 muestra el esquema general de un reactor MWCVD.

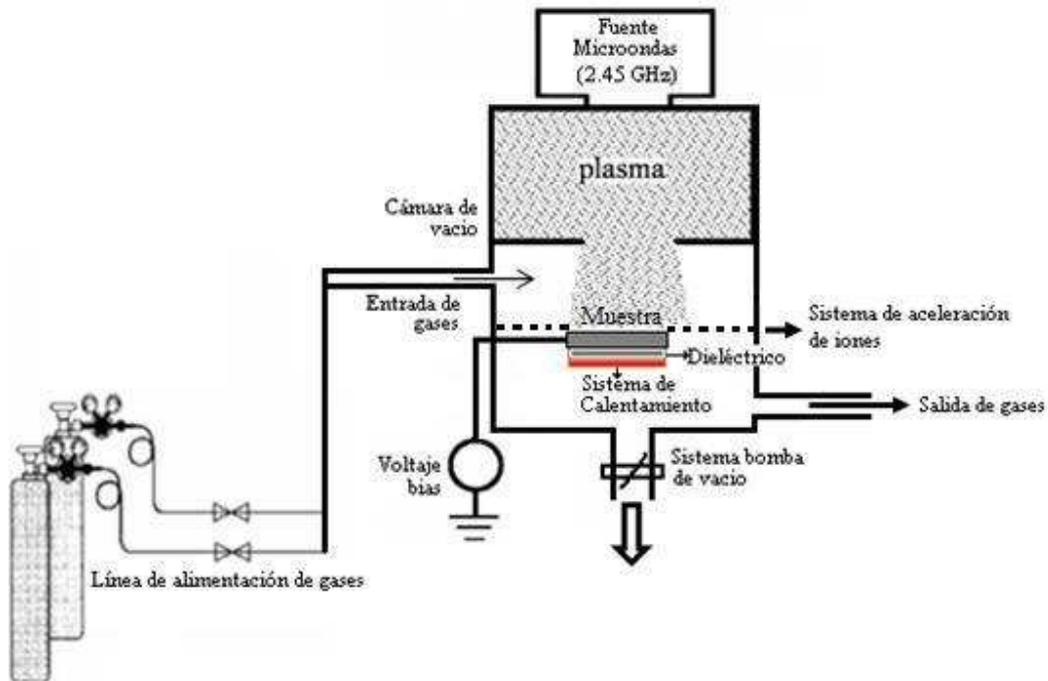


Figura 3.9 Esquema general de un reactor MWCVD (24).

3.7. Películas delgadas a base de Carbón

El carbono se encuentra entre los elementos de más interés de la tabla periódica. Gracias a su estudio fueron descubiertas sus dos formas alotrópicas más conocidas: grafito y diamante, posteriormente los fullerenos, los nanotubos de carbón (CNT) y el grafeno. Éstos cuentan con diferentes características y propiedades físicas que pueden explicarse al comparar los distintos arreglos espaciales de los átomos de carbono en uno y otro (25). Mientras el diamante es el material natural más duro que se conoce, el grafito es negro, opaco y blando. Debido a estas propiedades y sus diferencias de costos, los investigadores se dieron a la tarea de sintetizar materiales como el diamante.

Los métodos utilizados para producir películas de carbón podrían dividirse en dos grandes grupos: aquellos que realizan el depósito a partir de un plasma generado en la región próxima al sustrato (técnicas PACVD) y los que utilizan un haz de iones. En los primeros,

se utiliza como material precursor un gas de algún compuesto a base de carbón³ para generar un plasma rico en iones tipo C, CH, CO, entre otros (26).

El Carbono puede presentar tres tipos de hibridaciones: sp^3 , sp^2 , y sp^1 (27):

- En la configuración sp^3 , el átomo de carbón forma cuatro orbitales híbridos sp^3 y se une a otros mediante cuatro enlaces covalentes (σ).
- En la configuración sp^2 , el átomo de carbón forma tres orbitales híbridos sp^2 para ligarse mediante enlaces σ , mientras que el cuarto orbital forma un enlace π , con un orbital π vecino.
- En la configuración sp^1 hay dos ligaduras σ a lo largo del eje x, y dos enlace π en el plano perpendicular a este (yz).

3.7.1. Carbón tipo Diamante – DLC

A mediados de la década del cincuenta se desarrolló un sistema para producir diamante en forma industrial debido a sus excepcionales propiedades⁴. Inicialmente se recristalizaba el grafito en presencia de solventes catalizadores a alta presión y alta temperatura (50–100 KBar y 1500–2000 °C) (1). Por este método, se obtuvo partículas del orden de 0.05–1mm. A finales de los 70's comenzó a desarrollarse diferentes métodos, uno de los más simples, menos costosos y que han generado resultados con más éxito es la técnica CVD.

Como se mencionó anteriormente, el carbono puede presentar tres tipos de hibridaciones sp^3 , sp^2 y sp^1 (27). En el carbono amorfo predominan las hibridaciones tipo sp^3 y sp^2 , sin embargo, dependiendo del método y los parámetros de depósito se modifican las propiedades del material. A fin de establecer una clasificación ordenada de las distintas formas del carbono amorfo, se presenta el diagrama de fase mostrado en la Figura 3.10 donde puede verse que otro factor influyente es el contenido de hidrógeno del material (1).

³ Metano, acetileno, propano, dióxido de carbono, entre otros.

⁴ El material más duro que se conoce, tiene el menor coeficiente de expansión térmica, es químicamente inerte y resistente al desgaste, ofrece una fricción mínima, tiene alta conductividad térmica, es eléctricamente aislante y ópticamente transparente desde el UV hasta el IR (73)

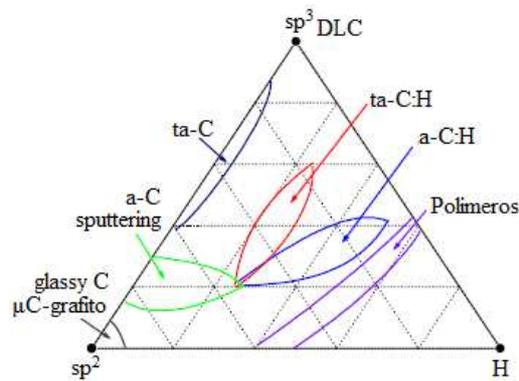


Figura 3.10 Diagrama de fase ternario del a-C (27).

En principio el término DLC se utilizó para denominar a cualquier tipo de carbono amorfo, sin embargo, éste se ha reservado para aquellas estructuras donde los átomos se encuentran casi exclusivamente con hibridaciones tipo sp^3 . Por el contrario, cuando casi todos los átomos presentan hibridación sp^2 las propiedades del material son semejantes a las del grafito y se lo denomina *glassy carbon*. En estos materiales se ha observado que los átomos comienzan a organizarse formando pequeños cristales de grafito, constituyendo el grafito microcristalino (μ C-grafito). Aquellos materiales que presentan ambos tipos de hibridaciones fueron denominados, en un principio a-C. Sin embargo, el estudio de sus propiedades mostró claras diferencias relacionadas al porcentaje de cada tipo de enlace. Aquellos materiales donde la hibridación tipo sp^3 alcanza o supera el 80%, presentan mayor dureza y reciben el nombre de carbono tetraédrico (ta-C), mientras que aquellos, donde el porcentaje de sp^3 es menor al 70%, siguen siendo denominados a-C o carbono amorfo (27). Por otra parte, un carbono amorfo hidrogenado, tiene un contenido de hidrógeno entre 10–50%. A pesar de esto, pueden encontrarse algunos con contenido de enlaces sp^3 superior al 80 % (ta-CH) o inferiores (a-C:H) (1). La Tabla 3.2 muestra las propiedades de algunos materiales carbonados.

Tabla 3.2 Propiedades destacadas de materiales carbonáceos naturales (diamante y grafito) y películas obtenidas por diferentes métodos (1).

	Diamante	Grafito	ta-C	a-C
Porcentaje sp^3	100%	0%	>80%	70–95%
Cristalinidad	Diamante	Hexagonal	Amorfo	Amorfo
Densidad [$g.cm^{-3}$]	3.52	2.3	2.9	2.1
Resistividad [$\Omega.cm$]	10^{16}	10^{-2}	3×10^{11}	1.3×10^2
Gap óptico [eV]	5.5	0	2.5	3.1
Modulo elástico [GPa]	1000–1200	686	800	141
Dureza [GPa]	120	17	60–100	15
Estabilidad térmica	>700°C	>700°C	>700	

3.7.2. Nanotubos de Carbón – CNTs

El descubrimiento experimental de los nanotubos de carbono fue hecho en 1991 cuando Sumio Iijima, del laboratorio de Investigación Fundamental NEC en Tsukuba, observaba unas extrañas fibras nanoscópicas (28). Los primeros nanotubos de carbono que observó Iijima se denominaron nanotubos de paredes múltiples (*Multi-Walled Nanotubes MWNT*), cada uno contenía cierto número de cilindros huecos de átomos de carbono concéntricos. Dos años después, Iijima y Donald Bethune de IBM (29), crearon simultáneamente nanotubos de pared única (*Single-Walled Nanotubes SWNT*) formados por una sola capa de átomos de carbono. El modelo de pared única tiene un nanómetro aproximado de diámetro, puede medir miles de nanómetros de longitud. En los CNTs los átomos se disponen en anillos hexagonales, la misma estructura que caracteriza al grafito, de hecho un nanotubo parece una lámina de grafito enrollada en un cilindro sin costuras. Una de las particularidades más importantes del grafito y que lo ubican como material de gran interés para las ingenierías es que éste pertenece al grupo restringido de los semimetales. Combinando las propiedades semimetálicas del grafito con las reglas de selección de los niveles de energía en el nanotubo, se logra obtener materiales conductores (30).

Los átomos de carbono en presencia de otros átomos tienden a realizar enlaces covalentes, a esta acción se le llama hibridación del átomo (31). El carbono tiene seis electrones ocupando los orbitales $1s^2$, $2s^2$ y $2p^2$. El orbital $1s^2$ está ligado al átomo, mientras que $2s^2$ y $2p^2$ son los menos ligados, los cuales son los orbitales disponibles para realizar enlaces covalentes, para los CNTs interesa la hibridación sp^2 ya que corresponde a la forma geométrica como se conectan los átomos de carbono.

En sí, los CNTs son estructuras que se componen de láminas de grafeno enrolladas sobre sí mismas, consisten en dos partes estructurales: la primera es el flanco o superficie cilíndrica que constituye el cuerpo del nanotubo y se trata de una capa de grafeno de cierto tamaño que se envuelve en una dirección determinada para formar un cilindro. La segunda parte estructural de un nanotubo es la tapa o casquillo en donde se substituyen algunos anillos hexagonales por pentagonales para obtener la curvatura necesaria para que la estructura se cierre, sin embargo, los CNTs pueden presentarse abiertos. La simetría estructural de los CNTs puede clasificarse en tres tipos de acuerdo al arreglo atómico (orientación) de la hoja de grafeno con respecto al eje del tubo. Y éstos son: los CNTs tipo sillón (armchair), los tipo “zig-zag” y los tipo “quiral” (32).

La manera en la que se describen a los CNTs es mediante la pareja de números enteros (n,m) , los cuales forman parte de una combinación lineal de los vectores unitarios definidos sobre una capa de grafeno cuya magnitud representa la circunferencia del nanotubo, de tal forma que los nanotubos tipo “sillón” se describen por parejas de enteros iguales, es decir, por vectores de la forma (n,n) . Para los tipo “zig-zag” se tiene que el entero m es fijo e igual a cero por lo que tendremos pares del tipo $(n,0)$ y para los tipo “quiral” tienen el resto de combinaciones sin caer dentro de las anteriores. En la Figura 3.11 se aprecian las diferentes configuraciones del los SWNT.

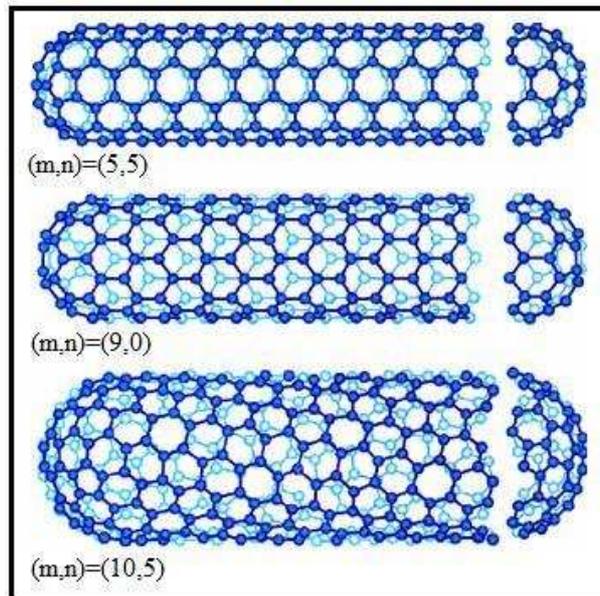


Figura 3.11 Clasificación de los CNTs de pared simple (32).

Los CNTs se caracterizan por ser estructuras ligeras, presentan una alta resistencia mecánica lo que los hace buenos candidatos para el reforzamiento estructural de materiales, tienen una gran elasticidad, son muy resistentes a la tracción, son materiales porosos lo que los hace buenos candidatos para su uso como medio de almacenamientos de gases como el hidrógeno. Pueden ser semiconductores o metálicos, tiene una alta capacidad de emisión de electrones, por el fenómeno de emisión de campo, a menores voltajes en comparación con los emisores que actualmente se emplean, incluso presentan ventajas superiores a los cristales líquidos usados en pantallas planas (33). La tabla 3.3 enumera las principales propiedades de los CNTs.

Tabla 3.3 Propiedades físicas de los CNTs (34).

Propiedad	Nanotubos de pared única
Tamaño	\varnothing 0.6 a 1.9 nm
Densidad	$1.33 - 1.40 \frac{g}{cm^2}$
Resistencia a la tracción	45 GPa
Elasticidad	Pueden doblarse a grande ángulos y vuelven a su estado original sin daño.
Densidad de corriente	Estimada en mil millones de amperes por centímetro cuadrado.
Emisión de campo	Pueden activar fósforos con 1–3 V si los electrodos están espaciados una micra.
Estabilidad térmica	Estable aún a 2.800°C en el vacío, y 750°C en el aire.

Los CNT se sintetizan típicamente por tres técnicas: descarga de arco eléctrico, ablación láser y depósito por vapor químico. En la descarga de arco se produce un arco eléctrico entre dos electrodos de grafito provocando con ello su vaporización a partir de lo cual se sintetizan los CNT. Con esta técnica se pueden obtener SWNT o MWNT en cantidades considerables pero con muchas impurezas. Con ablación láser, un láser de alta potencia actúa sobre un blanco de carbono de volumen definido y de su vaporación, combinado con gases inertes como el argón, los CNTs son sintetizados aunque en menor cantidad que por descarga de arco. Por otra parte, el método CVD produce MWNT o SWNT de baja calidad estructural, es decir, tienen defectos estructurales pero son químicamente puros. Los SWNT que se producen por este método tienen diámetros muy grandes, ya que no son fáciles de controlar, pero el método en si es muy sencillo para la producción a gran escala (33).

3.8. Técnicas de Caracterización

3.8.1. SPM –Scanning Probe Microscopy

La microscopía SPM consiste en aproximar una sonda a la superficie que se quiera visualizar, la punta se mueve sobre la superficie, obteniendo así un mapa de esta interacción y por lo tanto, una imagen de la muestra en estudio. En función de la interacción que se utilice se generan diversos microscopios que abarcan esta técnica. Así, el microscopio de efecto túnel STM (*Scanning Tunnelling Microscope*) mide la corriente eléctrica que aparece entre punta y muestra cuando se aplica una diferencia de potencial entre ambas. El microscopio de fuerza atómica AFM (*Atomic Force Microscope*) mide las fuerzas de la interacción que haya entre punta y muestra cuando se encuentran próximas. El microscopio de fuerzas magnéticas MFM (*Magnetic Force Microscope*) es una variante del AFM donde se mide la interacción magnética. El microscopio óptico de campo cercano SNOM (*Scanning Near-Field Optical Microscope*) mide la luz evanescente reflejada o transmitida por la muestra. El hecho de que todos estos parámetros de interacción decaigan rápidamente con la distancia, hace necesario que la distancia entre punta y muestra en estos microscopios sea del orden de nanómetros y es lo que hace que estas técnicas sean tan sensibles a pequeñas vibraciones y ruidos, pero por otro lado, es lo que proporciona la altísima resolución que se obtiene (35).

3.8.1.1. AFM – Atomic Force Microscopy

El AFM es una técnica de medida superficial que se basa en la interacción de una punta con la superficie de la muestra. Esta técnica permite el análisis superficial de muestras con resolución nanométrica e incluso atómica. Como principal ventaja tiene la posibilidad de hacer medidas sin ningún tratamiento previo de la muestra a medir y sin la necesidad de emplear vacío (36). La microscopía AFM sondea la superficie de una muestra con una punta muy aguda (menos de 100 Å de diámetro), ésta se localiza al final del brazo del cantilever de 100–200 µm de largo. La fuerza entre la punta y la superficie de la muestra

hace que el cantilever se doble o flexione, para ello un detector mide esta flexión que ocurre conforme la punta barre la superficie y con ello se obtiene un mapa topográfico.

El AFM opera en diferentes modos: AFM de no contacto (AFM-NC), AFM de contacto (AFM-C) y el Tapping mode.

El modo AFN-NC excita el cantilever cerca de su frecuencia de resonancia de modo que vibre cerca de la superficie de la muestra a una distancia comprendida entre 10 y 100 Å. La sensibilidad de la técnica proviene de la frecuencia de resonancia del cantilever el cual vibra a frecuencias de 100 a 400 kHz y amplitudes de 10 a 100 Å, cuando se acerca la punta a la superficie se detectan cambios en la frecuencia de resonancia o en la amplitud. Ésta técnica se utiliza cuando no se quiere deteriorar la superficie a medir. La fuerza que ejerce la punta sobre la muestra es muy baja 10^{-12} N, mide la topografía de acuerdo a las fuerzas de Van der Waals que existen entre la superficie de la muestra y la punta, sin embargo, una de las desventajas de la técnica es que para altas resoluciones se requiere que la punta se sitúe muy cerca de la superficie, el barrido ha de ser muy lento para no perder el “contacto” con la muestra a analizar, la oscilación de la punta se puede ver frenada por la existencia de capas de agua/contaminación y éstas gotas se pueden confundir con la topografía de la muestra.

Para el modo AFM-C la sonda mantiene un contacto físico con la muestra, conforme la punta barre la superficie la fuerza de contacto origina la flexión del cantilever de modo que éste se adapta a la superficie topográfica de la muestra. Como resultado, en el modo de AFM-C las fuerzas de van der Waals se equilibran con cualquier otra fuerza que intente mantener juntos los átomos. Por tanto, cuando el cantilever empuja a la punta hacia la muestra, este se flexiona forzando a los átomos de la punta y la muestra a permanecer juntos. La magnitud de la fuerza total que se ejerce sobre la muestra varía entre 10^{-8} y 10^{-6} N. Para obtener una imagen gráfica de la superficie se detecta la posición del cantilever mediante el empleo de técnicas ópticas. Una radiación láser incide sobre el dorso especular del cantilever, y de ahí se refleja sobre un fotodetector sensible a la posición. La relación entre la longitud del camino recorrido por la radiación láser entre el cantilever y el detector,

y la longitud propia del cantilever origina una amplificación mecánica. Como resultado el sistema puede detectar movimientos verticales de la punta del cantilever inferiores a los Å. Se puede trabajar en modo de fuerza constante o modo de altura constante (37). La Figura 3.12 muestra un esquema general de un AFM.

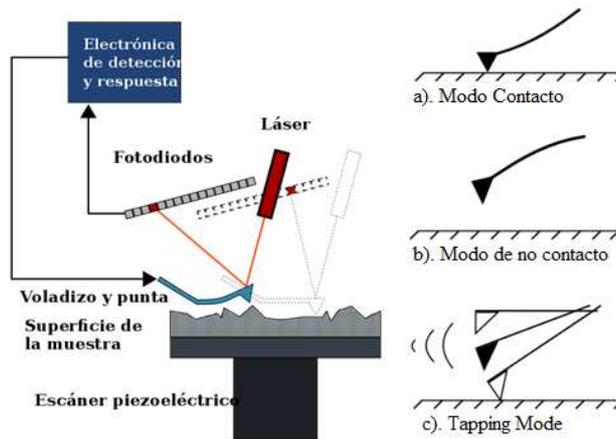


Figura 3.12 Diagrama esquemático de un AFM. Diferentes modos de operación (38).

3.8.1.2. SSRM – Scanning Spreading Resistance Microscopy

A través de un SSRM se puede analizar la resistividad en la superficie de las muestras, es una técnica basada en el modo AFM-C que requiere una punta conductora (39). En este caso, la corriente detectada al polarizar la punta será proporcional a la resistividad de la superficie, permitiendo estudiar la distribución de portadores de carga y la composición química. Comúnmente para las medidas SSRM se emplean puntas de Si con un recubrimiento de Pt-Ir, con frecuencia de resonancia ~ 75 kHz y constante de fuerza ~ 3.5 N/m.

La principal característica de la técnica microscópica SSRM es la fuerza empleada ($> \mu\text{N}$) para realizar contacto entre la sonda y la muestra (40). El desarrollo del SSRM está ligado con el uso de sondas de silicio recubiertas con diamante dopado, los cantilevers deben tener una constante elástica entre 10–100 N/m, ya que éstas pueden suplir la fuerza requerida para SSRM (41). La Figura 3.13 representa un esquema básico de funcionamiento.

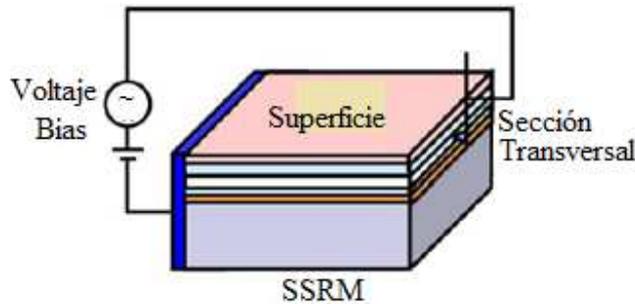


Figura 3.13 Esquema general de un SSRM (40).

El voltaje *bias* es necesario para mantener una mayor estabilidad en la señal túnel y por tanto en la adquisición de imágenes, implicando una corriente de electrones desde los estados llenos de la banda de valencia del semiconductor hacia la punta metálica. Aplicando un voltaje constante a la punta se consiguen adquirir imágenes proporcionales a la resistividad de la muestra analizada mostrando un contraste brillante en las regiones más resistivas (39).

Hay dos modos de operación del SSRM de acuerdo al amplificador de corriente utilizado (39): el “internal SSRM” y el “external SSRM”. El primero utiliza un amplificador de corriente con ganancia fija en el cabezal del instrumento, el “external SSRM” utiliza un amplificador externo de poca intensidad con ganancia variable, donde el rango de medida de corriente puede cambiar mediante la variación de la ganancia del amplificador. Las especificaciones generales de ambos modos están descritas a continuación:

Modo Interno		Modo Externo	
Corriente:	10 pA a 100 mA	Transimpedancia:	10^3 a 10^{11} V/A
Voltaje <i>bias</i> :	-10 a +10 V	Ancho de banda:	>500 kHz
Nivel de ruido:	10 pA	Voltaje <i>bias</i> :	-10 a +10 V
Resolución lateral:	10 nm	Corriente:	1pA a 10mA
		Resolución lateral:	10 nm

3.8.2. Microscopía Electrónica

Las técnicas de microscopía electrónica permiten la observación de microestructuras de toda clase de muestras con una resolución que supera a una observación óptica. Básicamente son dos técnicas de microscopía electrónica: microscopía electrónica de transmisión (TEM – *Transmission Electron Microscopy*) y microscopía electrónica de barrido (SEM – *Scanning Electron Microscopy*). A continuación se detallará la microscopía SEM, ya que es la técnica utilizada para la caracterización de los recubrimientos obtenidos (42).

3.8.2.1. SEM – Scanning Electron Microscopy

Un SEM consiste esencialmente en hacer incidir en la muestra un haz de electrones, este bombardeo de electrones provoca la aparición de diferentes señales que, captadas con detectores adecuados, proporcionan información acerca de la naturaleza de la muestra.

En un microscopio electrónico de barrido se puede observar la superficie de toda clase de muestras cristalinas, amorfas o biológicas. Los instrumentos de este tipo comenzaron a desarrollarse en escala comercial en la década de 1960. Su uso se extendió rápidamente dada la facilidad de preparación de las muestras y dado que la interpretación de las imágenes es inmediata (42). Las principales utilidades del SEM son la alta resolución (~100 Å) y la gran profundidad de campo que le da apariencia tridimensional a las imágenes.

La parte principal de un microscopio electrónico de barrido es la denominada columna de electrones la cual lleva alojados en su interior los siguientes elementos (42):

- Cañón de electrones con un filamento que actúa como emisor o fuente de iluminación, por analogía con un sistema óptico.
- Un sistema de lentes electromagnéticas encargado de focalizar y reducir a un diámetro muy pequeño el haz de electrones producido por el filamento.

- Un sistema de barrido que hace recorrer el haz de electrones ya focalizado por la superficie de la muestra.
- Uno o varios sistemas de detección que permiten captar el resultado de la interacción del haz de electrones con la muestra y transformarlo en una señal eléctrica.
- Un sistema electrónico de amplificación de estas señales.
- Un sistema de visualización final de las imágenes.
- Un sistema de vacío, un sistema de refrigeración y un sistema de suministro eléctrico.

Las bobinas del sistema de deflexión desplazan el haz de electrones sobre la muestra con el fin de explorar la región seleccionada de su superficie, este barrido horizontal y vertical es similar al de una pantalla de televisión. Cuando las micrografías son visualizadas en pantallas de rayos catódicos (CRT), las mismas señales que se aplican a las bobinas deflectoras se utilizan para desplazar el haz del CRT, de esta manera existe una correspondencia punto a punto entre la superficie de la muestra barrida por el haz de electrones y la pantalla fluorescente del tubo de visualización.

Por otro lado, es un fenómeno bien conocido que todo punto de la superficie de una muestra alcanzado por un haz de electrones de alta energía (20–30 kV) da origen a un conjunto de señales que pueden ser detectadas independientemente, convertidas en pulsos electrónicos y luego amplificadas convenientemente. Si con algunas señales amplificadas se modula la intensidad del haz del CRT, se tendrá en la pantalla un registro visual de las variaciones de la señal elegida. Las zonas claras y oscuras sobre esta pantalla constituyen así la imagen que proporciona el microscopio electrónico de barrido. Cada una de las imágenes correspondientes a las diferentes señales lleva algún tipo de información sobre la superficie y la estructura de la muestra analizada. El modo de operación más utilizado es el “emisivo”, donde la señal que se detecta corresponde a los electrones secundarios emitidos por la superficie de la muestra. La imagen en el tubo de rayos catódicos resalta los puntos

de la muestra caracterizada por una alta emisión secundaria, es decir: Puntos Brillantes: Alta emisión de electrones (42).

Como se mencionó, el microscopio electrónico de barrido puede estar equipado con diversos detectores, entre los que se pueden mencionar: un detector de electrones secundarios para obtener imágenes de alta resolución SEI (*Secondary Electron Image*), un detector de electrones retrodispersados que permite la obtención de imágenes de composición y topografía de la superficie BEI (*Backscattered Electron Image*), y un detector de energía dispersiva EDS (*Energy Dispersive Spectrometer*) que permite coleccionar los Rayos X generados por la muestra y realizar diversos análisis e imágenes de distribución de elementos en superficies pulidas (43). La siguiente figura muestra algunos detectores del SEM.

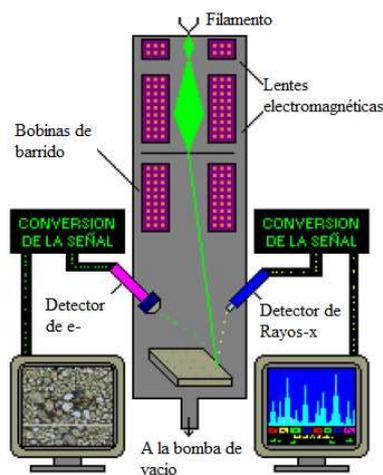


Figura 3.14 Detector de electrones y de rayos X – SEM (43).

La señal de electrones secundarios proporciona una imagen de la morfología superficial de la muestra. La señal de los electrones retrodispersados es una imagen cualitativa de zonas con distinto número atómico medio, y la señal de rayos X representa los espectros e imágenes acerca de la composición de elementos químicos en la muestra, el siguiente esquema muestra los distintos tipos de radiación y partículas emitidas en un experimento típico de SEM.

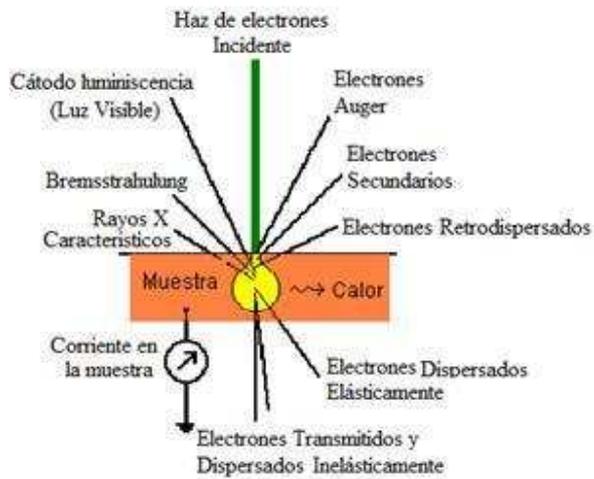


Figura 3.15 Señales que se originan en la superficie de una muestra como resultado de la interacción con un haz de electrones de alta energía (43).

La señal de **electrones secundarios** (modo emisor) es la que se emplea normalmente para obtener una imagen de la muestra. Es la señal que proporciona una imagen más real de la superficie objeto de estudio, se considera un electrón secundario aquel que emerge de la superficie de la muestra con una energía inferior a 50 eV.

La señal de **electrones retrodispersados** (modo reflectivo) está compuesta por aquellos electrones que emergen de la muestra con una energía superior a 50 eV. Estos electrones proceden en su mayoría del haz incidente que rebota en el material después de diferentes interacciones. La intensidad de la señal de electrones retrodispersados, para una energía dada del haz, depende del número atómico del material (a mayor número atómico mayor intensidad). Este hecho permite distinguir fases de un material de diferente composición química. Las zonas con menor Z se verán más oscuras que las zonas que tienen mayor número atómico.

Con frecuencia, el haz de electrones al penetrar en la muestra causa **emisión de rayos X** desde regiones de la superficie o de regiones cercanas, que tienen diferente composición que el punto de incidencia del haz. En la Figura 3.16 se observan las diferentes formas que

pueden tomar el volumen de interacción dependiendo de los valores del número atómico y de la energía del haz.

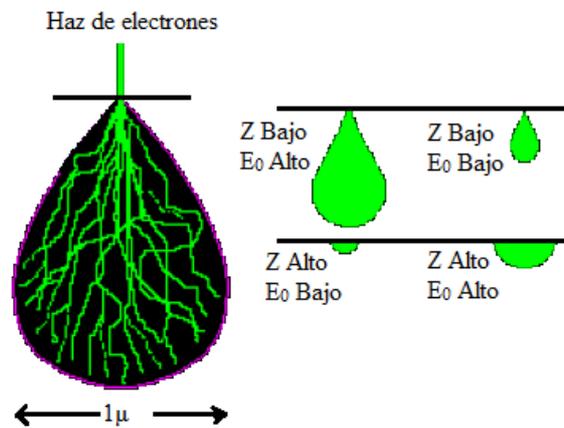


Figura 3.16 Volumen de interacción en función de Z y E_0 (43).

Así, la adquisición de un espectro de rayos X consiste en recoger durante un determinado tiempo, normalmente del orden de minutos, los fotones de rayos X que proceden de la muestra, clasificándolos según su energía. Un espectro de dispersión de energías se presenta usualmente en un histograma donde el eje horizontal son unidades de energía (keV) y el eje vertical número de cuentas o intensidad, que se va autoajustando a medida que crece el número de cuentas de la energía del pico más alto.

3.8.4. Espectroscopia Raman

Es una técnica que estudia los modos de baja frecuencia como los vibratorios, rotatorios y otros. Su principio físico consiste en la dispersión inelástica de un fotón. Cuando la luz es dispersada por un átomo o molécula, la mayoría de los fotones son dispersados elásticamente –*dispersión de Rayleigh*–. Los fotones dispersados tienen la misma energía y por lo tanto, la misma longitud de onda que los fotones incidentes. Sin embargo, una pequeña fracción de la luz es dispersada ópticamente a frecuencias diferentes, la mayoría son inferiores que la frecuencia de los fotones incidentes.

El efecto Raman corresponde en la teoría a perturbaciones de la mecánica cuántica a la absorción y consecuente emisión de un fotón mediante cambio de estado intermedio de un electrón pasando por un estado virtual. Por lo tanto existen las siguientes posibilidades (44), mostradas en la figura 3.17:

- No existe intercambio de energía entre los fotones incidentes y las moléculas.
- Los cambios de energía se producen entre los fotones incidentes y las moléculas. Las diferencias de la energía son iguales a las diferencias de los estados vibracionales o rotacionales de la molécula. En los cristales, sólo ciertos fonones son admitidos por la estructura cristalina, de esta forma el efecto de dispersión Raman puede aparecer sólo a ciertas frecuencias.
- Las moléculas absorben la energía, a esto se denomina *dispersión Stokes*. El fotón resultante es de inferior frecuencia y genera una línea de Stokes en el lado rojo del espectro incidente.
- La molécula pierde energía, *dispersión anti-Stokes*. Los fotones incidentes son desplazados a frecuencias más elevadas (azul) del espectro y generan una línea denominada anti-Stokes. La Figura 3.17 muestra las formas de dispersión de energía.

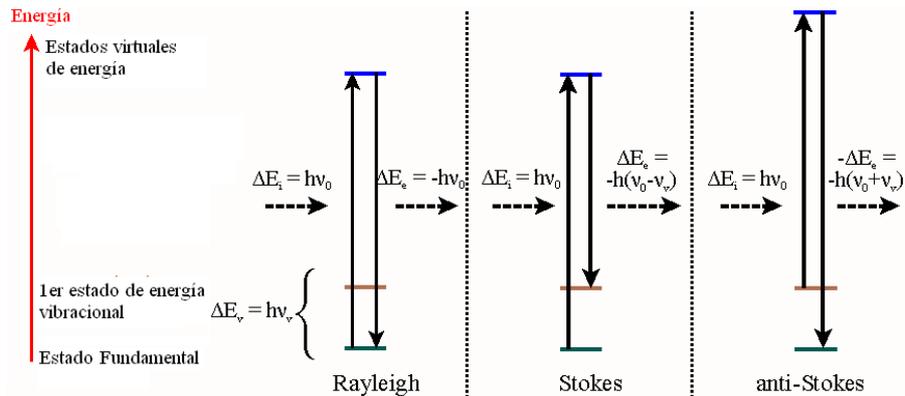


Figura 3.17 Diagrama de niveles de energía mostrando las tres formas de dispersión de la radiación electromagnética (45).

La espectroscopia Raman, por ejemplo, permite caracterizar a los CNTs mediante el análisis de tres regiones espectrales denotadas como RBM, G y D que se relacionan con la excitación de tres tipos de modos vibracionales. La región RBM corresponde a modos de vibración respiratorios radiales que aparece entre 100 y 400 cm^{-1} proporcionando información acerca del diámetro de los SWNT. Para el caso de los MWNT en general no hay señal Raman en esta región y si la hubiera podría deberse a MWNT de diámetro pequeño y pocas paredes. La región G corresponde a modos de vibración tangenciales apareciendo alrededor de los 1580 cm^{-1} cuya formación revela el carácter metálico o semiconductor de SWNT en resonancia con la excitación láser, así como también puede indicar la presencia de MWNT. Por último está la banda D (desorden inducido), que indica la presencia de defectos estructurales o de impurezas en las paredes de los CNTs (33).

Capítulo 4

4 Estado del Arte

Para el desarrollo del estado del arte se realiza una búsqueda en diferentes trabajos reportados. Se consideraron las técnicas de procesamiento empleadas para la obtención de DLC y CNT, los parámetros, condiciones de crecimiento y variables involucradas.

4.1. Síntesis de DLC

Kulischa *et al* (46) reportaron las condiciones necesarias para el crecimiento de diamante nanocrystalino y carbono amorfo (a-C). Dichas películas han sido depositadas por medio de un reactor MWCVD, los gases precursores fueron CH₄ y N₂, la temperatura del sustrato fue controlada inductivamente por medio de una bobina y sensada por una termocupla localizada a un 1 mm de la superficie.

La temperatura del sustrato varió entre 520–770°C, los demás parámetros estuvieron constantes: 17% CH₄ en N₂, presión de trabajo 12–18 Torr, la potencia del microondas 800W, el tiempo de deposición fue de 390–420 minutos, sustratos de silicio <100>. Las muestras depositadas a 770 °C fueron ampliamente analizadas por TEM (Transmission Electron Microscopy) para determinar las propiedades cristalinas, con EELS se determina el movimiento vibracional de los átomos y moléculas cerca de la superficie, por medio de XPS se determinó la estequiometría, composición y estructura electrónica de las muestras y por EDS la composición química.

Bursíková *et al* (47) analizaron el rol de la temperatura sobre las propiedades mecánicas del DLC/Si. Las películas fueron depositadas por un reactor PACVD, la presión de fondo alcanzó 7.501×10^{-5} Torr, los electrodos estaban hechos de discos de grafito, el electrodo inferior se acopló capacitivamente al generador RF el cual trabajó a una frecuencia de 13.56 MHz. La potencia suministrada estuvo entre 100–300 W, el voltaje *bias* varió de –

300 a -600V . La mezcla de gases fue CH_4 , Ar y hexametildisiloxano ($\text{C}_6\text{H}_{14}\text{Si}_2\text{O}$ –HMDSO) a una tasa de flujo de $14\text{ cm}^3/\text{min}$, $0\text{--}0.35\text{ cm}^3/\text{min}$ y $0.16\text{--}0.9\text{ cm}^3/\text{min}$ respectivamente, cada proceso de deposición tardó 60 minutos, cada uno a diferentes temperaturas: 250, 350, 400 y $460\text{ }^\circ\text{C}$.

La composición de las películas depositadas se determinó por medio del espectrómetro *Bruker FTIR*, en un rango espectral de $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$. Las propiedades mecánicas fueron determinadas con un microdurómetro Vickers–Hanneman.

Kim *et al* (48) depositaron películas DLC por medio de la técnica PACVD sobre películas de Si $\langle 100 \rangle$, la presión de fondo alcanzó 1.95×10^{-5} Torr, la potencia se mantuvo en 0.75W , la presión de trabajo estuvo entre $0.4\text{--}6$ Torr, la temperatura del substrato fue de $350\text{ }^\circ\text{C}$ y la relación H_2/CH_4 fue de 24. Al aumentar la presión de 0.4 a 0.8 Torr, la tasa de deposición decrece de 12.000 a 1.330 \AA , además se observa un cambio significativo cuando se inyecta H_2 , a mayor concentración de H_2 se genera una deposición menor.

Adhikari *et al* (49) reportaron el crecimiento de películas delgadas DLC por medio de un reactor MWCVD, la deposición se realizó sobre substratos de silicio e indio dopado con óxido de estaño (ITO). El reactor alcanzó una presión de fondo de 3×10^{-6} Torr usando bombeo turbomolecular; los gases precursores fueron Ar (200 sccm), C_2H_2 (20 sccm) y N (200 sccm), el voltaje *bias* estuvo entre 0 y -200 V , la potencia del MW fue de 800W , la presión de trabajo se mantuvo en 0.7 Torr, cada proceso de deposición tardó 30 minutos y el proceso estuvo a temperatura ambiente. Lo importante de este trabajo es el comportamiento de las hibridaciones de acuerdo al voltaje *bias*.

Para el estudio de las propiedades ópticas y estructurales del DLC, se emplearon las técnicas XPS, UV–VIS, espectroscopia Raman y FT–IR. El análisis de la composición química se realizó por XPS.

En otro trabajo, éste mismo autor (50), reportó que las películas DLC fueron depositadas en n–Si a baja temperatura $\langle 100^\circ\text{C} \rangle$, la presión de fondo estuvo en 3.75×10^{-6} Torr, los gases precursores fueron Ar ($280\text{ml}/\text{min}$) y $\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_4$ (10 a $30\text{ ml}/\text{min}$) con una relación de flujos

de 1:3 a 3:1. La presión de trabajo estuvo en 0.45 Torr y la potencia del MW fue de 500W. Los substratos fueron limpiados con acetona y metanol en un baño de ultrasonido y luego se enjuagaron con agua de alta pureza. Una vez obtenidas las películas de DLC se realiza un recocido a diferentes temperaturas (300, 400 y 500°C) durante 30 minutos, con el fin de detectar defectos y comportamiento del gap óptico.

Las propiedades ópticas, estructurales y electrónicas fueron estudiadas por medio del espectrómetro UV/VIS/NIR, AFM, Raman y ESR, las cuales mostraron que el gap óptico varía de acuerdo a relación CH₄/C₂H₄ (1:3 a 3:1). Se encontró una fuerte correlación del gap óptico con la temperatura de recocido.

Ghimire *et al* (51) reportaron los efectos de las propiedades ópticas, electrónicas y estructurales de las películas de carbono amorfo cuando son sometidas a diferentes presiones que oscilan entre 0.3 y 0.83 Torr a bajas temperaturas (>100 °C). Dichas películas son crecidas en un reactor MWCVD y son depositadas sobre substratos de p-Si y cuarzo. La presión de fondo alcanzó 3.75×10^{-6} Torr. Los gases precursores fueron Ar (gas de arrastre), C₂H₄ (gas principal) y N₂ (como dopante). El flujo los gases se mantuvo a 200, 100 y 5 sccm respectivamente. La potencia del MW fue de 1000W. El tiempo de deposición para cada experimento fue de 40 minutos. Las propiedades ópticas se caracterizaron por medio de un espectrómetro UV/VIS/NIR, las propiedades estructurales y defectos de unión fueron estudiados por medio de espectroscopia Raman, AFM y ESR.

Este mismo autor reportó en otro artículo (52) los efectos del flujo de gas del C₂H₄ sobre las propiedades ópticas y eléctricas de películas delgadas de DLC crecidas sobre p-Si (resistividad de 5–10Ω cm, espesor de 600 μm), ITO y substratos de cuarzo por medio de la técnica MWCVD a baja temperatura (>100 °C). Ésta técnica ofrece una alta densidad electrónica ($\sim 10^{11}$ cm⁻³) y baja temperatura electrónica (~ 3 eV). La presión de fondo alcanzó aproximadamente 7.05×10^{-6} Torr usando bombeo turbomolecular por aproximadamente 3 horas. La presión de trabajo alcanzó 0.38 Torr. Los gases precursores fueron Ar (200 sccm), C₂H₄ (10–40 sccm) y N₂ (5 sccm). La potencia del MW para todos

los experimentos fue de 1000W. La Tabla 4.1 muestra los resultados de las propiedades ópticas y estructurales de las películas a-C:N depositadas a diferentes flujos de C₂H₄:

Tabla 4.1 Propiedades ópticas y estructurales de las películas a-C: N depositadas a diferentes flujos de C₂H₄.

N° de muestra	C₂H₄ (ml/min)	Tasa de deposición (nm/min)	Porcentaje (%)	Gap (eV)
A	10	19.3	6.4	2.1
B	20	18.6	7.5	2.2
C	30	17.2	9.0	2.5
D	40	15.0	9.6	2.6

4.2. Síntesis de CNTs

Maschmann *et al* (53) reportaron el crecimiento de SWNT por medio del reactor SEKI AX5200S MWCVD. Las condiciones de crecimiento fueron las siguientes: presión de fondo 0.1 Torr usando bombeo mecánico, el sustrato se calentó a 900°C en presencia de 50 sccm de H₂, el voltaje *bias* osciló entre 0 y -250V, se introdujo CH₄ durante 20 minutos, la presión de trabajo se mantuvo en 10 Torr. La temperatura alcanzada sobre la superficie del sustrato fue de 770°C en todos los procesos de posición.

Para la caracterización de los SWNT se utiliza un FESEM (Field Emission Scanning Electron Microscopy) para determinar la longitud, densidad y estimaciones del diámetro de los SWNT individuales y los SWNT empaquetados, además se utiliza un sistema Senterra micro-Raman el cual confirmó los componentes de los SWNT, su calidad y sus diámetros.

Otro método de obtención de CNTs es desarrollado por Kharissova y Robledo Jiménez (54), éstos prepararon muestras a partir de grafito en polvo (99%). Se utilizó como portamuestras vidrio de cuarzo que permite calentamiento hasta 1200 °C; para facilitar el proceso de sublimación se utilizó como catalizador pintura de plata. La obtención de las nanoestructuras se llevó a cabo en un horno microondas a una potencia de trabajo de 800W

y frecuencia de 2.45 GHz. Se calentaron muestras con masa de 8g de grafito a diferentes tiempos: 20, 30, 40 y 60 minutos. Las muestras se caracterizaron con un SEM, TEM y AFM. Para el análisis topográfico de las superficies se utilizó un AFM que trabaja en el modo de no contacto. Se realizaron barridos de bajo voltaje, ya que este modo tiene mayor sensibilidad. La Tabla 4.2 muestra los tiempos de calentamiento de la muestra durante la experimentación.

Tabla 4.2 Tiempos de calentamiento de la muestra durante la experimentación.

Número de muestra	Tiempo (Minutos)	Condición	Observación
1	20	Sin catalizador	No aparecen nanoestructuras
2	20	Con catalizador	Aparecen nanoestructuras
3	30	Sin catalizador	Aparecen nanoestructuras
4	30	Con catalizador	Nanoestructuras
5	40	Sin catalizador	Nanoestructuras
6	40	Con catalizador	Nanoestructuras
7	60	Sin catalizador	Nanoestructuras
8	60	Con catalizador	Nanoestructuras

La Figura 4.1 muestra los espectros básicos Raman de distintos materiales de carbono con hibridación sp^2 , incluidos CNT (SWNT y MWNT), excitados con un láser de 1,58eV de energía (55).

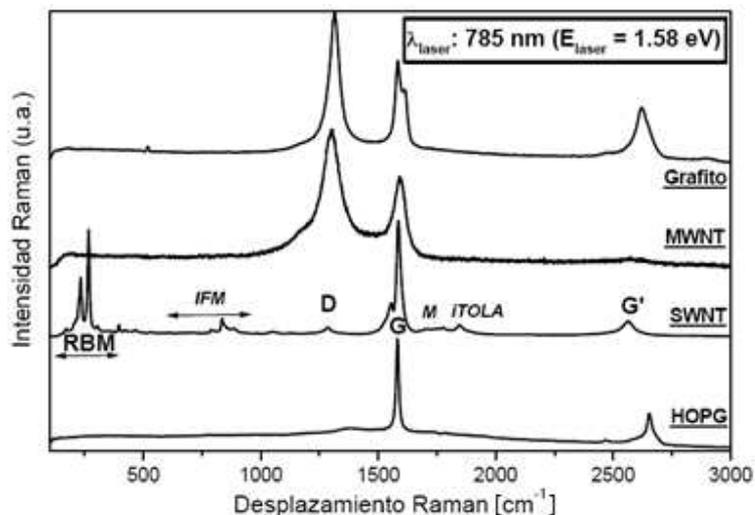


Figura 4.1 Espectro Raman de los SWNT y de los MWNT comparados con los espectros Raman de grafito HOPG (Highly Oriented Pyrolytic) y de grafito policristalino (55).

El espectro de grafito HOPG presenta una banda intensa sobre 1600 cm^{-1} correspondiente a la vibración fundamental (primer orden) de elongación tangencial denominada G y otra banda más débil, sobre 2650 cm^{-1} , denominada G' correspondiente a un sobretono (segundo orden), vemos que en el espectro del grafito policristalino se observa además una intensa banda en la zona de 1300 cm^{-1} denominada D (*Disorder induced*). Por su parte, el espectro Raman de MWNT muestra bandas D y G, la banda G' es extremadamente débil, pero normalmente tiene intensidad similar a la correspondiente banda G' de los otros compuestos de carbono sp^2 . Por último, en el espectro Raman de los SWNT, además de observarse las bandas G, D y G', aparece un grupo de bandas muy intensas centradas en 200 cm^{-1} que son características de los SWNT, de esta forma parece que el espectro Raman de los CNTs es bastante simple, con características similares al espectro Raman del grafito (excepto en la zona de bajas frecuencias de los SW).

Qi *et al* (56) reportaron los efectos del flujo de gas CH_4/Ar en el crecimiento de nanomateriales de carbón sobre sustratos de silicio $\langle 100 \rangle$ usando un reactor PACVD. Las condiciones de trabajo para la síntesis de nanomateriales fueron las siguientes: la temperatura del sustrato se mantuvo en $800\text{ }^\circ\text{C}$, la relación de los gases CH_4/Ar fue de 20

sccm/80 sccm, la presión de fondo se mantuvo en 1.5×10^{-9} Torr y el tiempo de deposición fue de 30 minutos. Los autores realizan un análisis sobre los recubrimientos obtenidos a diferentes presiones: 4, 8, 10, 15 y 20 Torr.

Keun Seo *et al* (57) investigaron el crecimiento de CNTs sobre sustratos de vidrio a través de un reactor MWCVD. Los autores realizan un tratamiento previo al sustrato depositando sobre estos una capa de a-C utilizando un magnetrón *sputtering* RF. Las condiciones de crecimiento de los CNTs son: sustratos de vidrio recubierto con a-C, presión de fondo 3×10^{-3} Torr, presión de trabajo 16 Torr, potencia del MW 800W, temperatura del sustrato 600 °C, concentración del CH₄/H₂ es 10 sccm/80 sccm. La variable del proceso es el tiempo de crecimiento 5, 15 y 30 minutos. Los resultados indicaron que a medida que el tiempo de crecimiento aumentaba se obtenían nanoestructuras más definidas.

Hoshi *et al* (58) reportaron el crecimiento de nanofibras de carbón a través de un MW ECR CVD. Los autores emplearon sustratos de silicio <100> y de silicio recubierto con níquel, los cuales estuvieron sometidos a una temperatura de 550 °C. El sistema estuvo equipado por dos cilindros magnéticos (0.1T en el magneto superior y 35 mT en el magneto inferior), la potencia del MW fue de 800W y la frecuencia de 2.45GHz. La presión de fondo fue de 7.5×10^{-7} Torr y la presión de trabajo 1.35×10^{-3} Torr. Los gases precursores fueron CH₄ (50 sccm) y Ar (5 sccm), el tiempo de crecimiento fue de 30 minutos.

Quang Duy *et at* (59) reportaron el crecimiento de CNTs sobre sustratos de acero inoxidable recubiertos con Ni a través de un reactor DC-PACVD. Durante el crecimiento de los CNTs los sustratos estuvieron sometidos a una temperatura de 600 °C por 15 minutos usando una mezcla de acetileno y amonio a una tasa entre 30–100 sccm respectivamente. Para examinar los efectos de los sustratos de acero inoxidable en el crecimiento de los CNTs, se reprodujo el experimento con las mismas condiciones pero con sustratos de silicio recubiertos con Ni.

Capítulo 5

5 Experimentación

Esta sección está dedicada a describir el reactor MWCVD que se puso en operación durante el desarrollo del presente proyecto, se detallarán algunos subsistemas desarrollados en otros proyectos de investigación que han contribuido a la construcción del mismo.

5.1. Subsistemas del reactor MWCVD

El reactor MWCVD está compuesto por los siguientes sistemas: tanque de gases, sistema de suministro de gases (flujómetros), fuente de voltaje para cada flujómetro, tuberías y válvulas, cámara de reacción, bomba de vacío turbo molecular, sensores de presión (PIRANI y cátodo caliente), fuente de potencia, malla de aceleración iónica, sistema de calentamiento, sensor de temperatura, microondas y sistema de refrigeración. La figura 5.1 muestra el esquema general del reactor MWCVD utilizado en el proyecto.

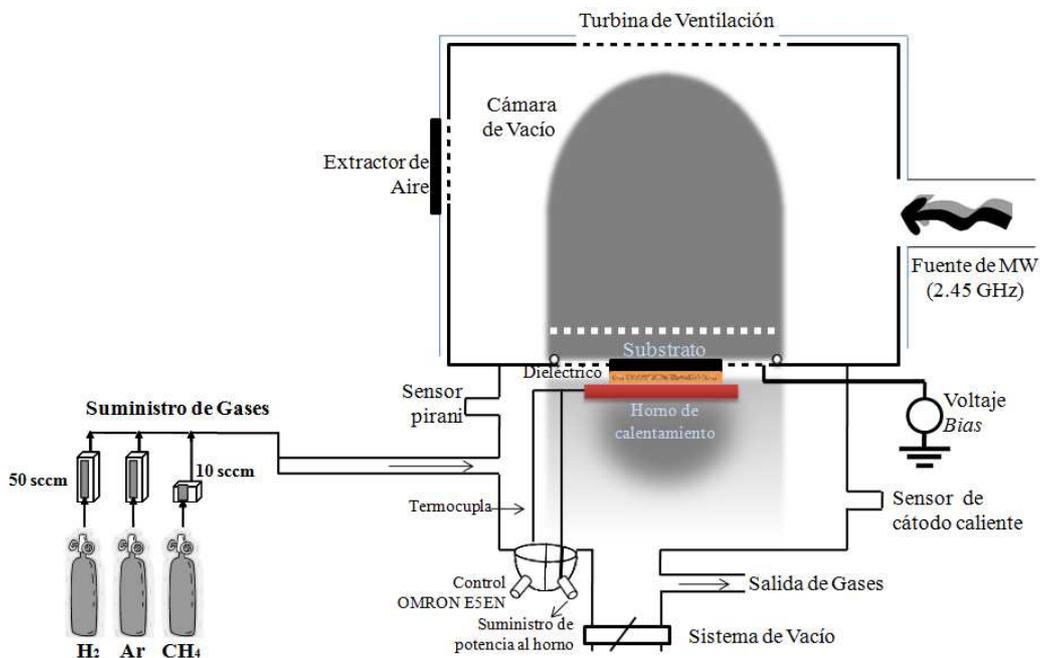


Figura 5.1 Esquema general del reactor MWCVD (el ducto de la bomba también evacua gases residuales).

Elaboración propia.

El procedimiento necesario para el crecimiento de películas delgadas de carbón se describe en el diagrama 5.1. A partir de éste se escribió el *Protocolo de Experimentación* para los procesos de crecimiento, el cual se puede ver en el **Anexo 1**.

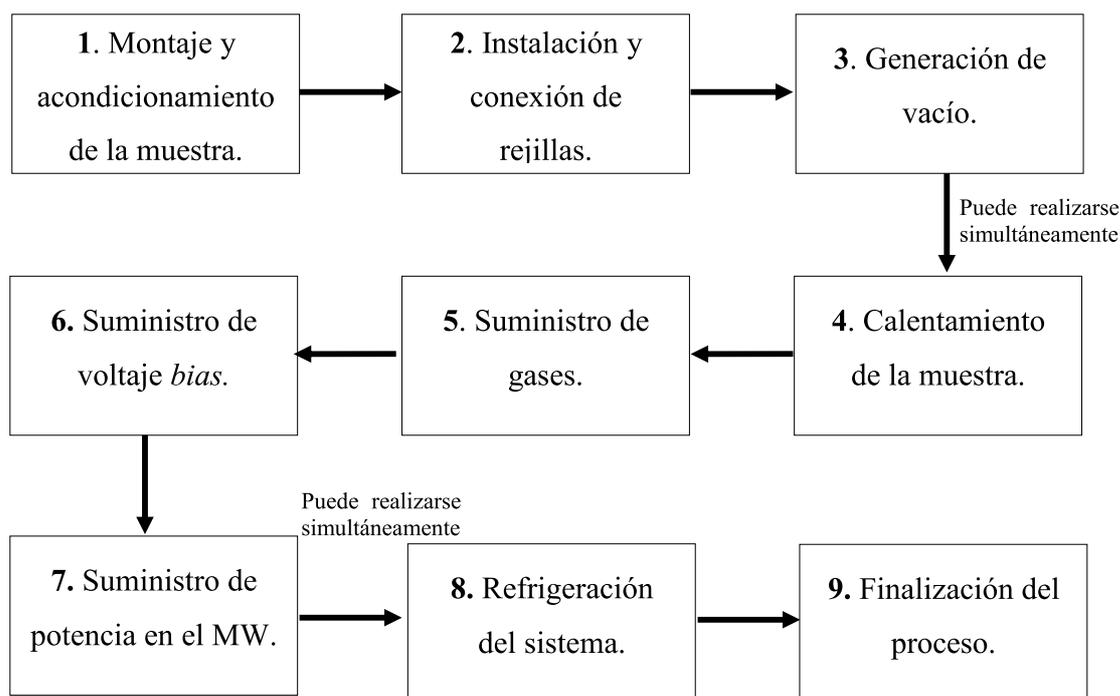


Diagrama 5.1. Flujo del proceso para el crecimiento de películas con el MWCVD (Elaboración propia).

5.2. Sistema de aceleración iónica

Un sistema de deposición iónica está compuesto por una fuente de iones, un sistema de electrodos de extracción y aceleración, un porta-muestras, una cámara de reacción y un sistema controlador de presión, temperatura y flujo másico (60).

En el reactor MWCVD la fuente iónica es una columna de plasma generada por un microondas doméstico SAMSUNG de 2.45 GHz, la cámara de reacción está fabricada en acero inoxidable⁵ con capacidad de 8 litros. Para la generación de vacío se cuenta con una

⁵ Se fabrica en acero inoxidable debido a su alta resistencia a agentes químicos, buena conductividad eléctrica, controlabilidad de su espesor, maquinabilidad y filtrado eficiente de microondas.

bomba turbomolecular PFEIFFER D-35614 Asslar de 1500 Hz de frecuencia y 60 l/s de velocidad de evacuación, un sensor PIRANI que monitorea la presión en un rango de 760 Torr a 1×10^{-3} Torr y un sensor de cátodo caliente para presiones de 0.75×10^{-2} a 3.75×10^{-7} Torr (24). El sistema de aceleración iónica consta de una rejilla en acero inoxidable, la cual está aislada por un anillo de material dieléctrico compuesto por teflón y fibra de vidrio, generalmente a ésta rejilla se le aplica un voltaje *bias* menor que la lámina que está sujetando el sustrato. La figura 5.2 muestra el sistema de aceleración iónica utilizado en el reactor MWCVD del presente proyecto.

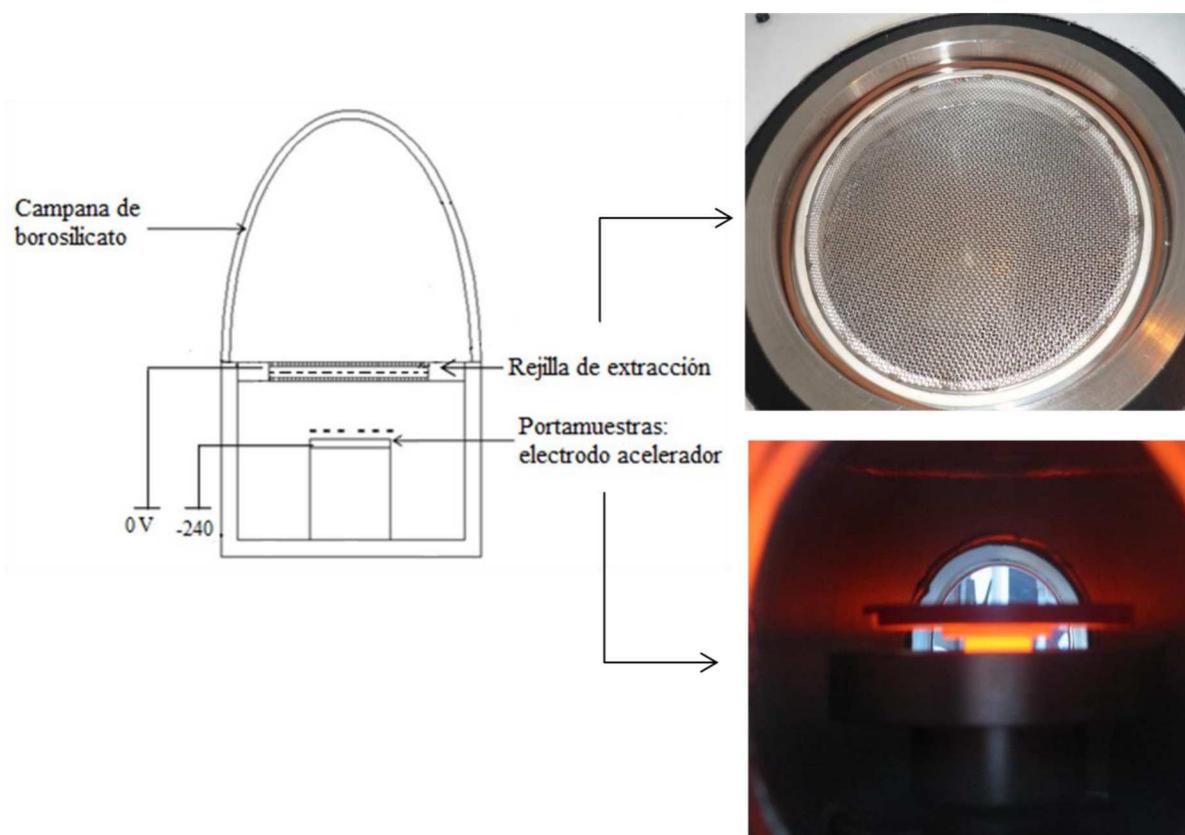


Figura 5.2 Esquema del sistema de aceleración iónica (Elaboración propia)

5.3. Sistema de calentamiento de la muestra

Al calentar el sustrato a una temperatura adecuada aumenta la movilidad de las partículas en el mismo y se favorece la difusión de los radicales y productos de las reacciones hacia lugares más estables energéticamente dentro de la película depositada. Este hecho da lugar a una disminución del nivel de porosidad y de irregularidades estructurales del recubrimiento, así como también a un aumento de la densidad de la película. Como el reactor MWCVD puesto en operación en este trabajo, es de pared fría, la mayoría de las reacciones que ocurren dentro de la cámara son endotérmicas, es decir suceden preferencialmente en zonas donde los reactivos pueden absorber calor para lograr reaccionar. Las reacciones toman lugar donde las temperaturas son más altas, de tal forma que si se calienta el sustrato, la deposición se focaliza en el mismo, mientras que las paredes de la cámara permanecen relativamente sin recubrimiento (61).

El sistema de calentamiento está compuesto por un porta muestra, un elemento calefactor⁶, un sensor de temperatura⁷, una etapa de potencia y una etapa de control. La señal de salida es enviada a una etapa de control que se encarga de determinar el error respecto a la temperatura de referencia establecida por el usuario y de generar una señal que corrija o mantenga el estado actual (62). La Figura 5.3 muestra el esquema de la etapa de control de temperatura y la ubicación dentro de la cámara de reacción.

⁶ La resistencia es de alambre Kantal desnudo (FeCrAl) con uniones frías, puede alcanzar una $T_{\text{máx}}$ de 1100°C, una $I_{\text{máx}}$ de 35A y un $V_{\text{máx}}$ de 7V.

⁷ La termocupla es tipo K con un rango de medida entre 0–1300°C, es resistente a la corrosión ya que contiene aleación de Ni/Cr–Ni/Al.

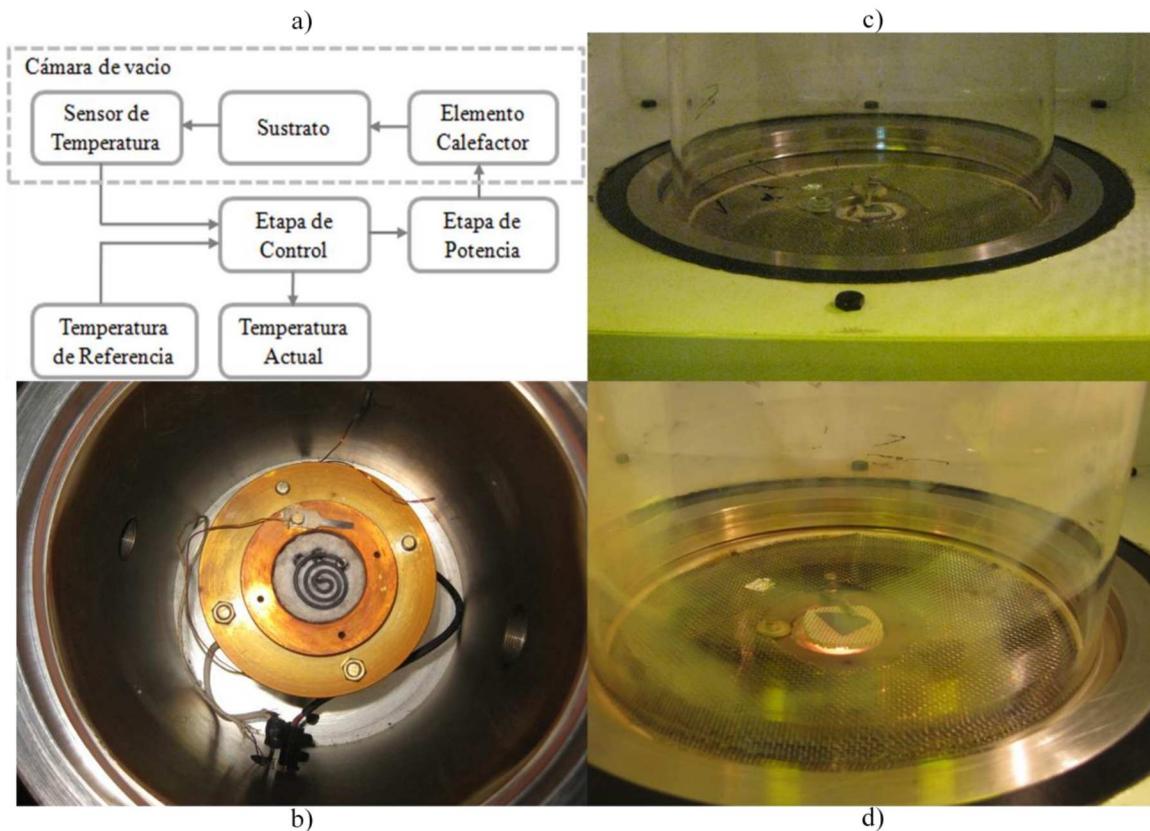
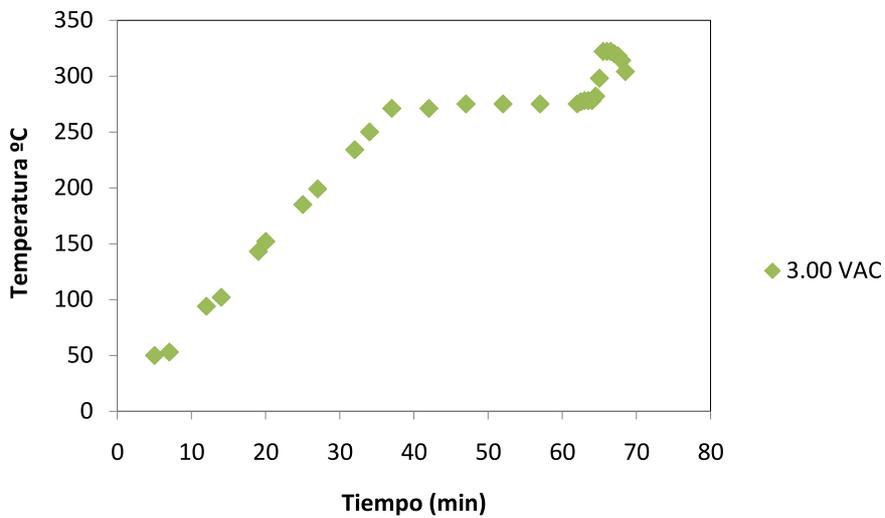


Figura 5.3 Controlador de temperatura. a) Diagrama de bloques del controlador de temperatura, b) Resistencia calefactora, c) Porta-muestras con la resistencia calefactora y demás materiales, d) Resistencia con suministro de potencia (62). Elaboración propia.

El horno alcanzará una temperatura hasta los 600 °C con un paso de 50 °C cada 2 minutos, el porta muestra implementado es un cerámico que soporta altas temperaturas (>2000 °C), puede maquinarse fácilmente y tiene numerosas perforaciones permitiendo el calentamiento eficiente de los sustratos, este material no afecta el vacío en la cámara de reacción ya que no expelle gases y los canales no se ven obstaculizados, además aísla eléctricamente y conduce térmicamente. El funcionamiento del horno de calentamiento dentro del reactor MWCVD es óptimo ya que éste funciona correctamente para las temperaturas de referencia. La gráfica 5.1 muestra el comportamiento de la temperatura en función del tiempo.



Gráfica 5.1 Comportamiento del control de temperatura en función del tiempo.
El voltaje AC suministrado durante el proceso de calentamiento fue $\approx 3.00V$.

Para el control de temperatura se emplea un controlador OMRON E5EN, el cual permite emplear dos tipos de control: PID y ON-OFF. Se utiliza el control ON-OFF, el cual controla un relé de salida que conduce o bloquea el paso de potencia al elemento resistivo. La Figura 5.4 muestra el control de temperatura.

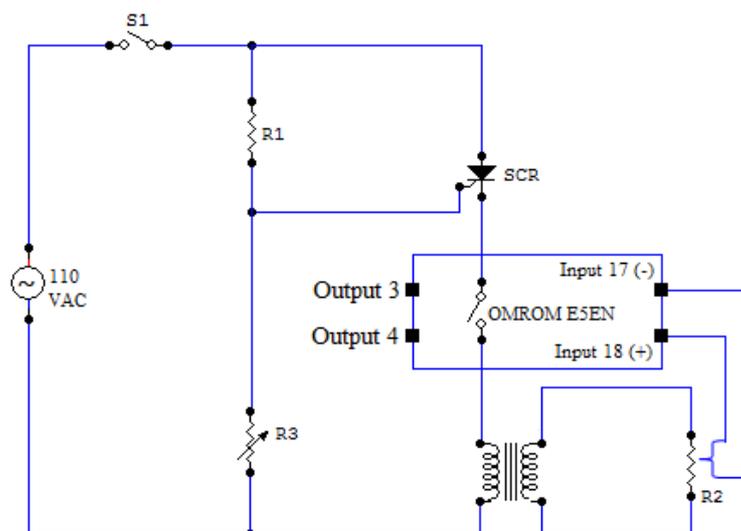


Figura 5.4 Circuito del control de temperatura (Elaboración Propia).

Para incorporar el sistema de calentamiento dentro de la cámara de reacción se construyó el pasamuros de la figura 5.5, el cual sirvió para pasar los cables que van desde el controlador OMROM E5N al horno. Para evitar fugas de vacío se utilizan 4 capilares de vidrio por donde se introducen los cables, para sellar se utilizó una resina epóxica la cual permite soldar eficientemente. Los capilares cumplen además la función de aislar eléctricamente el suministro de potencia con la cámara de reacción.

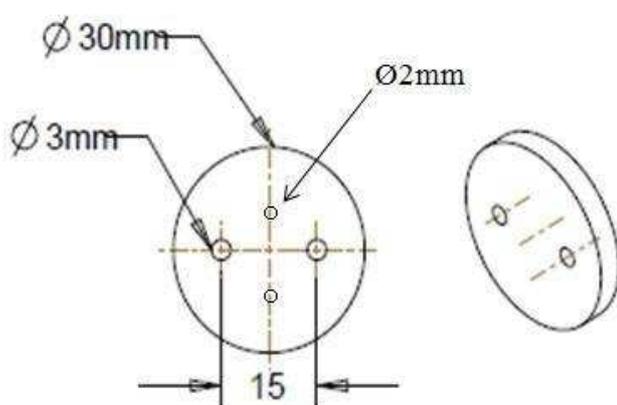


Figura 5.5 Pasamuros para el horno de calentamiento de la muestra (Elaboración propia).

5.4. Sistema de suministro de gases

El sistema de suministro de gases puede inyectarse a la cámara de reacción de modo manual o mediante un control desarrollado por otro proyecto de investigación (63).

Sí el suministro de gases es manual –*como ocurrió durante el proceso de crecimiento de películas delgadas de éste proyecto*– debe verificarse que el modo de operación de los flujómetros sea con señal interna de control. Debe verificarse que la presión de vacío de fondo sea la más baja, si es así, se configura el *set-point* de caudal para cada flujómetro (moviendo hacia la derecha el trimmer inferior de *set-point* para amentar el caudal, hacia la izquierda para disminuirlo) de manera que se obtengan las relaciones deseadas de caudal para cada gas y la presión de trabajo. El siguiente diagrama muestra los componentes del subsistema de gases del reactor.

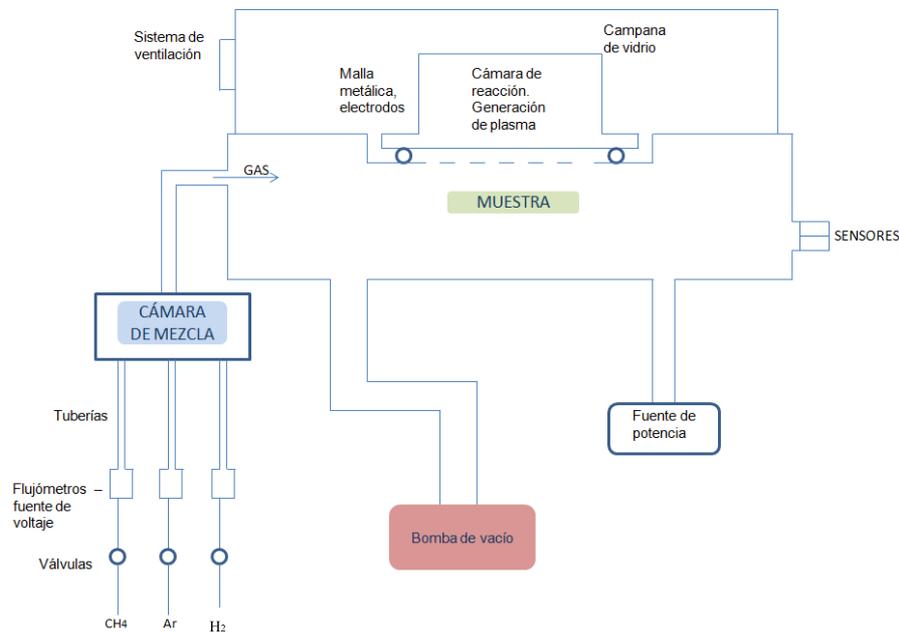


Figura 5.6 Diagrama del reactor de plasma microondas (63).

Sí el suministro de gases es automático debe verificarse que el modo de operación de los flujómetros sea con señal externa de control. Los flujómetros Sierra 810C tienen la capacidad de interacción externa por medio de señales analógicas de salida que representan el rango específico de caudal que pueden controlar, y señales analógicas de entrada con las cuales puede configurarse la referencia de caudal deseado. Estas señales varían linealmente de 0–10 Voltios para representar los diferentes niveles de caudal que pueden manejar. (0–50 sccm y 0–10 sccm), así 0 V corresponde a 0 sccm y 10 V al caudal máximo.

El sistema está conformado por 3 controladores de flujo, cada uno con una salida analógica y una entrada analógica. Con la señal analógica proveniente del controlador de presión puede calcularse la presión en tiempo real dentro de la cámara, utilizando la relación $Presión = 10^{2V-12} Torr$, siendo V el voltaje. Para la adquisición de señales del sistema se cuenta con 3 flujómetros que tienen entradas analógicas a la tarjeta de adquisición de datos (DAQ), se tiene también el sensor de presión PIRANI, el cual se conecta analógicamente a la tarjeta. Las señales de presión y caudal tienen valores correspondientes de voltaje para

poder ser procesadas por la DAQ. De este modo es posible adquirir las señales de entrada y de salida de los flujómetros y la presión (63).

Como se ha mencionado, el suministro de gases influye sobre la presión de trabajo en la cámara de reacción. A continuación se da una mejor descripción del sistema:

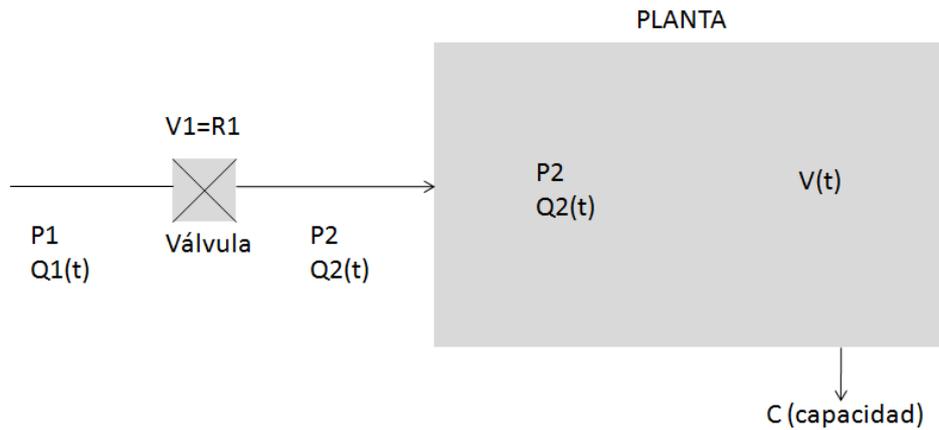
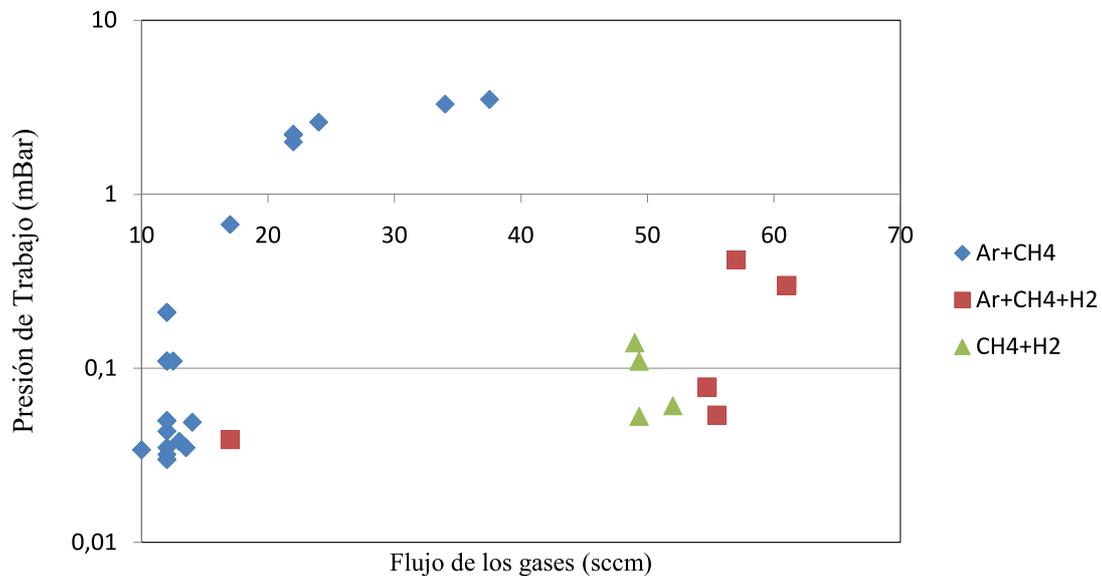


Figura 5.7 Planta del sistema (63).

Según la Figura 5.5 para que haya flujo en el sentido mostrado, P_2 debe ser menor que P_1 . El caudal 2 relaciona las presiones 1 y 2 con la válvula, que también se le puede llamar resistencia, representada como R_1 (63).

$$Q_2(t) = \frac{P_1(t) - P_2(t)}{R_1} \quad \text{Eq. 5.1}$$

La siguiente gráfica muestra el comportamiento de la presión de trabajo en función del flujo total de gases ingresado a la cámara de reacción del MWCVD.



Gráfica 5.2 Comportamiento de la presión de trabajo en función del flujo total de los gases.

5.5. Diseño de experimentos

Un experimento diseñado es una prueba o serie de pruebas en las cuales se inducen cambios deliberados en las variables de entrada de un proceso o sistema, de manera que sea posible observar e identificar las causas de los cambios en la respuesta de salida (64). Por ello, se hace necesario el desarrollo de una metodología para el diseño de experimentos, ya que la variación de parámetros como presión de trabajo, temperatura, voltaje *bias*, tiempo de deposición, flujo de gases y potencia del microondas, pueden presentar cambios significativos durante la obtención de películas delgadas de carbón en el reactor MWCVD puesto en operación en éste proyecto.

La obtención de recubrimientos puede representarse por medio del modelo de la Figura 5.8, donde es posible visualizarse el proceso como una combinación de variables que transforman alguna entrada en una salida que tiene una o más respuestas observables. Algunas variables del proceso x_1, x_2, \dots, x_p son controlables, mientras que otras z_1, z_2, \dots, z_p no pueden manipularse (65).

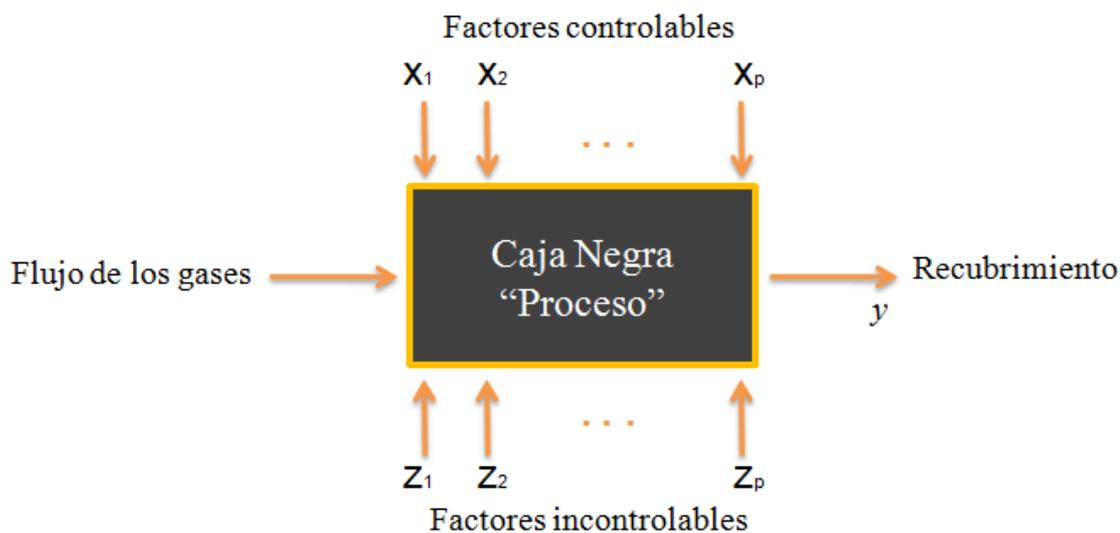


Figura 5.8 Modelo de la caja negra.

El desarrollo del diseño de experimentos permitió determinar cuáles variables tienen mayor influencia en la respuesta, el mejor valor de las variables de entrada que influyen en las variables de salida con el fin de obtener un valor cercano al valor nominal deseado, permitió determinar el mejor valor de las variables de entrada que influyen en las variables de salida de modo que la variabilidad de la salida sea pequeña y se minimicen los efectos de las variables incontrolables, para ello es importante la revisión del estado del arte porque evidencia que son muchas las variables involucradas en el proceso de crecimiento, sin embargo, cada autor determina cuáles son controlables y cuáles estarían condicionadas por el proceso.

5.5.1. Diseños Factoriales

Muchos experimentos se llevan a cabo para estudiar los efectos producidos por dos o más factores, los *diseños factoriales* son los más eficientes para este tipo de experimentos ya que éstos permiten investigar todas las posibles combinaciones de los niveles de los factores en cada ensayo completo o réplica del experimento. Por ejemplo, sí existen a

niveles del factor *A* y *b* niveles del factor *B*, entonces cada réplica del experimento contiene todas las *ab* combinaciones de los tratamientos. El efecto de un factor se define como el cambio en la respuesta producida por un cambio en el nivel del factor, éste se conoce como *efecto principal* porque se refiere a los factores de interés primordial del experimento.

Dentro del proceso de crecimiento hay variables que están determinadas por la capacidad del instrumento, por ello variables como presión de fondo, potencia y frecuencia del microondas van a estar fijas.

Generalmente cuando un autor toma como variable la temperatura, es porque le interesa analizar el rol de ésta sobre las propiedades mecánicas del recubrimiento, sin embargo, el presente proyecto no pretende determinar dichas propiedades, por lo tanto se toma como valor fijo. Además, de acuerdo con los experimentos realizados se evidencia que a temperaturas superiores a 400 °C se genera evaporaciones en la superficie del sustrato, indicando que la temperatura no debe superar éste valor.

Sí el voltaje *bias* es un parámetro variable, es porque se desea analizar la tasa de deposición cuando éste aumenta. Para el sistema de aceleración iónica del reactor MWCVD puesto en operación en éste proyecto, pueden aplicarse los siguientes voltajes de aceleración: -47, -93, -140, -188, -233 y -280V, sin embargo, ésta variable va permanecer fija con el valor que optimice la aceleración de iones hacia los sustratos.

Las capas se han depositado sobre sustratos de silicio pulido <100>, con las siguientes características:

Espesor:	280±20 µm
Conductividad:	Tipo P
Resistividad:	0 – 100 Ω · m

Algunas deposiciones se realizaron sobre acero inoxidable, las cuales fueron tratadas superficialmente. El pulido de las muestras se realizó con la ayuda de una pulidora Bhueler

con lijas #400 hasta #600 y finalmente con paños que contenían una pasta de alúmina de $0,25\mu\text{m}$ en el tamaño de partícula. Esto, para llevar los substratos a una condición libre de rayas y así evitar la influencia de éstos factores en los resultados.

Por tanto, los factores controlables son: presión de fondo (P_f), potencia del microondas (W_{mw}), frecuencia del microondas (f_{mw}), temperatura del substratos (T_s), voltaje *bias* (V_{bias}) y substratos, como factor dependiente está la presión de trabajo (P_w) la cual está en función del caudal de los flujos de gases como se evidencia en la ecuación 5.1. Estos factores son reemplazados en el modelo de diseño factorial con el fin de contrastar las siguientes hipótesis para cada uno de los factores involucrados.

$$H_0: \mu_1 = \mu_2$$

$$H_1: \mu_1 \neq \mu_2$$

La primera es conocida como una hipótesis nula, mientras que la segunda se denomina hipótesis alterna, puede ser bilateral: $\mu_1 < \mu_2$ o bien $\mu_1 > \mu_2$.

Para probar una hipótesis hay que diseñar un procedimiento para tomar una muestra aleatoria y calcular una estadística de prueba apropiada con el objeto de rechazar o no la hipótesis nula H_0 .

5.5.1.1. Análisis estadístico del modelo de efectos fijos (64).

Sea $y_{i..}$ el total de las observaciones bajo el i -ésimo nivel del factor A, $y_{.j}$ el total de las observaciones bajo el j -ésimo nivel del factor B, y_{ij} el total de las observaciones de la ij -ésima celda e $y_{...}$ el total general de todas las observaciones. Se definen $\bar{y}_{i..}$, $\bar{y}_{.j}$, \bar{y}_{ij} , y $\bar{y}_{...}$ como los promedios de renglón, columna, celda y general, respectivamente.

$$y_{i..} = \sum_{j=1}^b \sum_{k=1}^n y_{ijk} \qquad \bar{y}_{i..} = \frac{y_{i..}}{bn} \quad i = 1, 2, \dots, a$$

$$\begin{aligned}
y_{.j} &= \sum_{i=1}^a \sum_{k=1}^n y_{ijk} & \bar{y}_{.j} &= \frac{y_{.j}}{an} \quad j = 1, 2, \dots, b \\
y_{ij} &= \sum_{k=1}^n y_{ijk} & \bar{y}_{ij} &= \frac{y_{ij}}{n} \quad i = 1, 2, \dots, a \\
& & & \quad j = 1, 2, \dots, b \\
y_{...} &= \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \sum_{k=1}^c y_{ijk} & \bar{y}_{...} &= \frac{y_{...}}{abn}
\end{aligned}$$

Eq. 5.2

La suma total de cuadrados corregida puede expresarse mediante la ecuación 5.3:

$$\begin{aligned}
& \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \sum_{k=1}^n (y_{ijk} - \bar{y}_{...})^2 \\
&= bn \sum_{i=1}^a (y_{i..} - \bar{y}_{...})^2 \\
&+ an \sum_{j=1}^b (y_{.j.} - \bar{y}_{...})^2 + n \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b (y_{ij.} - \bar{y}_{i..} - \bar{y}_{.j.} + \bar{y}_{...})^2 \\
&+ \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \sum_{k=1}^n (y_{ijk} - \bar{y}_{ij.})^2
\end{aligned}$$

Eq. 5.3

Se observa que la suma total de cuadrados se ha descompuesto en una suma de cuadrados debida a los “renglones” o al factor A (SS_A), en una suma de cuadrados debida a las “columnas” o al factor B (SS_B), en una suma de cuadrados debida a la interacción entre A y B (SS_{AB}) y en una suma de cuadrados debida al error (SS_E). Simbólicamente la **Eq. 5.3** puede expresarse mediante:

$$SS_T = SS_A + SS_B + SS_{AB} + SS_E \quad \text{Eq. 5.4}$$

Los grados de libertad asociados a cada suma de cuadrados son:

Tabla 5.1 Grados de libertad asociados a cada suma de cuadrados.

Efecto	Grados de libertad
A	$a - 1$
B	$b - 1$
Interacción AB	$(a - 1)(b - 1)$
Error	$ab(n - 1)$
Total	$abn - 1$

Es posible obtener las fórmulas para calcular las sumas de los cuadrados de la ecuación 5.4.

La suma total de cuadrados se calcula en forma usual mediante:

$$SS_T = \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \sum_{k=1}^n y_{ijk}^2 - \frac{y_{..}^2}{abn} \quad \text{Eq. 5.5}$$

La suma de cuadrados para los efectos principales es:

$$SS_A = \sum_{i=1}^a \frac{y_{i..}^2}{bn} - \frac{y_{..}^2}{abn} \quad \text{Eq. 5.6}$$

$$SS_B = \sum_{j=1}^b \frac{y_{.j.}^2}{an} - \frac{y_{..}^2}{abn} \quad \text{Eq. 5.7}$$

Es conveniente obtener SS_{AB} en dos etapas. Primero se calcula la suma de cuadrados entre los totales de las ab celdas, conocida como la suma de cuadrados debido a los “subtotales”.

$$SS_{subtotales} = \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \frac{y_{ij.}^2}{n} - \frac{y_{..}^2}{abn} \quad \text{Eq. 5.8}$$

Esta suma de cuadrados contiene a las SS_A y SS_B . Por lo tanto, la segunda etapa consiste en calcular SS_{AB} mediante:

$$SS_{AB} = SS_{subtotales} - SS_A - SS_B \quad \text{Eq. 5.9}$$

La SS_E se calcula por diferencia:

$$SS_E = SS_T - SS_{AB} - SS_A - SS_B \quad \text{Eq. 5.10}$$

O de la siguiente forma:

$$SS_E = SS_T - SS_{subtotales} \quad \text{Eq. 5.11}$$

Por medio del análisis de varianza se pueden visualizar los factores que más influyen sobre el proceso de crecimiento. La Tabla 5.2 muestra las presiones de trabajo a diferentes caudales y voltaje *bias*.

Los valores de los factores fijos son los siguientes:

P_f (mBar)	$2,7 \times 10^{-3}$
W_{MW} (W)	1500
f_{MW} (GHz)	2,45
T_s (°C)	300
t (min)	30

Tabla 5.2 Presión de trabajo (mbar) para diferentes voltajes *bias* y caudales de los gases.

Voltaje <i>Bias</i> (V)	Caudales de los flujos (sccm)						<i>y_i</i> ...
	<11–20>		<21–30>		<31–40>		
[0, –115, – 230]	0,96		2,0		2,60		17,700
	0,52	2,30	2,0	6,20	3,30	9,20	
	0,82		2		3,30		
–145	0,82		2,0		5,30		17,680
	0,03	1,78	2,6	6,80	1,80	9,10	
	0,93		2,2		2,00		
–188	0,6700		2,2		3,30		16,552
	0,0380	0,7520	2,0	6,40	2,60	9,40	
	0,0440		2,2		3,50		
–240	0,035		2,3		3,30		15,220
	0,050	0,12	2,2	6,50	2,70	8,60	
	0,035		2,0		2,60		
<i>y_i</i> ...	4,952		25,900		36,300		67,152

Los datos sombreados indican que bajo esas condiciones se ha obtenido recubrimiento sobre el sustrato.

Además de evidenciar que existe una clara dependencia entre la presión de trabajo y los caudales de los gases, éste modelo muestra que existe una dependencia significativa cuando se aumenta el voltaje *bias*, ya que cuando éste es mayor se observa algún tipo de recubrimientos sobre la superficie, esto se concluye de acuerdo con el análisis de varianza de la Tabla 5.3 y la ubicación del punto porcentual (2.5%) en la **Tabla de los puntos porcentuales de la distribución F**.

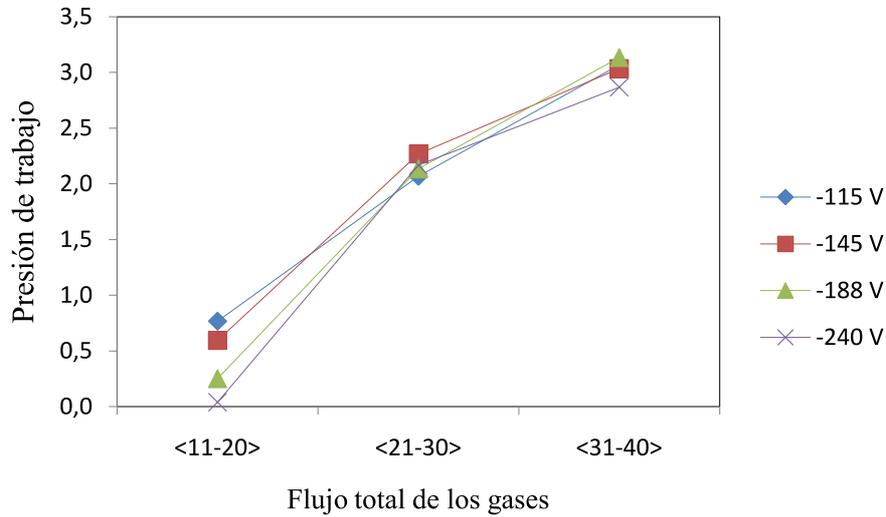
Así, de acuerdo con el teorema de Cochran se rechaza H_0 si $F_0 > F_{\alpha, a-1, N-a}$. De este modo se concluye que existe una interacción significativa entre voltaje *bias* y los caudales de los gases porque $F_{0.05, 6, 24} = 2.5082$, indicando que a medida que el voltaje aumenta los recubrimientos son cada vez más evidentes. También es significativo los efectos principales del voltaje *bias* porque $F_{0.05, 3, 24} = 3.0088$.

Tabla 5.3 Análisis de Varianza

Fuente de Variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Media de cuadrados	F₀
Voltaje Bias	0,460	3	0,153	0,371
Caudales	42,491	2	21,245	51,398
Interacción	0,687	6	0,115	0,277
Error	9,920	24	0,413	
Total	53,559	35		

Como auxiliar de interpretación de los resultados de este experimento, resulta útil la construcción de la gráfica 5.3. El hecho de que las rectas tengan una misma tendencia indica una interacción significativa. Así, las condiciones óptimas para el crecimiento de películas están condicionadas por el caudal de los gases y el voltaje *bias*. El flujo de los gases debe estar entre <10–20> sccc (bajo ésta condición la columna de plasma es bastante estable garantizando homogeneidad y deposición sobre los sustratos) y el voltaje óptimo

es -240V ya que éste no genera *etching* y efectivamente atrae los iones a la superficie del sustrato.



Gráfica 5.3 Presión de trabajo vs. Caudal de los gases.

Un factor importante dentro del proceso de crecimiento es el tiempo de deposición, ya que por cada 10 minutos de proceso el vaso de borosilicato se calienta aproximadamente 160°C . Por lo tanto, por cada 10 minutos de proceso debe dejar refrigerándose 20 minutos (para alcanzar una temperatura de $\sim 38^{\circ}\text{C}$) y así continuar con el proceso hasta el tiempo deseado.

Capítulo 6

6 Resultados Experimentales

A continuación se muestran las caracterizaciones de las muestras depositadas por medio del reactor MWCVD puesto en operación durante el desarrollo de este proyecto. En el Anexo 2 están las condiciones de crecimiento para las películas con y sin recubrimientos.

6.1. Resultados AFM

Las medidas que se presentan a continuación fueron obtenidas con un microscopio de fuerza atómica *nanosurfEeasyscan2* en modo contacto. El escáner es piezoeléctrico de PZT con área de barrido máxima de $60 \times 60 \mu\text{m}$. Las sondas de medida en el AFM son en silicio, las cuales tiene las siguientes especificaciones:

Viga

Forma:	Haz	Longitud:	450 μm
Ancho:	50 μm	Espesor:	2 μm
Constante de Fuerza:	0.2N/m	Frecuencia resonancia:	13 KHz

Punta AFM

Forma:	Estándar	Altura de la punta:	10 – 15 μm
Radio de la punta:	<10nm		

La tabla 6.1 muestra las condiciones de crecimiento para las películas de carbono analizadas por AFM.

Tabla 6.1 Condiciones de las muestras analizadas por AFM.

Tipo	Substrato	T °C	V _{Bias} V	P _{fondo} mBar	P _{trabajo} mBar	Ar	H ₂	CH ₄	T _{deposición} min
						Sccm			
R1	Silicio <100>	300	-145	4,6×10 ⁻³	2	20	0	2	30
R7	Silicio <100>	400	-240	2,6×10 ⁻³	3,5×10 ⁻²	8	0	4	40
R16	Silicio <100>	400	-240	3,3×10 ⁻³	5,0×10 ⁻²	10	0	2	60
R34	Acero Inox.	25	-240	3,6×10 ⁻³	2,2×10 ⁻²	10	0	2	45
R35	Acero Inox.	25	-240	3,4×10 ⁻³	3,2×10 ⁻³	10	0	2	45

Se realizaron barridos a media y alta escala de magnificación (50–1µm). El procesamiento de las imágenes se realizó con el software SPIPTM (Scanning Probe Image Processor) versión 5.0.8 licenciado para EAFIT. Se realizaron medidas de rugosidad promedio S_a y tamaño de grano para las imágenes de menor y mayor escala de magnificación. Previo a cualquier otro proceso, las imágenes fueron procesadas con un ajuste polinomial de tercer grado para corregir la inclinación sobre el área de barrido. El algoritmo de cálculo de S_a usado por el SPIPTM es el estándar DIN 4768, calculado para las 256 líneas que conforman cada cuadro de imagen. Dado que el algoritmo de detección de grano es particularmente ambiguo para superficies en donde los granos no están en un mismo plano, se optó por la medición directa con las herramientas del software de un número suficiente para generar validez estadística. En este caso particular es entonces importante considerar que la resolución sobre cada imagen se puede calcular teniendo en cuenta el número de líneas de cada cuadro y la longitud total de barrido en el eje X. De esta manera para éstas imágenes se trabajó con una resolución de 3.96 nm. Con este valor se puede hacer una primera aproximación al error introducido en las medidas, no obstante, la precisión instrumental es necesario considerarla, por lo que se añade información del *easyScan2* relacionada con el sistema de actuación para controlar el posicionamiento de la sonda AFM sobre el plano XY y sobre el eje Z.

Tabla 6.2 Parámetros de barrido del instrumento *easyScan2*.

Rango máximo de escaneo	70 µm
Rango máximo en Z	14 µm
Resolución en Z	0.21 nm
Resolución en XY	1.1 nm
Error medio en linealidad XY	< 1.2%

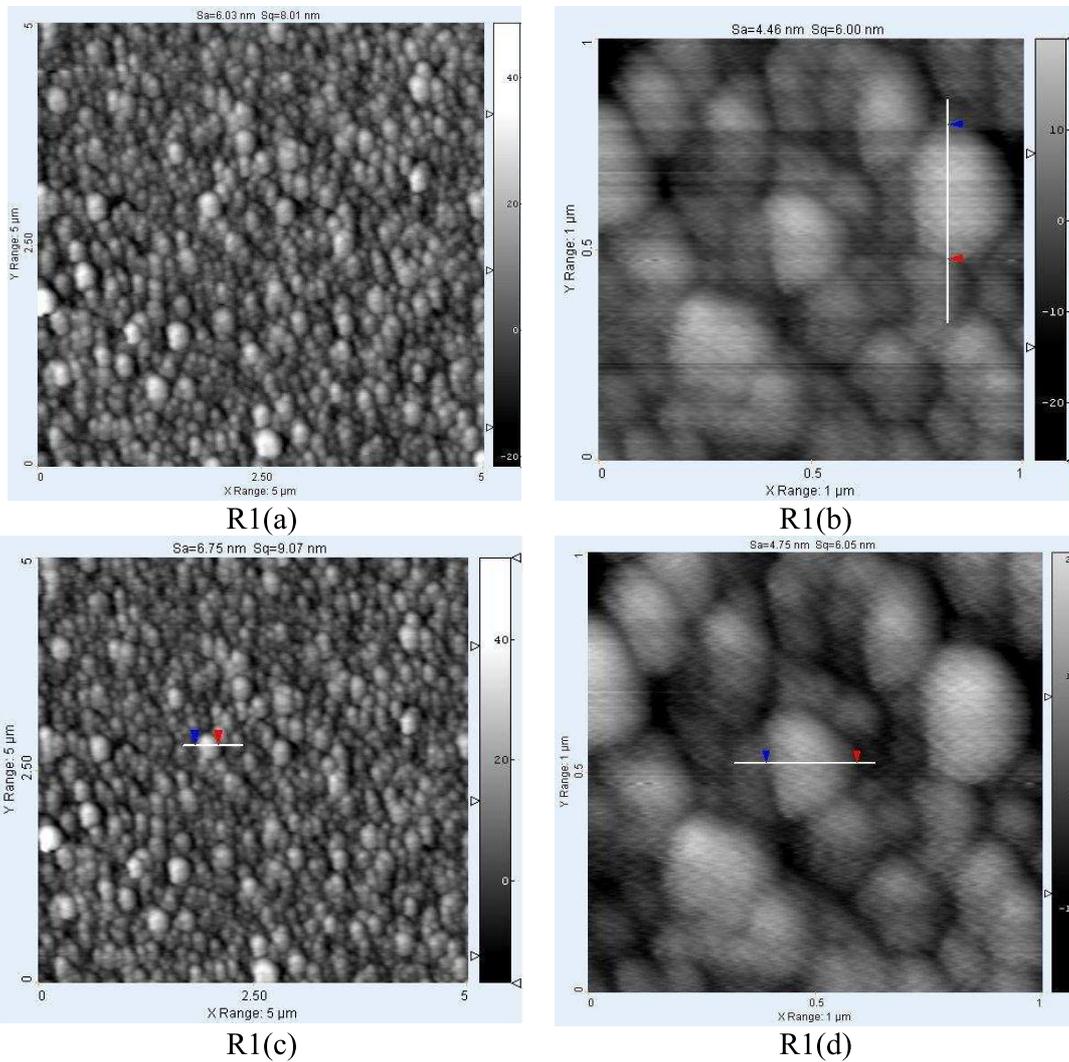


Figura 6.1 Caracterización AFM de la muestra R1.

La figura 6.1 evidencia una estructura granular, donde el tamaño de grano promedio es de 0.232nm. La siguientes figuras representan la morfología de las muestras R7, R16, R34 – Acero Inoxidable y R35 –Acero Inoxidable.

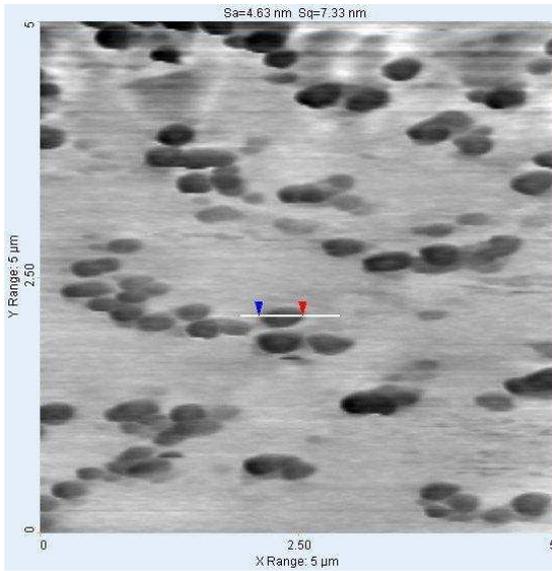


Figura 6.2 Muestra R7. Tamaño promedio de partícula 455nm. Las partículas hacen parte de una primera etapa de nucleación.

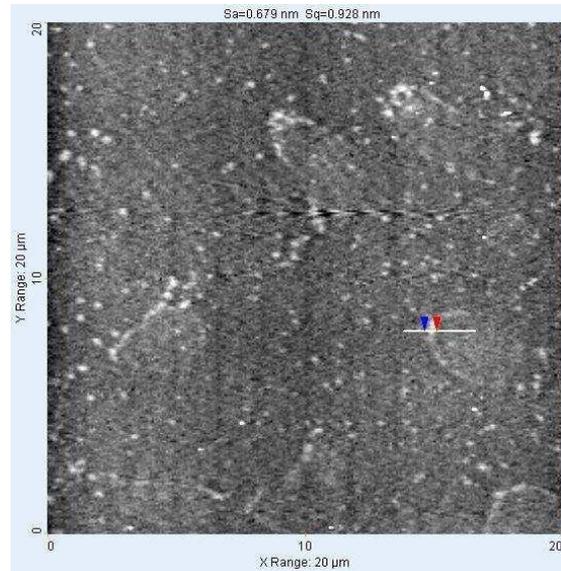


Figura 6.3 Muestra R16. Pequeñas fibras sobre el sustrato, espesor promedio 0.54µm.

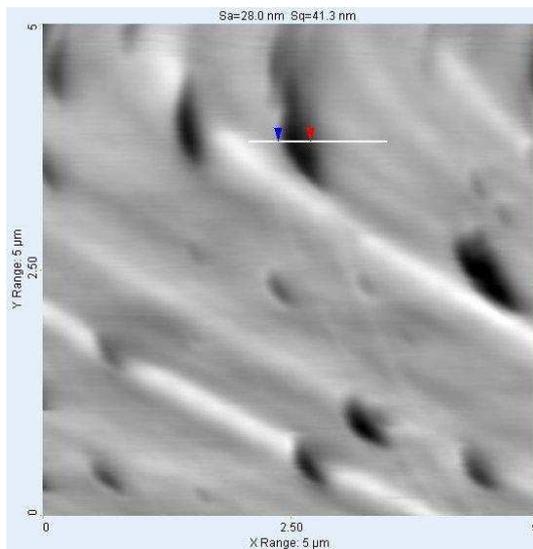


Figura 6.4 Tamaño promedio de partícula 0.62µm (Muestra R34 –Acero Inoxidable)

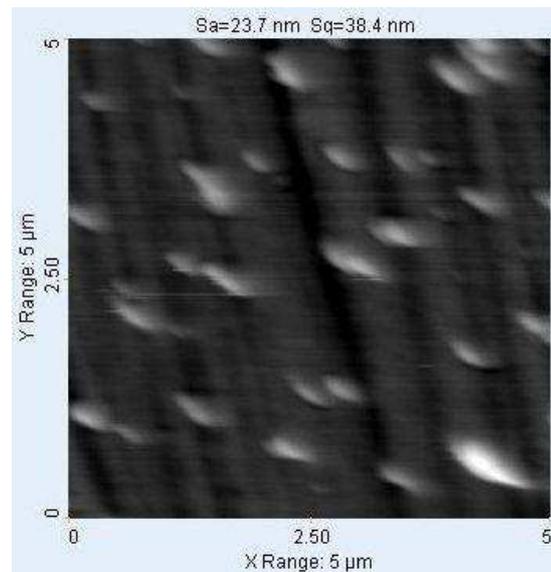


Figura 6.5 Tamaño promedio de partícula 345nm (Muestra R35 –Acero Inoxidable)

La rugosidad promedio S_a de los recubrimientos en acero inoxidable es de 26,05nm mientras que para el silicio la S_a es de aproximadamente 4,50nm, este resultado es de esperar, ya que la rugosidad del silicio sin recubrimiento es menor a 4nm.

6.1.1. Resultados SSRM

La sonda SSRM está fabricada de silicio- n^+ recubiertas con Pt/Ir, la cual tiene las siguientes especificaciones:

Viga

Forma:	Haz	Longitud:	450 μ m
Ancho:	50 μ m	Espesor:	2 μ m
Constante de Fuerza:	0.02–0.77N/m	Frecuencia resonancia:	6–21 kHz
Resistividad:	0.01– 0.02 $\Omega \cdot$ m		

Punta AFM

Forma:	Estándar	Altura de la punta:	10 – 15 μ m
Radio de la punta:	<10nm		

Para el análisis SSRM se aplicó un voltaje *bias* (de –10 a10V) entre la punta y la muestra con el fin de determinar la distribución de portadores de carga y la composición química, sin embargo, las muestras analizadas presentan una alta resistencia, al rededor de los M Ω (medido con un multímetro), por lo tanto el instrumento no detecta contrastes en ninguna parte de la superficie, como resultado las siguientes imágenes correspondientes a las muestras R16, R34–Acero, R35–Acero.

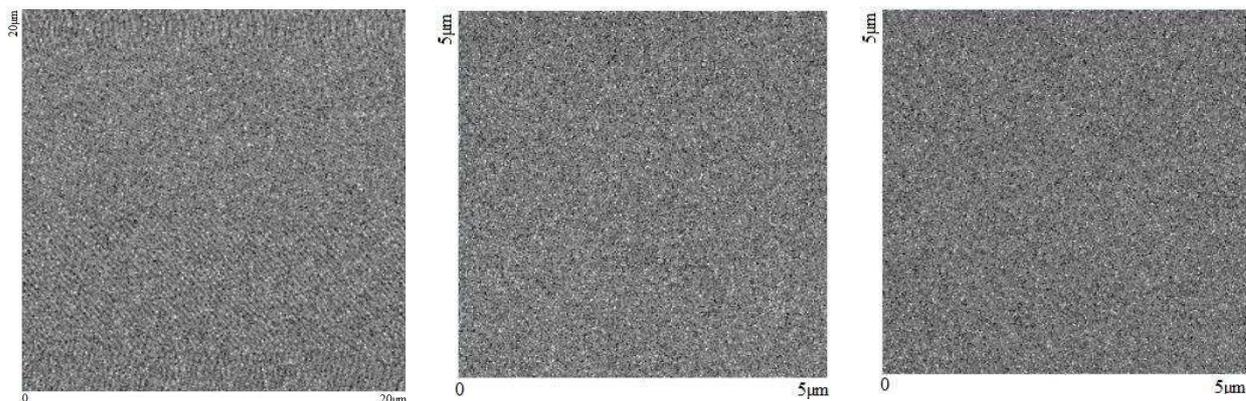


Figura 6.6 Muestra R16, R34–Acero, R35–Acero. Rango de corriente en la punta 2.9pA–80pA.

6.2. Resultados Raman

El instrumento utilizado es un LabRAM HR con el láser de longitud de onda 632nm.

Las muestras analizadas por Raman se muestran en la tabla 6.3.

Tabla 6.3 Condiciones de las muestras analizadas por Raman.

Tipo	Substrato	T °C	V _{Bias} V	P _{fondo} mBar	P _{trabajo} mBar	Ar	H ₂	CH ₄	T _{deposición} min
						Sccm			
R1	Silicio <100>	300	-145	$4,6 \times 10^{-3}$	2	20	0	2	30
R7	Silicio <100>	400	-240	$2,6 \times 10^{-3}$	$3,5 \times 10^{-2}$	8	0	4	40
R10	Silicio <100>	300	-188	$2,7 \times 10^{-3}$	$4,35 \times 10^{-2}$	10	0	2	30
R29	Acero Inox.	200	-240	$3,4 \times 10^{-3}$	$1,4 \times 10^{-1}$	0	47	2	30
					$7,8 \times 10^{-2}$				5,7
R34	Silicio <100> P Acero Inox.	25	-240	$3,6 \times 10^{-3}$	$2,2 \times 10^{-2}$	10	0	2	45
R35	Silicio <100> P Acero Inox.	25	-240	$3,4 \times 10^{-3}$	$3,2 \times 10^{-2}$	10	0	2	45

El espectro Raman del substrato de silicio es mostrado en la figura 6.7, se evidencia un pico muy intenso sobre la línea característica del silicio.

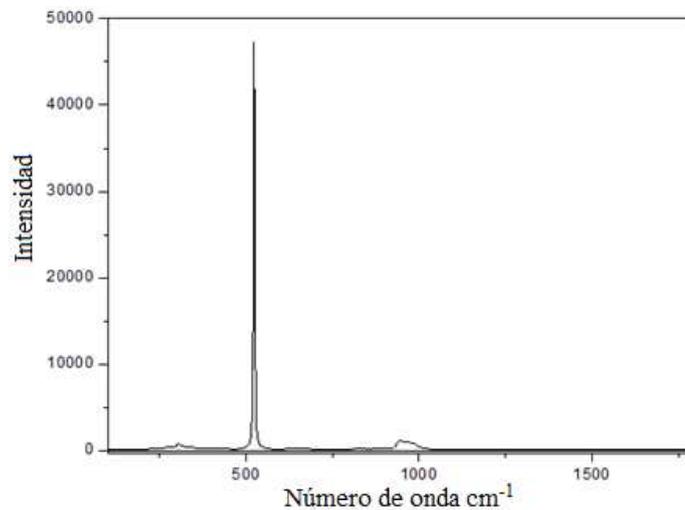


Figura 6.7 Espectro Raman del silicio desnudo.

En la muestra R1 (Figura 6.8) en sustrato de silicio, se evidencian varios picos, uno ubicado en 1290cm^{-1} , el más predominante se ubica sobre 1450cm^{-1} , seguido por uno en 1540cm^{-1} , este espectro no representa ninguna huella dactilar que represente alguna estructura del carbono.

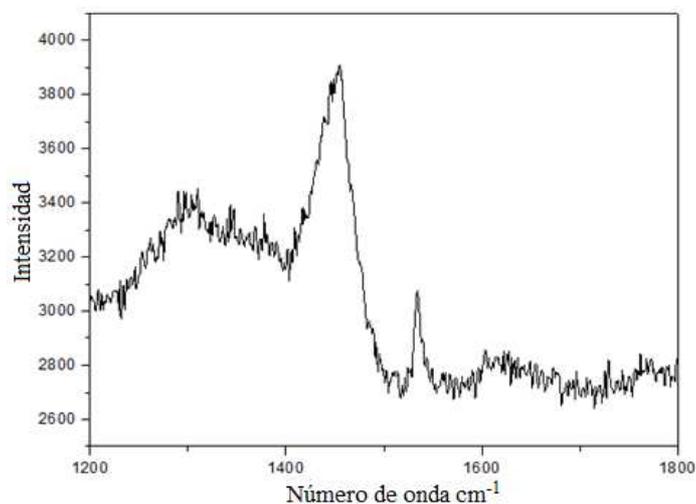


Figura 6.8 Espectro Raman de la muestra R1.

Los espectros de las figuras 6.9 y 6.10 presentan varios picos ubicados en 1430, 1550, 1630 y 1770cm^{-1} , dichos espectros no corresponden a ninguna huella dactilar del carbono.

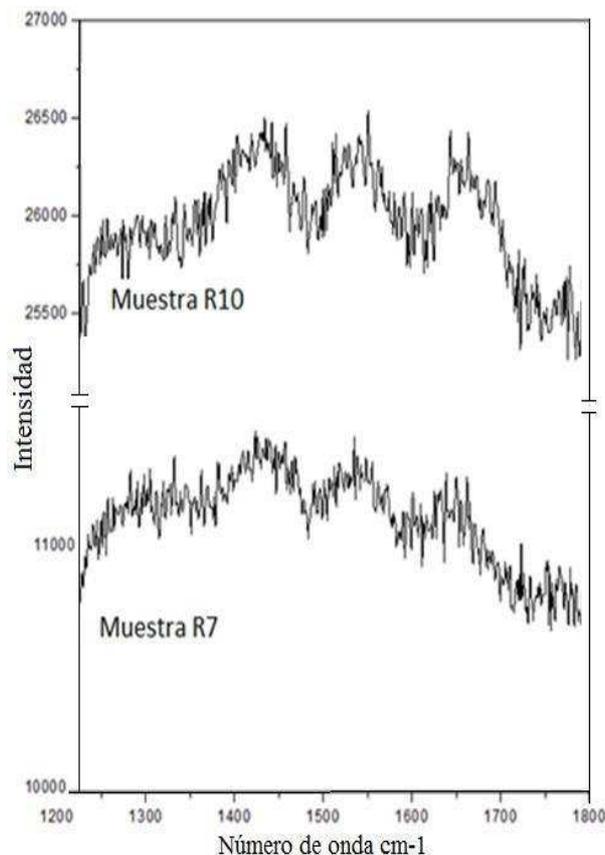


Figura 6.9 Espectros Raman de las muestras R7 y R10.

Los resultados Raman de las muestras R7 y R10 tienen una alta coincidencia, ya que ambas presentan la misma cantidad de picos en la misma región en aproximadamente las mismas posiciones 1434 cm^{-1} , 1540 cm^{-1} , 1654 cm^{-1} . Estos resultados no se han podido asociar a reportes de DLC, micro y nanocristales de diamante o CNT; la literatura los tiene reportados como bandas Raman indicativas de la presencia de enlaces dobles C=C, enlaces con hibridación tipo sp^3 , y enlaces C=O respectivamente. La presencia de enlaces C=O podrían estar indicando algún nivel de formación de óxidos en estas muestras, ya que los resultados EDS también mostraron una débil línea correspondiente a oxígeno.

Los resultados Raman para la muestra R29 (Figura 6.10) presentan una estructura de espectro asociada a la presencia de MWCNT (55) y también asociada a la presencia de nanocristales de diamante (66), no obstante la caracterización por microscopía no mostró

evidencia en la presencia de estructuras fibrosas para dicha muestra, por esta razón el resultado Raman se asocia más bien a la presencia de nanocristales de carbón, dado que por microscopía SEM se encontraron pequeñas estructuras de forma regular. Así, los espectros de la figura 6.13 se caracterizan por tener el pico D más intenso que el pico G, éstos están ubicados en 1336.6 y en 1609.9 cm^{-1} respectivamente.

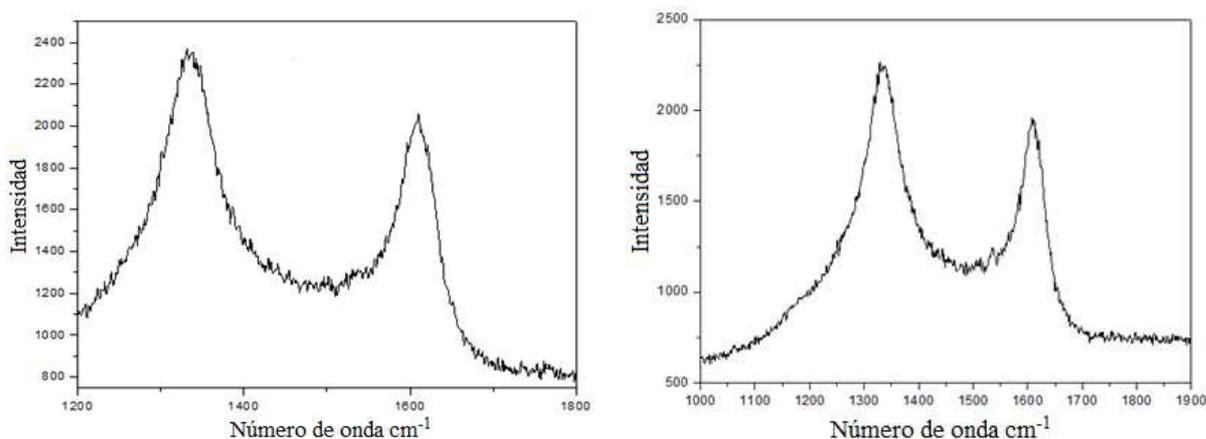


Figura 6.10 Espectro Raman de la muestra R29.

Para las muestras de la figura 6.11 y 6.12, los espectros Raman presentan una estructura típica con los asociados a la presencia de DLC (67), los picos se encuentran sobre 1440 y 1620cm^{-1} , correspondientes a hibridaciones sp^3 y sp^2 respectivamente o también a los llamados picos D y picos G.

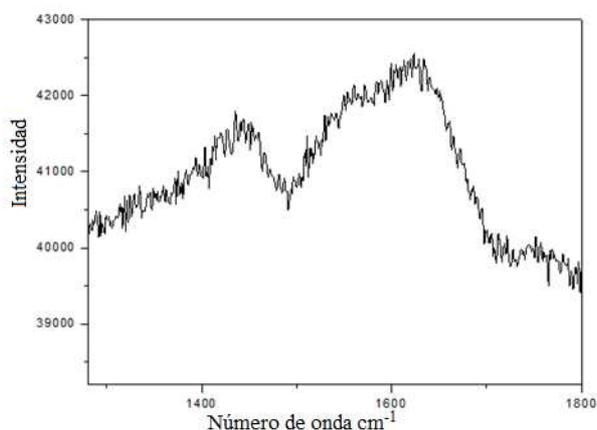


Figura 6.11 Espectro Raman de la muestra R34–Acero.

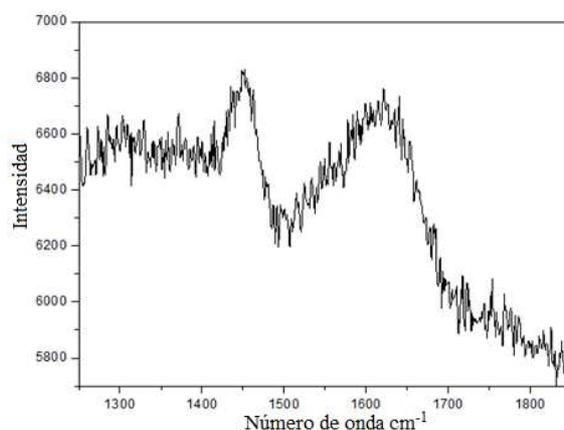


Figura 6.12 Espectro Raman de la muestra R35–Silicio.

De los resultados anteriores se puede concluir que las condiciones óptimas para el crecimiento de fases carbonadas son: un voltaje de aceleración mayor a $-200V$, un tiempo de deposición entre 30–60 minutos y una temperatura no mayor a $200\text{ }^{\circ}C$.

Debido a los buenos resultados de la muestra R29 se sugiere el crecimiento de recubrimiento con la mezcla de los tres gases: Ar, H_2 y CH_4 .

6.3. Resultados SEM

El microscopio electrónico de barrido utilizado para las caracterizaciones de los substratos es el JEOL JSM–6490LV, con las siguientes características:

Tabla 6.4 Características del SEM *JEOL JSM–6490LV*.

Resolución	Alto vacío	3.0nm (30kV)
	Bajo vacío	4.0nm (30kV)
Voltaje de aceleración	0.3–30 kV	
Magnificación	5x–300.000x	
Filamento	Fibra de tungsteno pre-centrada	
Lentes objetivas	Tipo súper cónicas	
Plataforma del porta–muestras	5 ejes eucéntricos. X=125mm, Y=100mm, Z=5–80mm, T= -10 a 90° , R=360 $^{\circ}$	
Tamaño máximo de la muestra	300mm de diámetro y 80mm de alto.	

Para los recubrimientos analizados por SEM se hicieron barridos aleatorios sobre la superficie para obtener información representativa sobre su morfología. Los resultados de las medidas SEM han mostrado en general buena uniformidad en los recubrimientos, no se evidencia la presencia de porosidad en la escala de magnificación con la que fueron tomadas las micrografías. La tabla 6.5 muestra las condiciones de crecimiento para las muestras analizadas por SEM.

Tabla 6.5 Condiciones de crecimiento para las muestras analizadas por SEM.

Tipo	Substrato	T [°C]	V _{Bias} [V]	P _{fondo} [mBar]	P _{trabajo} [mBar]	Ar	H ₂	CH ₄	T _{deposición} [min]
						[sccm]			
R1	Silicio <100>	300	-145	$4,6 \times 10^{-3}$	2	20	0	2	30
R7	Silicio <100>	400	-240	$2,6 \times 10^{-3}$	$3,5 \times 10^{-2}$	8	0	4	40
R10	Silicio <100>	300	-188	$2,7 \times 10^{-3}$	$4,35 \times 10^{-2}$	10	0	2	30
R28	Acero Inox.	200	0	$5,9 \times 10^{-3}$	$2,1 \times 10^{-1}$	10	0	2	30
R29	Acero Inox.	200	-240	$3,4 \times 10^{-3}$	$1,4 \times 10^{-1}$	0	47	2	30
					$7,8 \times 10^{-2}$				5,7
R34	Silicio <100> P Acero Inox.	Ambiente	-240	$3,6 \times 10^{-3}$	$2,2 \times 10^{-2}$	10	0	2	45
R35	Silicio <100> P Acero Inox.	Ambiente	-240	$3,4 \times 10^{-3}$	$3,2 \times 10^{-2}$	10	0	2	45

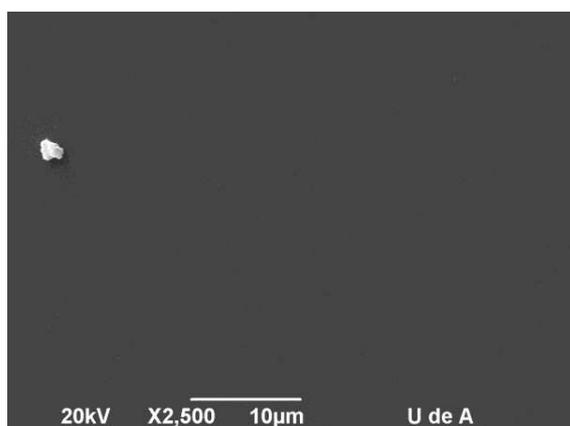


Figura 6.13 Muestra R1

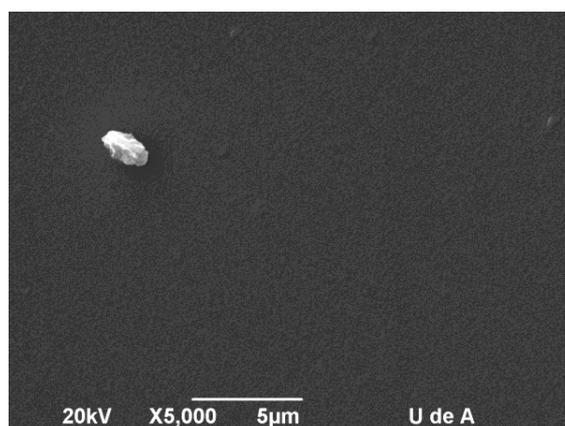


Figura 6.14 Muestra R1

Las micrografías de las figuras 6.13 y 6.14 corresponden a recubrimientos sobre substratos de silicio, éstas muestran más regularidad topográfica y una aparente baja rugosidad, esto

se esperaba debido a que los substratos de silicio pulido utilizados presentan rugosidades promedio menores a 4nm.

Adicionalmente en algunos de estos recubrimientos sobre silicio, se aprecian estructuras similares a *clusters* de moléculas (figuras 6.17, 6.21, 6.24, 6.26, 6.27, 6.28), algunos muy definidos con formas regulares, y algunos no tan regulares; las medidas puntuales EDS en esas estructuras mostraron una fuerte señal del pico característico de *Carbono K α* , con lo cual se puede considerar que son *clusters* de carbono.

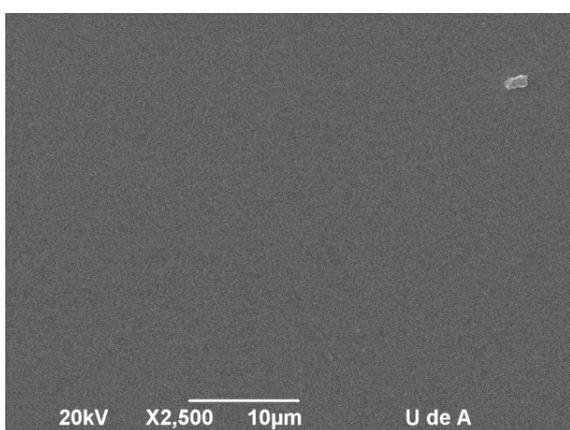


Figura 6.15 Muestra R7

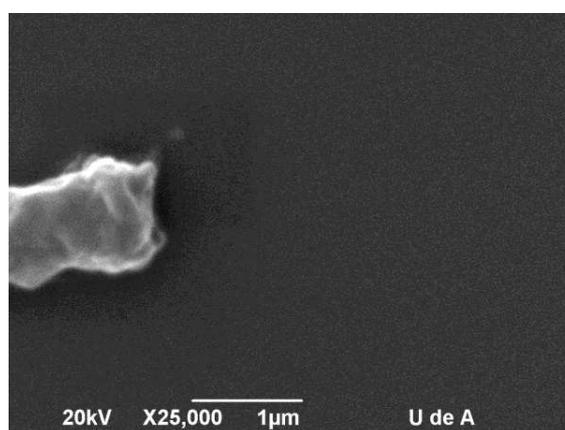


Figura 6.16 Muestra R7

Algunas partículas de contaminación ambiental pueden verse en diversas micrografías (6.17), esto es normal debido a que las muestras están expuestas a condiciones ambientales después que se hacen los crecimientos.

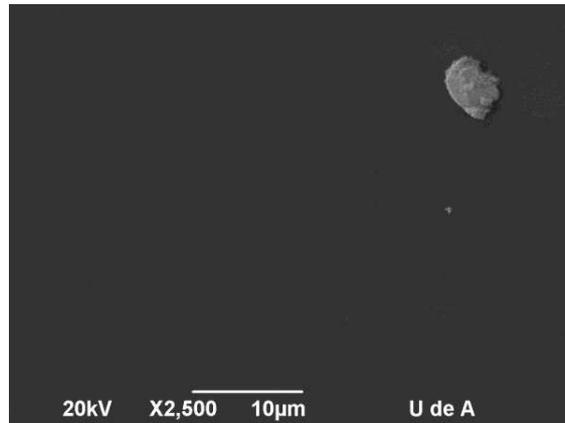


Figura 6.17 Muestra R10

Los recubrimientos obtenidos sobre acero inoxidable (Figuras 6.18 y 6.19) presentan una mayor irregularidad morfológica, lo que se corresponde con la rugosidad de los substratos sin recubrimiento, en los cuales también es posible observar las huellas del pulido mecánico que se practicó en las probetas de acero inoxidable, previo a la producción de los recubrimientos.

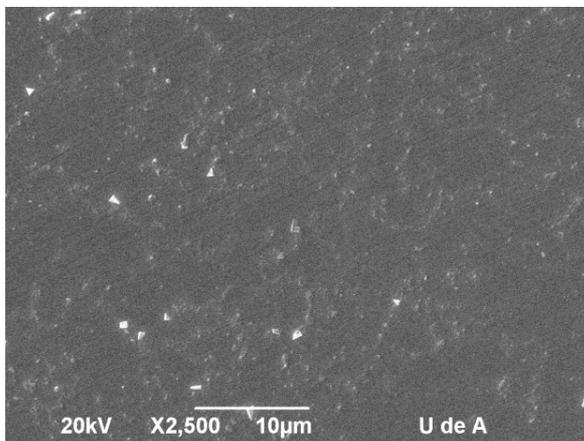


Figura 6.18 Muestra R28

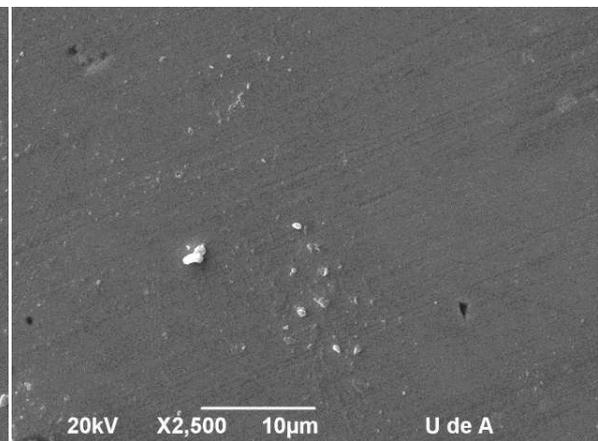


Figura 6.19 Muestra R28

En las capas sobre acero inoxidable es posible identificar ciertas porosidades de pequeño tamaño (menores a 1 micra), que pueden ser atribuidas a efectos de poca adherencia, por alta concentración de esfuerzos residuales en ciertas zonas del recubrimiento, como se ha reportado en la literatura para crecimientos de materiales de carbono sobre acero (68).

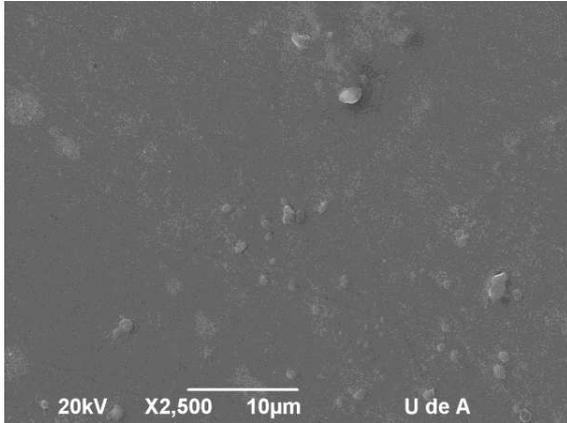


Figura 6.20 Muestra R29

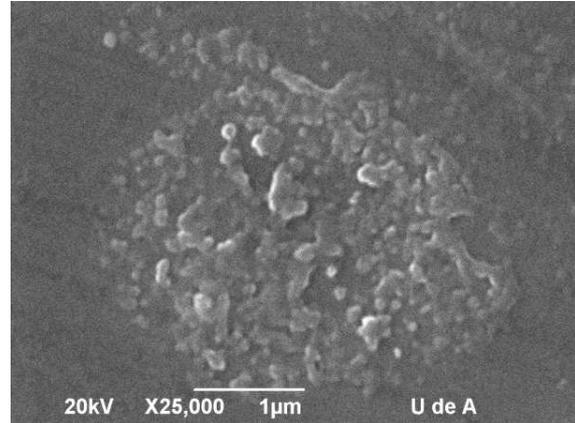


Figura 6.21 Muestra R29

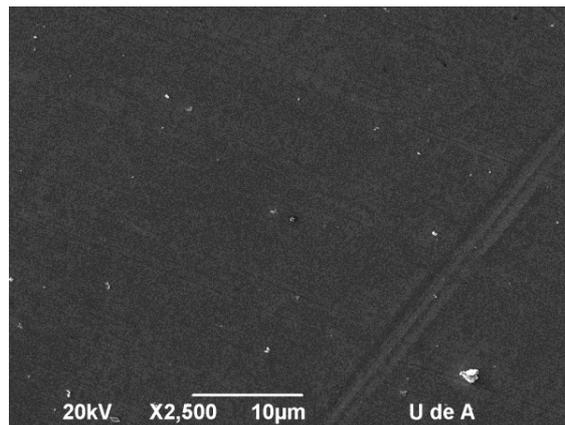


Figura 6.22 Muestra R29

Los resultados SEM de la muestra R29 (Figuras 6.20, 6.21 y 6.22), en particular, presentan la formación de pequeñas estructuras regulares, de aristas definidas, que han mostrado alto contenido de carbono en los análisis puntuales de EDS.

Ciertas estructuras regulares o *clusters* que pueden verse en la superficie de algunos de los recubrimientos son de forma esférica bien definida, lo cual ha sido reportado por otros autores como la existencia de DLC esférico (69), (70), (71).

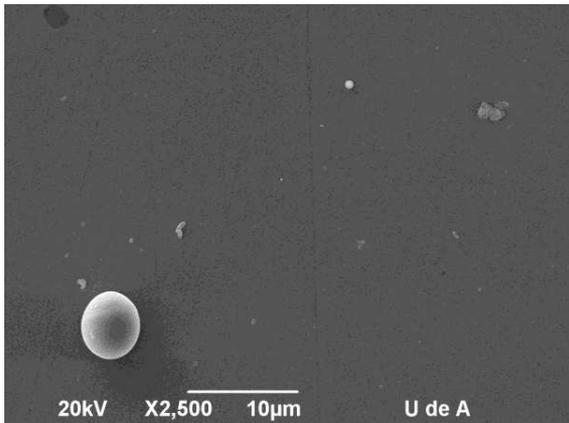


Figura 6.23 Muestra R34–Acero

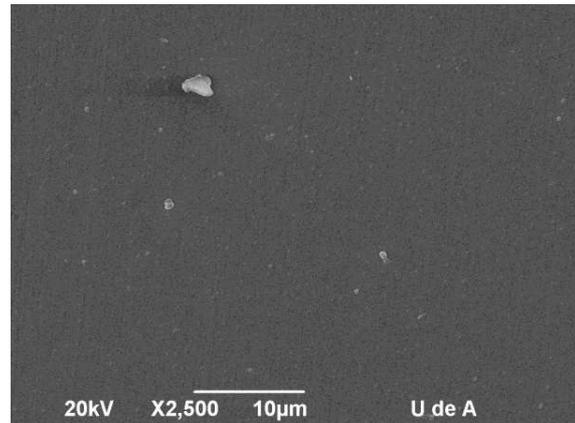


Figura 6.24 Muestra R34–Acero

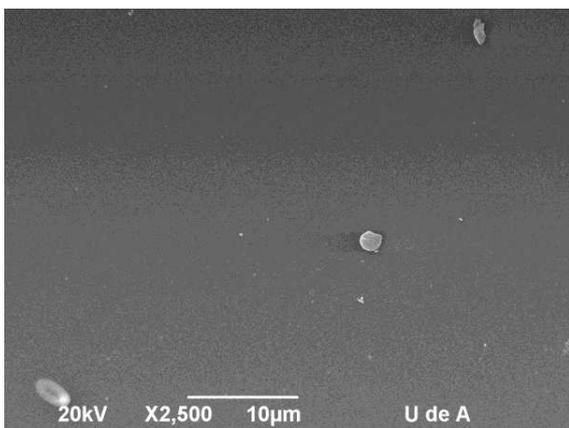


Figura 6.25 Muestra R34–Silicio

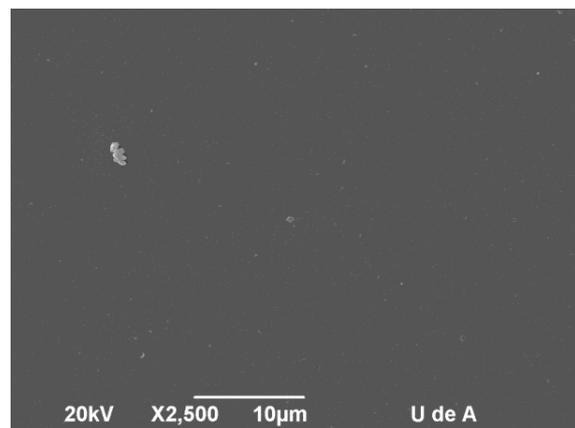


Figura 6.26 Muestra R34–Silicio

En las muestras sobre acero, como en el caso de las figuras 6.23, 6.24, 6.27 y 6.28, es posible observar también la granulometría del recubrimiento, muy fina y homogénea, con la presencia también de *clusters* atómicos más protuberantes sobre la superficie.

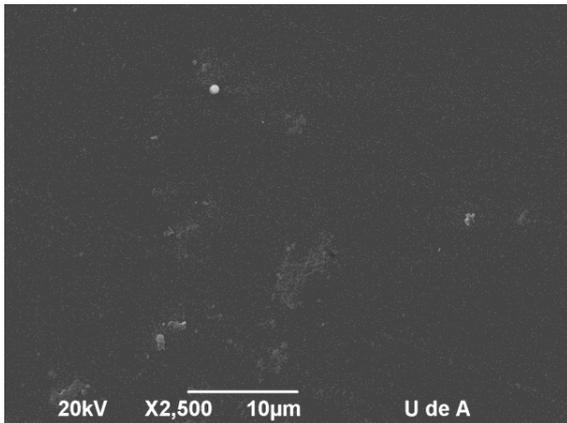


Figura 6.27 Muestra R35–Acero

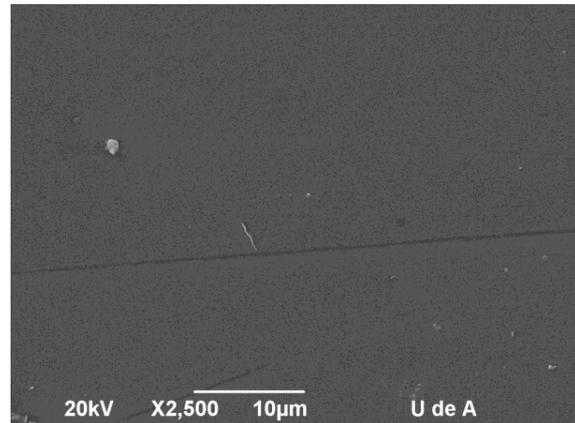


Figura 6.28 Muestra R35–Acero

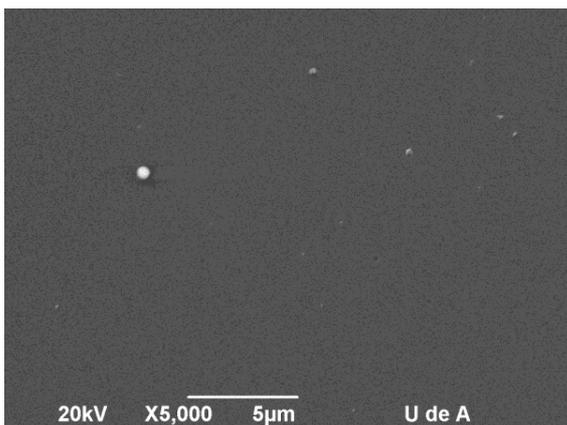


Figura 6.29 Muestra R35–Silicio

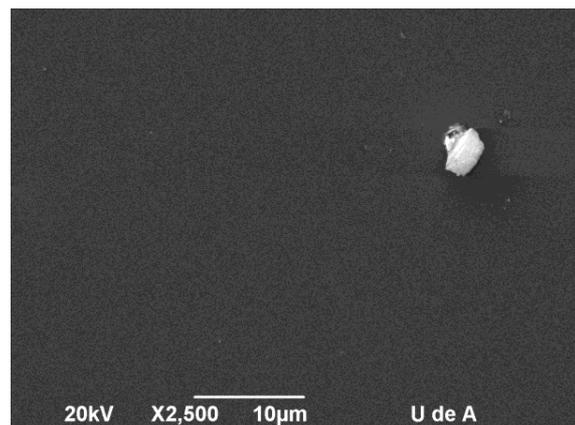


Figura 6.30 Muestra R35–Silicio

6.3.1. Resultados EDS

Para obtener el espectro EDS de los recubrimientos fue necesario disminuir la energía del haz primario a 10 keV, dado el bajo espesor de los recubrimientos obtenidos, lo cual dificultó la obtención de los espectros a 20 keV, ya que a esta energía se observaba muy poca señal proveniente de los recubrimientos y una fuerte señal del sustrato. Para todos los

análisis EDS se obtuvieron espectros en un área del orden de $20\mu\text{m} \times 15\mu\text{m}$, y espectros puntuales en zonas de interés.

Los resultados Raman de la muestra R1 (Figura 6.31), han mostrado una baja concentración de enlaces de carbono, esto se ha validado con los resultados EDS donde se ve una débil señal de este pico. La figura 6.31 muestra un zoom para poder ver la pequeña contribución de la línea de carbono al espectro.

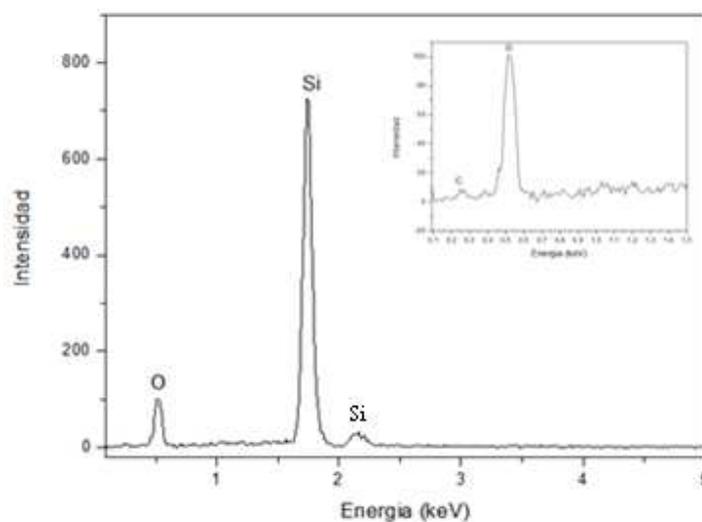


Figura 6.31 Espectro en área Muestra R1–Silicio

Igualmente, la muestra R7 ha presentado baja concentración de carbono, también corroborado con los resultados Raman. La presencia de oxígeno en varios de los espectros, en particular en los crecimientos en silicio, puede atribuirse bien a la presencia de óxido superficial en el silicio, o bien a la formación de algún tipo de óxido en los recubrimientos.

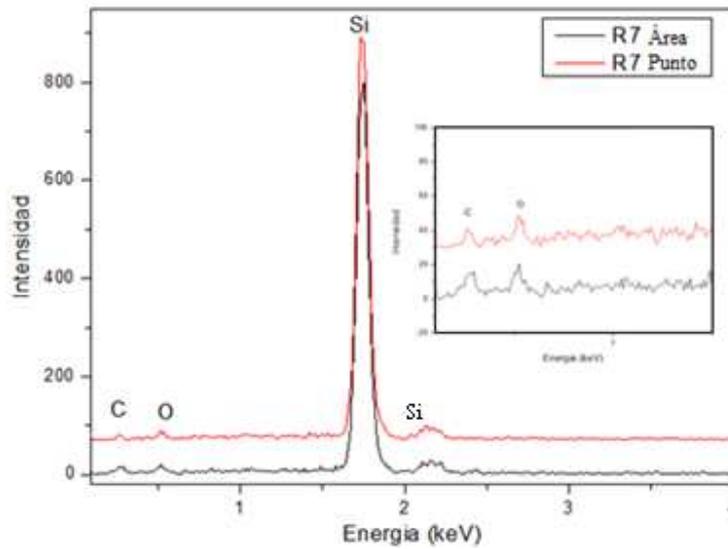


Figura 6.32 Espectros de la Muestra R7 – Silicio.

Los espectros EDS de la muestra R29-Acero (6.33), evidencian líneas características de carbono (C) atribuidas al material del recubrimiento. Las líneas características de Cromo (Cr), Hierro (Fe), Níquel (Ni) y Silicio (Si), son típicas de la composición del sustrato: acero inoxidable. La identificación automatizada que generó el software del espectrómetro, también sugiere la presencia de oxígeno, no obstante, el valor del pico característico está más próximo a la línea L- α de Cr, razón por la que se da más credibilidad a la presencia de éste. La línea identificada como Oro (Au), corresponde al recubrimiento que se depositó por evaporación en las muestras para poder analizarlas por SEM.

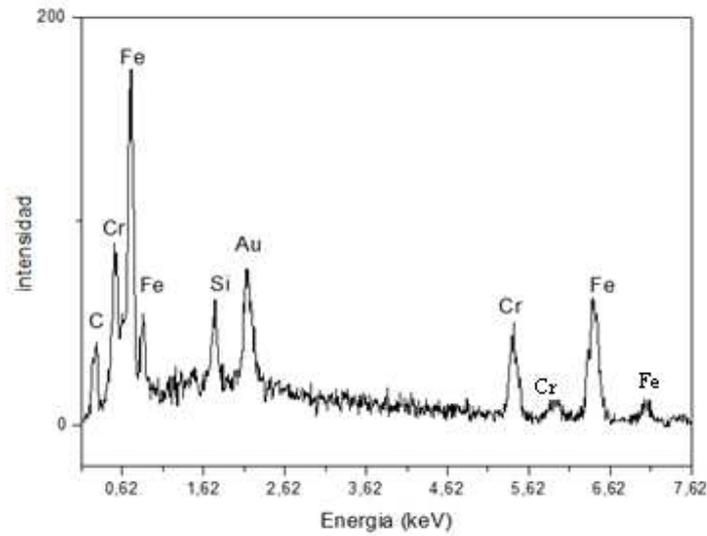


Figura 6.33 Espectro EDS de la muestra R29–Acero.

El espectro EDS en una zona puntual de la muestra R29–Acero (Figura 6.34), mostró una fuerte señal de carbono y un efecto menor del sustrato en el espectro. La colección de este espectro se hizo sobre una partícula regular que hacía parte del recubrimiento, lo cual quedó confirmado con la señal de carbono. El resto del espectro no cambió, confirmando que la línea ubicada en 0.51keV, corresponde efectivamente al Cr y no al O.

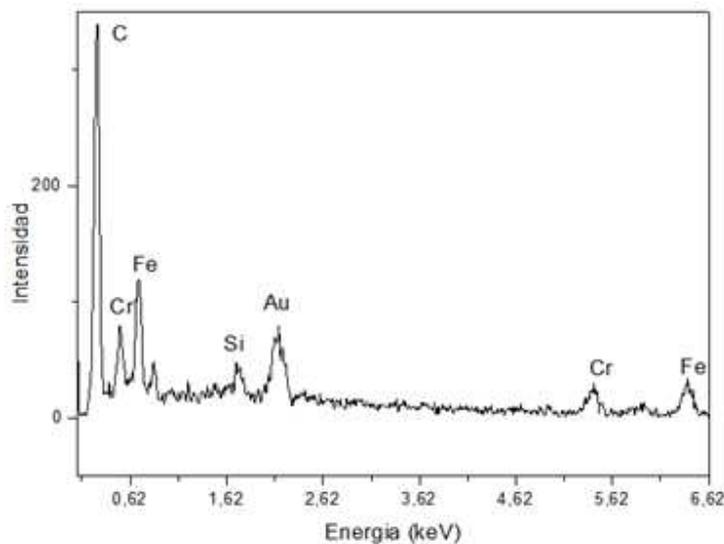


Figura 6.34 Espectro puntual de la Muestra R29–Acero.

La muestra R28–Acero presentó una intensidad de pico de carbono menor, en comparación con el espectro EDS de la muestra R29–Acero. La figura 6.35 muestra el espectro para esta muestra, tomado sobre un área en particular.

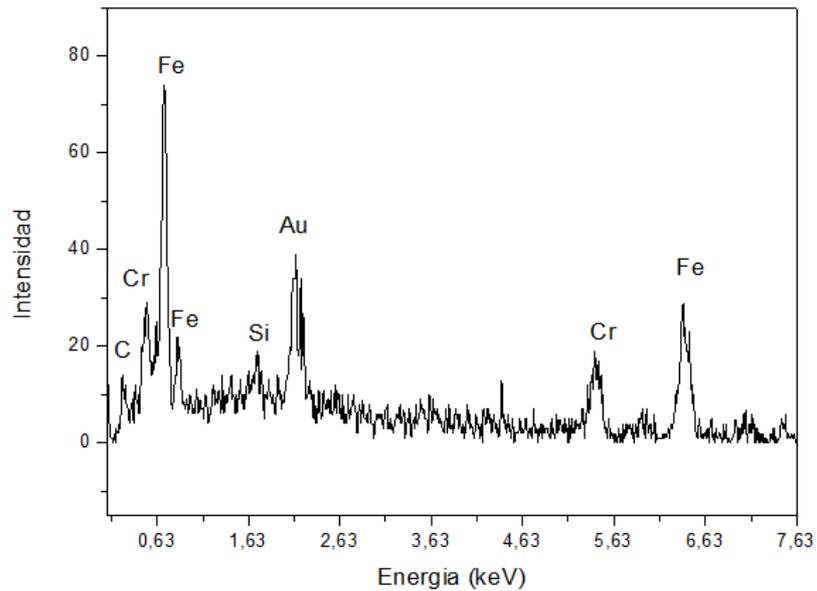


Figura 6.35 Espectro en área de la Muestra R28–Acero.

El espectro EDS sobre algunas estructuras regulares en la muestra R28–Acero presentan una alta señal de carbono, en la figura 6.36 se muestra un espectro puntual sobre una de las estructuras mencionadas.

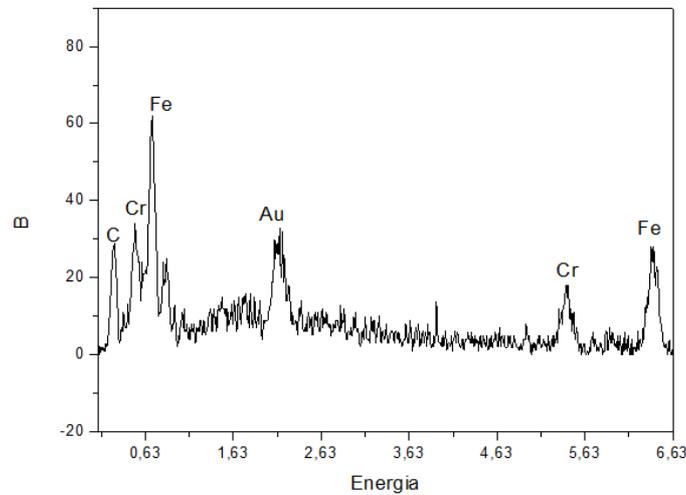


Figura 6.36 Espectro puntual de la Muestra R28.Acero

Los resultados EDS han permitido obtener una estimación cualitativa del espesor de las capas, ya que para la misma energía del haz, se han obtenido cambios importantes en la señal del pico de carbono, es válido proponer que para aquellas en donde la señal de carbono es débil, el espesor es del orden de decenas de nanómetros, y para aquellas en donde la señal de carbono es alta como en el caso de la muestras 28, 29, 34 y 35, el espesor es del orden de centenas de nanómetros; éstas estimaciones se basan en simulaciones Montecarlo de volumen de interacción del haz de electrones en función de la energía (72).

La formación de estructuras esféricas en algunos de los recubrimientos (EDS puntual muestra R34–Acero), presentan alta señal de carbono (Figura 6.37), en la literatura se han reportado como clústeres moleculares de DLC (69). Cabe resaltar que los resultados Raman de las muestras donde se observan las estructuras esféricas permiten corroborar la formación de DLC.

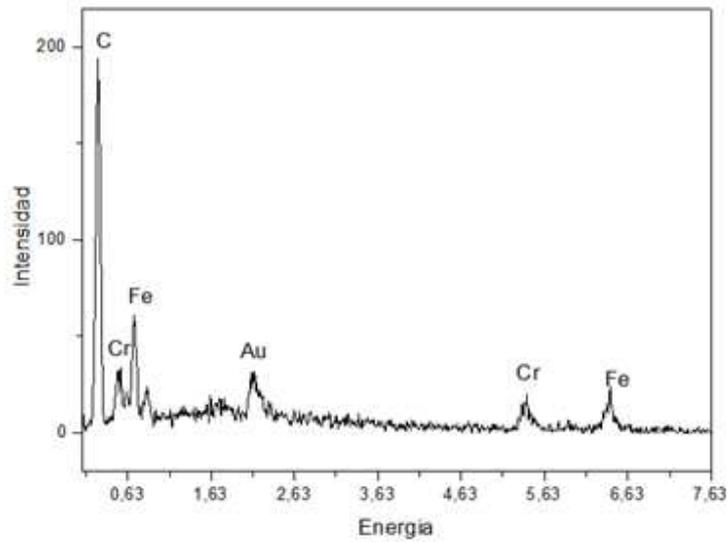


Figura 6.37 Espectro en área de la Muestra R34–Acero.

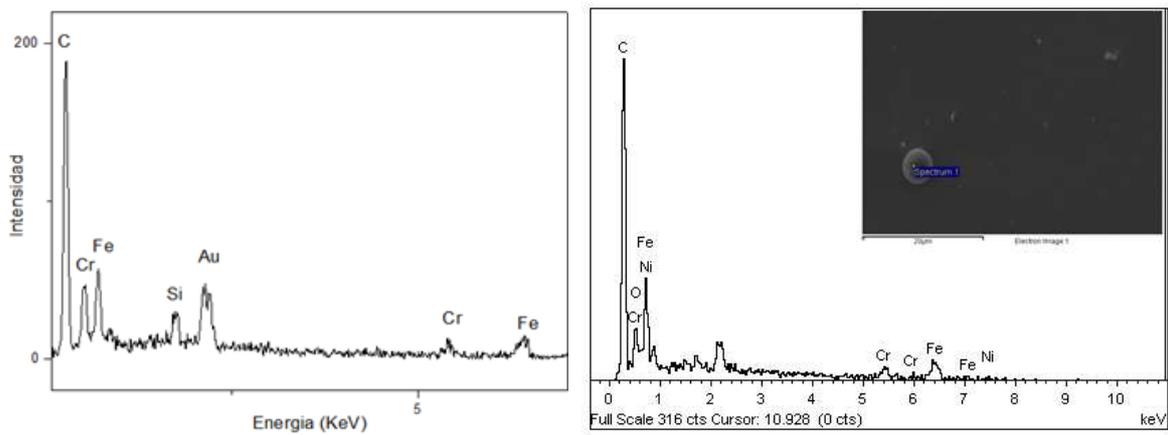


Figura 6.38 Espectro puntual de la Muestra R34–Acero.

Los espectros EDS sobre los recubrimientos en silicio son más definidos y presentan un mejor comportamiento (figuras 6.39 y 6.40). La muestra R34–Silicio presenta una fuerte señal de carbono, tanto en los espectros en área como en los espectros puntuales sobre las estructuras regulares ya mencionadas.

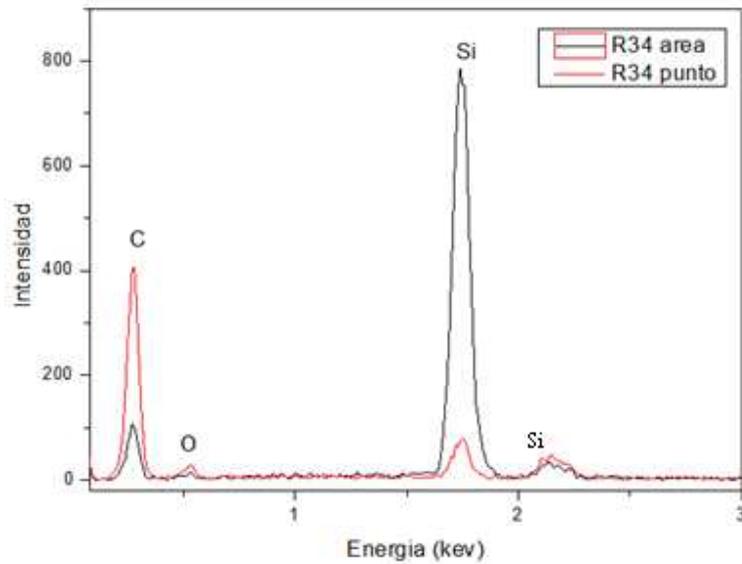


Figura 6.39 Espectros Muestra 34–Silicio.

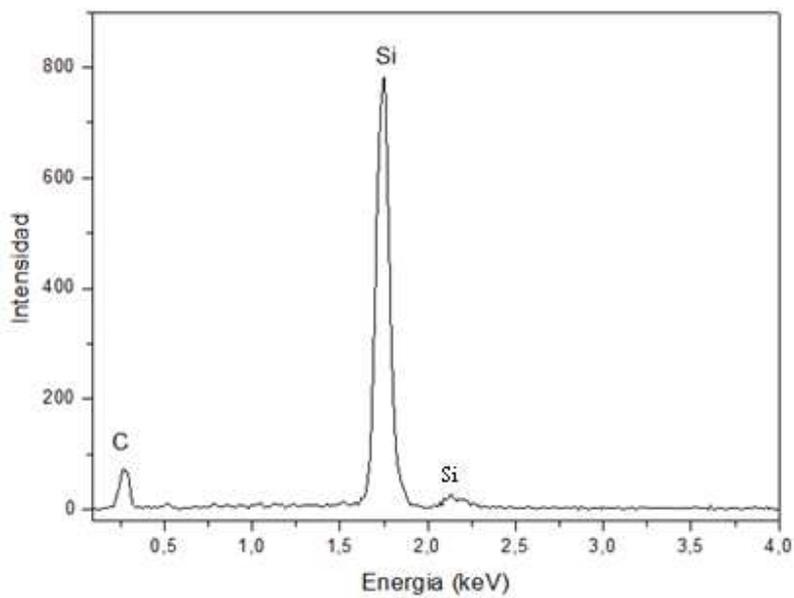


Figura 6.40 Espectro en área. Muestra R35–Silicio.

Los espectros en la muestra R35–Acero muestran una leve disminución de la intensidad del pico de carbono, lo cual puede significar menor espesor de la capa en comparación con la muestra R34–Acero.

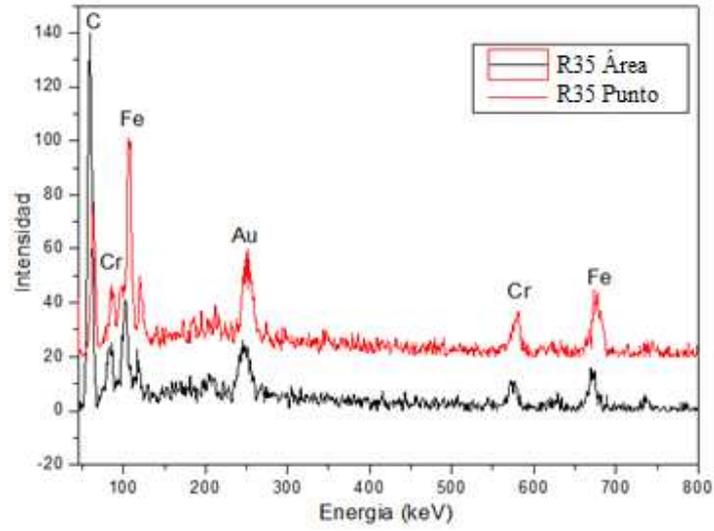


Figura 6.41 Espectros Muestra R35–Acero.

Conclusiones

La implementación del sistema MWCVD fue exitosa, ya que se logró el objetivo de obtener películas delgadas de carbón. Hay subsistemas por mejorar, los cuales serán propuestos como trabajos futuros.

El desarrollo del diseño de experimentos sirvió para identificar las variables que tienen mayor influencia sobre el crecimiento de películas de carbón, una vez identificadas, se puede calibrar el sistema con el rango de cada una de las variables para ajustar cada proceso a los resultados deseados.

Con los resultados Raman, SEM y EDS se valida la presencia de estructuras de carbono. Las muestras que presentan mejores resultados, en sus espectros y micrografías SEM, se caracterizan por estar sometidas a temperaturas menores de 200°C, un voltaje *bias* de –240V y un tiempo de deposición entre 30–40 minutos.

Los resultados de la muestra R7 y R10 presentan diferencias significativas con respecto a las muestras R34–Silicio y R35–Silicio debido a las condiciones de crecimiento. Mientras las muestras R34 y R35 no estuvieron sometidas a altas temperaturas, las R7 y R10 estuvieron a 400 y 300°, respectivamente, esto afirma que cuando la temperatura es alta pueden ocurrir evaporaciones, impidiendo así la formación de recubrimientos sobre la superficie del sustrato.

Hay evidencias claras en algunos de los resultados, que se logró la formación de DLC, y nanocristales de Diamante; estos resultados estaban dentro de las expectativas cuando se pensó en implementar el reactor MWCVD puesto en operación en este trabajo.

Trabajos Futuros

Los procesos de deposición requieren un tiempo estimado de 30 minutos, éste debe llevarse a cabo durante varios intervalos de tiempo ya que la columna de plasma consta de un vaso de borosilicato y éste alcanza una temperatura aproximada de 200 °C por cada 10 minutos de proceso, por ello, debe dejarse enfriar 20 minutos para que el vaso alcance una temperatura de 40 °C y así continuar con el proceso. Aunque el borosilicato tiene un coeficiente de dilatación de un tercio del vidrio común, el enfriamiento debe ser gradual para evitar variaciones rápidas de temperatura y por ende posible daños al vaso. Este proceso resulta bastante ineficiente ya que por cada 30 minutos de proceso el tiempo total estimado es de 90, por lo tanto, debe optimizarse el sistema de enfriamiento para reducir el tiempo total de proceso sin generar daños en el vaso.

Se propone el diseño de un sistema que no requiera la implementación de un vaso de borosilicato, ya que éste genera varios inconvenientes, como la ineficiencia en la generación de vacío y la imposibilidad de llevarse a cabo procesos de larga duración. Por ello, se sugiere un diseño que elimine el vaso de borosilicato, el sistema de refrigeración y por ende optimice la generación del vacío y pueda llevarse a cabo procesos largos sin interrupciones.

Debe mejorarse el vacío de fondo, ya que si esto se logra se evita el crecimiento de óxidos sobre el sustrato, se aumenta el camino libre medio de los iones, se eliminan residuos dentro de la cámara de reacción, en general, se disminuyen las impurezas en los recubrimientos depositados.

El lavado de las muestras debe mejorarse para eliminar micro-residuos adheridos a la superficie de los sustratos, se propone el lavado con ultrasonido ya que éste es óptimo para la eliminación de polvo cuando se utiliza solventes apropiados (alcohol isopropílico), una vez lavadas las muestras por ultrasonido se propone el secado con nitrógeno.

Referencias bibliográficas

1. **Reinoso, María Elba.** *Depósito y caracterización de películas de carbono amorfo con incorporación de silicio.* Buenos Aires : Universidad de Buenos Aires, Agosto de 2004.
2. **Alvarez, Fabian J.** Técnicas de recubrimientos por plasma CVD. [aut. libro] JICA CNEA. *Procesamiento de materiales por plasma.* Buenos Aires, Argentina : CNEA, 2004.
3. **Vlasov Igor, Lebedev Oleg, Ralchenko Victor, Coovaerts Etienne, Bertoni Geovanni, Tendeloo van Gustaaf, Konov Vitaly.** *Hybrid diamond-graphite nanowires produced by microwave plasma chemical vapor deposition.* s.l. : Adv. Mater, 2007, Vol. 19. 4058-4062.
4. Canon Superior del Pensamiento. *Department of Chemistry, University of Oxford.* [En línea] [Citado el: 2011.] www.chem.ox.ac.uk/icl/heyes/lanthact/biogs/crookes.html.
5. Historias de la Ciencia, Irving Langmuir. [En línea] 7 de Julio de 2005. [Citado el: 2011.] www.historiasdelaciencia.com/?p=79.
6. School of Electrical Engineering, Alfvén Laboratory. [En línea] [Citado el: 2011.] www.alfvenlab.kth.se/hannes.html.
7. **Dendy.** *Plasma physics. An introductory Course.* New York : Press syndicate of the University of Cambridge, 1993.
8. **Farengo, Ricardo.** Introducción a la física del plasma. [aut. libro] JICA CNEA. *Procesamiento de materiales por plasma.* Buenos Aires : s.n., 2004.
9. **Minotti, Fernando O.** *Apuntes de física del plasma.* 2005.
10. **García, Laura Sánchez.** *Efecto de elementos reactivos en recubrimientos base aluminuro de hierro mediante CVD-FBR para aplicaciones en turbinas supercríticas.* Madrid : s.n., 2008.
11. **Rodrigo, Adolfo.** Descargas eléctricas en gases de baja densidad. [aut. libro] JICA CNEA. *Procesamiento de materiales por plasma.* Buenos Aires : s.n., 2004.
12. Oerlikon. [En línea] www.oerlikon.es/.
13. Wikipedia. [En línea] http://en.wikipedia.org/wiki/Chemical_vapor_deposition.

14. Departamento de Física e Ingeniería de Superficies. [En línea] 2008. [Citado el: 2011.] www.icmm.csic.es/fis/espa/cvd_activación.html.
15. Departamento de Física e Ingeniería de Superficies. [En línea] 2008. [Citado el: 2011] www.icmm.csic.es/fis/espa/cvd_pared.html.
16. **Pierson, H.** *Handbook of Chemical Vapor Deposition. Principles, Technology and Applications*. Norwich : William Andrew Publishing, 1999. 2da Edición.
17. **More, J.** *Chemical Metallurgy*. s.l. : Butterworth Heinemann, 1990.
18. **www-mtl.mit.edu**. Microsystems Technology Laboratories. [En línea] http://www-mtl.mit.edu/researchgroups/hackman/6152J/SP_2004/lectures/sp_2005_Lecture04.pdf.
19. **Ira, Levine.** *Fisicoquímica*. España : Mc-Graw-Hill, 2004. Vol. 1.
20. **Novella, E.C.** *Ingeniería química 2. Fenómenos de transporte*. . s.l. : Alhambra Universidad., 1984.
21. **Ureña, A.G.** *Cinética Química. Síntesis*. 2001.
22. **Hudson, J.** *Surface Science. An Introduction*. s.l. : W. Interscience., 1999.
23. Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid. [En línea] www.icmm.csic.es/fis/espa/cvd_activación.html.
24. **Jaramillo, Juliana.** *Desarrollo e Implementación de un Método de Aceleración Iónica para un Reactor MPCVD*. Medellín : s.n., 2010.
25. **Fernández, Pablo Solís.** *Modificación superficial de materiales de carbono: grafito y grafeno*. Oviedo : Universidad de Oviedo, 2011.
26. **A.C. Ferrari, J. Robertson.** *Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon*. pp. 14095-14107. s.l. : Physics, 2000.
27. **Lifshitz, Y.** *Diamond-like carbon* - pp. 1659-1676. s.l. : Diamond Relat. Mater. 8, 1999.
28. **Iijima, C.** *Helical microtubules of graphitic carbon*. s.l. : Nature - pp. 354-356], 1991.
29. **D. Bethune, C.H. Kiang, M de Vries , G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez, R. Beyers.** *Cobalt-Catalysed Growth of Carbon Nanotubes with Single-Atomic-Layer Walls* pp. 605-607. s.l. : Nature, 1993.
30. **Saito, R.** *Physical properties of carbon nanotubes*. London Imperial College Press, 1998.

31. **Muntaner, M.D.** *Química Física 1*. Madrid, España : Editorial Alhambra S.A, 1972.
32. **R. Saito, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus.** *Physical properties of carbon nanotubes*. s.l. : Imperial College Press, 2003.
33. **Ruíz, Luis Alberto Moreno.** *Síntesis de películas de nanotubos de carbono para producción de hidrógeno por electrólisis y emisión de campo*. México D.F : s.n., 2009.
34. Monografías. [En línea] 2004.
www.monografias.com/trabajos17/nanotubos/nanotubos.shtml.
35. **Méndez, Javier.** *Microscopía de campo cercano*. España : s.n.
36. ICTS Centro Nacional de Microscopía Electrónica. [En línea] Universidad Complutense de Madrid.
https://portal.ucm.es/web/centro_nacional_microscopia_electronica/microscopia-fuerzas-atomicas-a.f.m..
37. Universidad de Córdoba. [En línea] www.uco.es/~iq2sagrl/TranspTema9.pdf.
38. **nanomat.** nanomat. [En línea]
www.nanomat.de/english/datenblaetter/tools_for_measuring_in_the_nanoscale.htm.
39. **Systems, Park.** *Scanning Spreading Resistance Microscope (SSRM). High Resolution Probing of the Beveled Surface of a Device*.
40. **R. P. Lu, K. L. Kavanagh, St. J. Dixon-Warren, A. J. SpringThorpe, R. Streater, I. Calder.** *Scanning spreading resistance microscopy current transport studies on doped III–V semiconductors*. San Diego, California. Canadá : s.n., 2002.
41. Bruker AXS. [En línea] http://www.bruker-axs.com/scanning_spreading_resistance_microscopy_mode.html.
42. **Ipohorski, Miguel.** *Técnicas de Microscopía electrónica*. [aut. libro] JICA CNEA. *Procesamiento de materiales por plasma*. Buenos Aires : s.n., Agosto de 2004.
43. **Mario Grágeda Zegarra, Susana Montesinos.** *Aplicaciones de microscopía electrónica de barrido (SEM) y análisis de fractura de una aleación de Cu–10 Al*. Chile : s.n.
44. Wikipedia. [En línea] http://es.wikipedia.org/wiki/Efecto_Raman.
45. wikipedia.org. [En línea] <http://es.wikipedia.org/wiki/Raman>.

46. **W. Kulischa, C. Popova, S. Boychevaa, M. Jelinekb, P.N. Gibsonc, V. Vorlicekb.** *Influence of the substrate temperature on the properties of nanocrystalline diamond/amorphous carbon composite films.* Germany : ELSEVIER, 2005.
47. **V. Bursíková, V. Navrátil, L. Zajíčková, J. Janca.** *Temperature dependence of mechanical properties of DLC/Si protective coatings prepared by PECVD.* Czech Republic : ELSEVIER, 2002.
48. **Y.T. Kim, S.M. Cho , W.S. Choi , B. Hong , D.H. Yoon.** *Dependence of the bonding structure of DLC thin films on the deposition conditions of PECVD method.* South Korea : ELSEVIER, 2003.
49. **Sudip Adhikari, Dilip Chandra Ghimire, Hare Ram Aryal, Golap Kalita, Masayoshi Umeno.** *Effect of substrate bias voltage on the properties of diamond-like carbon thin films deposited by microwave surface wave plasma CVD.* s.l. : Diamond & Related Mater, 23/10/2007.
50. **Sunil Adhikary a, Xue M. Tian, Sudip Adhikari, Ashraf M.M. Omer, Hideo Uchida, Masayoshi Umeno.** *Bonding defects and optical band gaps of DLC films deposited by microwave surface-wave plasma CVD.* s.l. : Diamond & Related Materials, ELSEVIER, 2005, Vol. 14. 1832-1834.
51. **Dilip Chandra Ghimire, Sudip Adhikari, Hideo Uchida, Masayoshi Umeno.** *The role of pressure on thin amorphous carbon films deposited using microwave surface wave plasma CVD.* s.l. : Diamond & Related Materials, ELSEVIER, 2006, Vol. 15. 1792–1794.
52. **Dilip C. Ghimire, S. Adhikari, H.R. Aryal, S.M. Mominuzzamn, T. Soga, T. Jimbo, H. Uchida, M. Umeno.** *Effects of ethylene gas flow rate on optoelectrical properties of nitrogenated thin amorphous carbon films grown by microwave surface wave plasma CVD.* s.l. : Diamond & Related Materials, ELSEVIER, 2008, Vol. 17. 1724-1727.
53. **Matthew R. Maschmann, Placidus B. Amama, Amit Goyal, Zafar Iqbal, Timothy S. Fisher.** *Freestanding vertically oriented single-walled carbon nanotubes synthesized using microwave plasma-enhanced CVD.* s.l. : ELSEVIER, 2005.
54. **Oxana Vasilievna Kharissova, Claudia L. Robledo Jiménez.** *Síntesis de nanoestructuras de carbono mediante microondas.* UANL : s.n., 2005.

55. **Santoro, Concepción Domingo y Gonzalo.** *Espectroscopía Raman de nanotubos de carbono.* Madrid, España : s.n., 2007. 28006.
56. **J.L. Qi, X. Wang, W.T. Zheng, H.W. Tian, C. Liu, Y.L. Lu, Y.S. Peng, G. Cheng.** *Effects of total CH₄/Ar gas pressure on the structures and field electron emission properties of carbon nanomaterials grown by plasma-enhanced chemical vapor deposition.* Changchun, China : ELSEVIER, 2009. 1542–1547.
57. **Jae Keun Seo, Hosung Jung, Jae-Hyeong Lee, Shin Yong Deok, Ju Jin Young, Won Seok Choi.** *Metal-free CNTs grown on glass substrate by microwave PECVD.* Republic of Korea : ELSEVIER, 2010, Vol. 10. S447–S450.
58. **Fumiyuki Hoshi, Kazuo Tsugawa, Akiko Goto, Takefumi Ishikura, Satoshi Yamashita, Motoo Yumura, Takashi Hirao, Kenjiro Oura, Yoshinori Koga.** *Field emission and structure of aligned carbon nanofibers deposited by ECR-CVD plasma method.* 10, Japan : ELSEVIER, 2001. 254-259.
59. **Dao Quang Duy, Hyun Suk Kim, Dang Mo Yoon, Kang Jae Lee, Jung Woong Ha, Yong Gyo Hwang, Choong Hun Lee, Bach Thanh Cong.** *Growth of carbon nanotubes on stainless steel substrates by DC-PECVD.* Republic of Korea : ELSEVIER, 2009. 1065-1068.
60. **Tseng, Ampere A.** *Nanofabrication: Fundamentals and Applications.* s.l. : World Scientific Publishing Company, 2004. 9812700765.
61. **Pierson, Hugh O.** *Handbook of chemical vapor deposition (CVD): PRINCIPLES, TECHNOLOGY, AND APPLICATIONS.* Pg. 58-63, 108, 117-121. USA : Second Edition, Noyes Publications, 1999.
62. **Saldarriaga, Clarita.** *Diseño e implementación de un controlador de temperatura para un reactor MPCVD.* Medellín : s.n., 2010.
63. **Correa, Valentina Londoño.** *Control de un sistema de suministro de gas para un reactor de plasma microondas.* Medellín : s.n., 2011.
64. **Montgomery, Douglas C.** *Diseño y análisis de experimentos.* México : Grupo Editorial Iberoamérica S.A. de C.V., 1991. 968-7270-60-8.
65. **Humberto Gutiérrez Pulido, Román de la Vara Salazar.** *Análisis y Diseño de experimentos.* México : Ingramex. 970-10-6526-3.

66. **S. Gupta, B.R. Weiner, G. Morell.** *Electron field emission properties of microcrystalline and nanocrystalline carbon thin films deposited by S-assisted hot filament CVD.* San Juan : ELSEVIER, 2002. 799-803.
67. **Sambita Sahoo, Swati S. Pradhan, Venkateswarlu Bhavanasi, S.K. Pradhan.** *Structural and mechanical characterization of diamond like carbon films grown by microwave plasma CVD.* India : ELSEVIER-Surface and Coating Technology, 2010. 2817-2821.
68. **Dalkeun Park, Young Hoon Kim, Joong Kee Lee.** *Synthesis of carbon nanotubes on metallic substrates by PECVD and thermal CVD.* Korea : Eco-Nano Research Center.
69. Intitute of Physics. [En línea] <http://www4.physik.uni-greifswald.de/majumdar-research.php>.
70. **E. Valderrama, M. Favre, H. Bhuyan, H.M. Ruiz, E. Wyndham, J. Valenzuela, H. Chuaqui.** *Sub-micron size carbon structures synthesized using plasma enhanced CVD, without external heating and no catalyzer action.* Santiago de Chile : ELSEVIER, 2010. 2940-2943.
71. **K. Navaneetha Pandiyaraj, V. Selvarajan, J. Heeg, F. Junge, A. Lampka, T. Barfels, M. Wienecke, Young Ha Rhee, Hyoung Woo Kim.** *Influence of bias voltage on diamond like carbon (DLC) film deposited on polyethylene terephthalate (PET) film surfaces using PECVD and its blood compatibility.* India, Alemania, República de Corea : ELSEVIER, 2010. 1085-1092.
72. **Stary, Vladimir.** *Monte Carlo simulation of electron interaction with a thin film.* Czech Republic : ELSEVIER, 2003. 326-331.
73. **Carlos Araya, Enzo Cruces, Ignacio Jaque, Luis Olivero, Nelson Rodríguez.** *Películas de diamante.* Universidad de Chile, IDEM : s.n., Septiembre 1999.
74. *Experimentación en Química* . Universidad de Oviedo : s.n., 2008.
75. **Norma Míngolo, María Ortiz.** Caracterización de recubrimientos y superficies por difracción de rayos X. [aut. libro] JICA CNEA. *Procesamiento de materiales por plasma.* Buenos Aires : s.n., Agosto de 2004.
76. **Charles Sanborn Barrett, T.B. Massalski.** *Strucutre of metals.* New York : McGraw-Hill, 1996.

77. **Cullity, B. D.** *Elements of X-Ray Diffraction*. London : Addison-Wesley, 1978.
78. **ParkAFM.** Nano Werk. [En línea] Abril de 2010.
http://www.nanowerk.com/nanobusiness/showroom/Park_Systems/downloads/Force_Modulation_Microscopy.pdf.
79. **Yu. A. Mankelevich, P.W. May.** *New insights into the mechanism of CVD diamond growth: Single crystal diamond in MW PECVD reactors*. Moscow : Diamons & Related Materials, ELSEVIER, 2008, Vol. 17. 1021-1028.
80. **Investigación, Vicerrectorado de.** Universidad de Sevilla. [En línea]
<http://investigacion.us.es/scisi/sgi/servicios/area-de-rayosx/equipamiento#BraggD8I>.

ANEXO 1: Protocolo de Experimentación

1. Instalación y conexión de la rejilla de aceleración
 - a. Instalar la rejilla en el interior de la cámara.
 - b. Conectar la rejilla al cable interno, verificando continuidad entre ésta y el cable que va a la fuente.

2. Montaje y acondicionamiento de muestra
 - a. Limpieza con solventes (alcohol isopropílico o acetona) y secado con nitrógeno.
 - b. Conexión de la muestra al voltaje *bias*. Se utiliza una lámina de acero inoxidable para hacer contacto entre la muestra y ese voltaje. Verificar que no haya continuidad entre la muestra y la cámara de reacción.

3. Generación de vacío
 - a. Si el sistema ya estaba en vacío por un proceso previo y se desea reiniciar el vacío o introducir una muestra nueva, se debe retirar la válvula inferior de la bomba turbomolecular hasta que quede ventilado el sistema, y luego volver a ajustarla.
 - b. Verificar que todo el sistema esté sellado (vaso de vidrio correctamente posicionado sobre el O’RING, todas las líneas de gas cerradas, todos los flujómetros con *set-point* cero, todos los pasamuros correctamente posicionados).
 - c. Antes de iniciar vacío, verificar que la válvula mariposa que conecta la bomba con la cámara de vacío este abierta.
 - d. Conectar la bomba de vacío.
 - e. Visualizar la *Velocidad Actual de Rotación* y encender la bomba.
 - f. Monitorear que la *Velocidad Actual de Rotación* esté siempre en ascenso, si transcurre por lo menos 30 segundos sin cambiar la velocidad en valores menores a 800 Hz, apagar la bomba de vacío y verificar cuál es la causa de la fuga.
 - g. Encender el controlador de presión MKS959 y verificar que la presión descende y que transcurridos 15 minutos, ésta es del orden de 4.0×10^{-3} mBar.

4. Calentamiento de muestra

- a. Encender el controlador OMROM sin la potencia AC al horno.
- b. Verificar que el sensado de temperatura sea correcto.
- c. Definir la temperatura del proceso de acuerdo a lo que se vaya a hacer (<500 °C).
- d. Configurar el *set-point* de temperatura en el controlador OMROM en paso de 50 °C hasta llegar a la temperatura de trabajo. Realizar un calentamiento lento para evitar choques térmicos, daños de la resistencia calefactora, cambios bruscos de presión de vacío, entre otros.
- e. Encender la potencia AC del horno (verificar que el voltaje en el primario del transformador que alimenta al horno no supere los 3V).
- f. Verificar que el sistema no presente estancamientos en la subida de temperaturas.
- g. Finalizado el proceso de crecimiento, para apagar el sistema se empieza por quitar la potencia AC del horno.

5. Suministros de gases

- a. Encender la fuente de alimentación de los flujómetros 15 minutos antes de utilizarlos.
- b. Verificar que los flujómetros que van a ser utilizados enciendan y visualicen el caudal actual (debe ser cero, sino es cero debe ajustarse).
- c. Verificar que el modo de operación de los flujómetros sea con señal interna de control (en el manual la posición de los *dip-switch 0-5V set-point, internal source, auto shutoff enabled*)
- d. Abrir la llave de las líneas de gas que van a ser utilizadas, verificar que esto genere un sobrepico en el caudal del flujómetro, pero que rápidamente vuelve a descender a cero o casi cero (siempre y cuando el *set-point* de caudal sea cero).
- e. Verificando que la presión de vacío de fondo sea la más baja, configurar el *set-point* de caudal para cada flujómetro (moviendo hacia la derecha el trimer inferior de *set-point* para amentar el caudal, hacia la izquierda para disminuirlo); de manera que se obtengan las relaciones de caudal deseadas para cada gas y la presión de trabajo deseada.

6. Suministro de voltaje *bias*

- a. Conexión de la fuente *bias* al cable que va a la rejilla.
- b. El potencial de la muestra debe ser el más óptimo, ya que es el encargado de acelerar los iones. Éste debe estar entre -188 y -240 (o más negativo si se utilizará una fuente de más voltaje).
- c. Conectar la fuente y encenderla sólo durante el proceso de recubrimiento y posteriormente apagarla.

7. Suministro de potencia MW

- a. La potencia puede variar del 90 al 100% de la potencia total del microondas.
- b. Si no hay refrigeración para el vaso de vidrio el tiempo por encendida del MW no debe superar el minuto (monitorear la temperatura del vaso y no permitir que supere los 180 °C)
- c. Si hay refrigeración para el vaso de vidrio, debe utilizarse y monitorear la temperatura en el vaso que no supere los 150 °C, de esto dependerá la duración del proceso.
- d. En caso de observar anomalías, como presencia de arcos en el interior de la cámara o sobrecalentamientos en el sistema apagar inmediatamente la potencia del MW.

8. Finalización del proceso

- a. Verificar MW apagadas.
- b. Apagar la fuente *bias*, oprimir el pulsador de descarga por 10 segundos y desconectarla.
- c. Poner caudal cero y cerrar las líneas de gas en todos los flujómetros.
- d. Apagar el horno de calentamiento.
- e. Apagarla bomba de vacío (esperar que la *velocidad actual de rotación* sea 0 Hz antes de presurizar la cámara de vacío con la válvula inferior).
- f. Antes de retirar la muestra (sin tocarla), verificar que la temperatura del horno sea menor a 50 °C.

ANEXO 2: Condiciones para el crecimiento de películas delgadas de carbón.

Tipo	Substrato	T °C	V _{Bias} V	P _{fondo} mBar	P _{Trabajo} mBar	Ar	H2	CH4	T _{deposición} min	Recubrimiento
						sccm				
R1	Silicio <100>	300	-145	4.6×10 ⁻³	2	20	0	2	30	Si
R2	Silicio <100>	300	-145	5.5×10 ⁻³	2.6	22	0	2	10	No
R3	Silicio <100>	350	-141	7.3×10 ⁻³	5.3	30	0	7.5	30	No
R4	Silicio <100>	500	-188	6.1×10 ⁻³	3.3	30	0	4	20	No
R5	Silicio <100>	500	-188	3.1×10 ⁻³	6.7×10 ⁻¹	15	0	2	20	No
R6	Silicio <100>	550	-188	2.6×10 ⁻³	3.8×10 ⁻²	5	0	8	32	No
R7	Silicio <100>	400	-240	2.6×10 ⁻³	3.5×10 ⁻²	8	0	4	40	Si
R8	Silicio <100>	300	-145	8.1×10 ⁻³	2.2	20	0	2	30	No
R9	Silicio <100>	300	-145	6.1×10 ⁻³	2.2	20	0	2	40	No
R10	Silicio <100>	300	-188	2.7×10 ⁻³	4.35×10 ⁻²	10	0	2	30	Si
R11	Silicio <100>	400	-240	3.0×10 ⁻³	3.5×10 ⁻²	10	0	3.5	40	Si
R12	Silicio <100>	400	-188	2.6×10 ⁻³	4.9×10 ⁻²	10	0	4	60	No
R13	Silicio <100>	300	-145	3.0×10 ⁻³	2.2	20	0	2	30	No
R14	Silicio <100>	300	-240	3.1×10 ⁻³	3.0×10 ⁻²	8	0	4	30	No
R15	Silicio <100>	300	-193	2.6×10 ⁻³	5.0×10 ⁻²	10	0	2	30	Si
R16	Silicio <100>	400	-240	3.3×10 ⁻³	5.0×10 ⁻²	10	0	2	60	Si
R17	Silicio <100>	300	-240	3.6×10 ⁻³	3.4×10 ⁻²	0	0	10	60	No
R18	Silicio <100>	300	-240	4.4×10 ⁻³	1.1×10 ⁻¹	10	0	2.5	60	No
R19	Vidrio	200	-188	4.6×10 ⁻³	1.1×10 ⁻¹	10	0	2	30	No
R20	Acero Inox.	350	-240	4.8×10 ⁻³	1.1×10 ⁻¹	10	0	2	40	Si
R21	Silicio <100>	300	-240	2.9×10 ⁻³	6.5×10 ⁻²	3.5	47	5	40	No
R22	Acero Inox.	400	-240	2.9×10 ⁻³	3.0×10 ⁻¹	5	47	9	30	No
R23	Acero Inox.	200	-190	2.7×10 ⁻³	6.1×10 ⁻²	0	47	5	30	No
R24	Silicio <100>	200	-240	3.4×10 ⁻³	4.2×10 ⁻¹	5	47	5	45	No
R25	Silicio <100>	200	-240	3.8×10 ⁻³	5.3×10 ⁻²	0	47	2.35	30	No
R26	Silicio <100>	200	0	3.4×10 ⁻³	1.0×10 ⁻²	0	47	2.34	37	No
R27	Silicio <100>	200	0	5.9×10 ⁻³	2.1×10 ⁻¹	10	0	2	30	Si
R28	Acero Inox.	200	0	5.9×10 ⁻³	2.1×10 ⁻¹	10	0	2	30	Si
R29	Acero Inox.	200	-240	3.4×10 ⁻³	1.4×10 ⁻¹	0	47	2	30	Si

					7.8×10^{-2}	5.7			30	Si
R30	Silicio <100> P	200	-240	3.4×10^{-3}	1.4×10^{-1}	0	47	2	30	No
					7.8×10^{-2}	5.7			30	No
R31	Silicio <100> P	25	-240	3.0×10^{-3}	3.2×10^{-2}	10	0	2	45	Si
R32	Silicio <100> P Acero Inox.	150	-240	3.5×10^{-3}	3.0×10^{-2}	10	0	2	60	No
R33	Silicio <100> P Acero Inox.	120	-240	3.3×10^{-3}	3.9×10^{-2}	10	5	2	60	No
R34	Silicio <100> P Acero Inox.	25	-240	3.6×10^{-3}	2.2×10^{-2}	10	0	2	45	Si
R35	Silicio <100> P Acero Inox.	25	-240	3.4×10^{-3}	2.2×10^{-2}	10	0	2	45	Si